

Jeferson Monteiro Rosa

Avaliação de fontes emissoras de  
Policlorodibenzo-*p*-dioxinas e Policlorodibenzofuranos  
através de amostras de solo coletadas  
no Estado do Rio de Janeiro

PPGVS/INCQS  
FIOCRUZ  
2006

**Avaliação de fontes emissoras de  
Policlorodibenzo-*p*-dioxinas e Policlorodibenzofuranos  
através de amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro**

Jeferson Monteiro Rosa

Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária  
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde  
Fundação Oswaldo Cruz

Orientadores: Dra. Ana Maria Cheble Bahia Braga  
Dr. Thomas Manfred Krauss

Rio de Janeiro

2006

**Avaliação de fontes emissoras de  
Policlorodibenzo-*p*-dioxinas e Policlorodibenzofuranos  
através de amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro**

Jeferson Monteiro Rosa

Dissertação submetida à Comissão Examinadora composta pelo corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz e por professores convidados de outras instituições, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre.

Aprovado:

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Thomas Manfred Krauss

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Aldo Pacheco Ferreira

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Annibal Duarte Pereira Netto

Orientador: \_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Ana Maria Cheble Bahia Braga

Orientador: \_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Thomas Manfred Krauss

Rio de Janeiro  
2006

Rosa, Jeferson Monteiro

Avaliação de fontes emissoras de Policlorodibenzo-*p*-dioxinas e Policlorodibenzofuranos através de amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro./ Jeferson Monteiro Rosa. Rio de Janeiro: INCQS / FIOCRUZ, 2006.

IX, 95 p., il., tab.

Dissertação em Vigilância Sanitária, Prog. Pós – Graduação em Vigilância Sanitária / INCQS, 2003. Orientadores: Dra. Ana Maria Cheble Bahia Braga e Dr. Thomas Manfred Krauss.

1. Dioxinas. 2. Furanos. 3. Fontes emissoras. 4. Solo. 5. Modelos de dispersão. 6. Convenção de Estocolmo

I. Avaliação de fontes emissoras de Policlorodibenzo-*p*-dioxinas e Policlorodibenzofuranos através de amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro.

Em memória de minha madrinha,  
Hadné Fátima Souza Caetano, que no dia 13 de  
dezembro de 2004 brutalmente saiu de nossas vidas.

Lamento profundamente que você não esteja  
assistindo daqui mais um passo dado na minha vida,  
passos esses que sempre acompanhou.

Saudades, muitas saudades da “Fofa”...

# ***Agradecimentos***

---

Primeiramente, agradeço à essência da criação de tudo e a origem da minha força para continuar nos momentos difíceis, Deus.

Agradeço à essência de minha criação, o apoio incondicional, a maravilhosa educação recebida e o amor de Selva Monteiro Rosa e José Newton Rosa, modelos de pais.

Agradeço à competente e exemplar orientação de Ana Maria Cheble Bahia Braga e Thomas Manfred Krauss, pelos gigantes e amigos que foram e são, e a experiência adquirida em constituir parte dessa equipe durante esses anos.

Agradeço a FEEMA por todas as informações fornecidas e a boa vontade de Paulina em ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao meu irmão, Glaucio Monteiro Rosa, pelo companheiro que foi em todos os anos de minha existência.

Agradeço a minha família, meus avós, minhas tias e tios, meus primos e primas, pela união familiar que contribuiu de forma espetacular para a minha educação.

Agradeço a Álissa Carvalho Lisboa, por tudo que fez para me ajudar e pela grande companheira e amiga que foi e continua sendo.

Agradeço a Thaiz Batista de Azevedo Rangel, pela amizade e pela companheira que foi neste trabalho, bem como pelas horas de descontração vividas.

Agradeço a Karen Friedrich por todo o incentivo e ajuda fornecida durante esses anos.

Agradeço a Tânia de Paula Galvão pela preocupação, atenção, incentivo e auxílio fornecido.

Agradeço aos amigos Michel, Marcio, David, Flavio, Sayuri, Luciana, Anderson (Simpson), Cristiane (Cabeça), Juliana e Márcia pela compreensão e por simplesmente terem sido meus amigos.

Agradeço a todos os amigos, companheiros de turma da pós-graduação, particularmente, Cristina, Anderson e Bira, e em memória, à Marília.

Agradeço as pessoas colaboradoras deste trabalho, como diretores de escolas, clubes e repartições, pela permissão concedida à coleta das amostras.

O estudo proposto visa à quantificação de policlorodibenzo-p-dioxinas e policlorodibenzofuranos em amostras de solo coletadas em áreas ao redor de fontes potencialmente emissoras desses poluentes localizadas no Estado do Rio de Janeiro. Ao contrário de diversos países do mundo, principalmente os desenvolvidos, no Brasil, um pequeno número de avaliações similares a esta foram realizadas, resultando na carência de conhecimento do nível de contaminação dos compartimentos ambientais do país. Medir tais níveis, bem como identificar suas fontes emissoras, contemplam obrigações prescritas na Convenção de Estocolmo, cuja entrada em vigor ocorreu internacionalmente em 2004. Este instrumento legal requer dos países participantes, como o Brasil, providências para a proteção dos seres vivos e do meio ambiente aos Poluentes Orgânicos Persistentes. As substâncias quantificadas neste estudo pertencem a este grupo de poluentes por apresentarem alta toxicidade e persistência nas matrizes ambientais e biológicas. O solo é utilizado para avaliação do impacto ao redor de potenciais fontes emissoras desses poluentes, devido sua alta tendência de retenção desses compostos, em material particulado. O estudo foi desenvolvido coletando-se 31 amostras de solo compostas ao redor de 10 fontes potenciais classificadas de acordo com manual para identificação e quantificação de emissões desses poluentes. A maioria dos pontos de coleta foram selecionados por estarem localizados nas áreas de maior deposição de particulado na periferia das unidades estudadas, de acordo com modelos de dispersão. A análise das amostras baseou-se no método 1613 da Agência de Proteção Ambiental Norte-americana e no decreto alemão para análise de lodo ativado. Os resultados encontrados foram baixos, sendo alguns valores na faixa de teor de fundo, como os determinados em áreas de recreação no país. Os perfis de distribuição dos homólogos apontam para uma influência de fontes difusas de origem térmica, não demonstrando somente impactos diretos das fontes estudadas no solo coletado. Contudo, o pequeno número de amostras e de unidades avaliadas, não permite conclusões definitivas da origem das contaminações, bem como do nível médio de contaminação do solo nessas áreas. Torna-se necessário à ampliação do estudo utilizando-se modelos de dispersão mais específicos para a seleção dos pontos de coleta, bem como, quantificar tais níveis diretamente nas emissões das fontes potenciais.

## ***Abstract***

---

The objective of the present study is the quantification of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofurans in soil samples collected around potential emission sources, located in the State of Rio de Janeiro. In Brazil, considerably fewer similar assessments have been made than in other countries, especially the developed ones, leading to lack of knowledge about the levels of environmental contamination in the country. Determination of these levels and identification of emission sources are obligations defined in the Stockholm Convention, which entered into force in early 2004. This global legally binding instrument requires from the participating countries, such as Brazil, several actions to protect every kind of life and the environment against the group of Persistent Organic Pollutants. Belonging to that group, the compounds studied in this work show high toxicity and persistence in the environment and biota. Due to the high trend of adsorption for these compounds, soil is often collected from the surroundings of potential emission sources and its PCDD/F amount used for evaluation of emission. This study was conducted by collecting 31 pooled soil samples in the vicinity of 10 potential emission sources, classified according to the standardized toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases. The majority of the selected sampling points were located in areas with higher particulate deposition around the potential sources, calculated using dispersion model of particulate matter. The samples were analyzed following the method 1613 of the United States Environmental Protection Agency and the German Decree for analysis of sewage sludge. Most of the results were low, with some in the range of background levels found normally at recreation areas in the country. The distribution patterns found in the collected soil samples indicate an influence by diffuse thermal sources and not only by the studied sources. However, the small number of samples and evaluated areas do not allow definitive conclusions about the origin of contamination and the mean levels at the studied areas. It is necessary to extend this study using dispersion models more specific for selection of sampling points, and, as well, to quantify emissions directly in the stack gases of potential sources.



## ***Lista de Siglas e Abreviaturas***

---

2,3,7,8-TCDD - 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina  
ADN – Ácido desoxirribonucleico  
AhR - Receptor aril hidrocarboneto ou receptor arila  
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental  
CG/EM – Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas  
CIL - Cambridge Isotopic Laboratories  
CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CV – Coeficiente de Variação  
EQT-I – Equivalentes Tóxicos Internacionais  
FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente  
FET-I - Fator internacional de equivalência de toxicidade  
FET-OMS – Fator internacional de equivalência de toxicidade da OMS  
FETs - Fatores de Equivalência de Toxicidade  
FIOCRUZ - Fundação Oswaldo Cruz  
FIRJAN - Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro  
FISQ - Fórum Intergovernamental de Segurança Química  
IARC - International Agency for Research on Cancer  
 $K_{ow}$  - Coeficiente de repartição etanol/água  
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
MMA – Ministério do Meio Ambiente  
NIP - National Implementation Plan  
OCDD - Octaclorodibenzo-*p*-dioxina  
OMS – Organização Mundial da Saúde  
OTAN - Organização do Tratado do Atlântico Norte  
PCDDs - Policlorodibenzo-*p*-dioxinas  
PCDFs – Policlorodibenzofuranos  
PIC – Prior Informed Consent  
PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente  
POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes  
TCDD - Tetraclorodibenzo-*p*-dioxinas

USEPA – United States Environmental Protection Agency

## ***Lista de Tabelas***

---

	Página
<u>Tabela 1</u> : Doses letais (via oral) da 2,3,7,8-TCDD para certas espécies de animais	8
<u>Tabela 2</u> : Íons monitorados no espectrômetro de massas	33
<u>Tabela 3</u> : Razões isotópicas teóricas para os PCDD/Fs	34
<u>Tabela 4</u> : Dados georeferenciados dos pontos de coleta das amostras	39
<u>Tabela 5</u> : Resultados obtidos da participação na 10 <sup>a</sup> rodada do estudo de intercalibração intencional	40
<u>Tabela 6</u> : Recuperação dos 2,3,7,8-congêneres	41
<u>Tabela 7</u> : Concentração de PCDD/Fs nas amostras coletadas	41
<u>Tabela 8</u> : Níveis de PCDD/Fs em áreas localizadas longe de fontes emissoras no Brasil	44
<u>Tabela 9</u> : Níveis de PCDD/Fs em solo ao redor de fontes potencialmente emissoras no Brasil	45
<u>Tabela 10</u> : Estudos dos níveis de PCDD/Fs em solo reportados em outros países	46

# Lista de Figuras

---

	Página
<u>Figura 1</u> : Fórmula estrutural genérica das PCDD/Fs	4
<u>Figura 2</u> : Comportamento cinético em função da temperatura no mecanismo da síntese <i>de novo</i>	15
<u>Figura 3</u> : Principais vetores de entrada das PCDD/Fs nos compartimentos ambientais	18
<u>Figura 4</u> : PCDD/Fs-cromatogramas de cinzas de incineração	32
<u>Figura 5</u> : Relação entre os níveis de PCDD/Fs encontrados nas amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro, 2004/2005.	43
<u>Figura 6</u> : Média e amplitudes dos resultados das amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro, 2004/2005, por área de coleta.	43
<u>Figura 7</u> : Perfil de distribuição das amostras M1 e CJ1	49
<u>Figura 8</u> : Ponto de coleta no pátio de escola pública	50

## ***Lista de Quadros***

---

	Página
<u>Quadro 1</u> : Caracterização de cada série de homólogos das PCDD/Fs	5
<u>Quadro 2</u> : Principais propriedades das PCDDs tetracloradas às octacloradas	6
<u>Quadro 3</u> : Fatores de equivalência de toxicidade para os 2,3,7,8-congêneres das PCDD/Fs	9
<u>Quadro 4</u> : Categorias e subcategorias de fontes contempladas no estudo	36
<u>Quadro 5</u> : Unidades potencialmente emissoras selecionadas, códigos das áreas de coleta e regiões de localização no Estado do Rio de Janeiro, e subcategorias que se enquadram no “ <i>Toolkit</i> ”	37
<u>Quadro 6</u> : Outras fontes de possível influência nas áreas de coleta de solo no Estado do Rio de Janeiro	38

	Página
Resumo	Vi
Abstract	Vii
Lista de Siglas e Abreviaturas	Viii
Lista de Tabelas	X
Lista de Figuras	Xi
Lista de Quadros	Xii
I. Introdução	1
II. Aspectos gerais das PCDD/Fs	4
II.1. Propriedades e características das PCDD/Fs	4
II.2. Toxicidade das PCDD/Fs	7
II.2.1. Estudos toxicológicos realizados em animais de experimentação	10
II.2.2. Toxicidade das PCDD/Fs em seres humanos	11
II.3. Principais fontes emissoras e mecanismos de formação das PCDD/Fs	13
II.4. Transporte e distribuição no meio ambiente	17
III. Acordo internacional sobre POPs	20
IV. Objetivos	23
IV.1. Objetivo geral	23
IV.2. Objetivos específicos	23

V.	Metodologia	24
	V.1. Seleção das principais atividades geradoras	24
	V.2. Seleção das áreas de coleta das amostras de solo	24
	V.3. Seleção dos pontos de coleta das amostras de solo	25
	V.4. Coleta das amostras de solo	25
	V.5. Análise das amostras de solo	26
	V.5.1. Materiais e Equipamentos	26
	V.5.2. Insumos	27
	V.5.3. Preparação das fases estacionarias para o “ <i>clean-up</i> ”	27
	V.5.3.1. Sílica gel com 5% de água	28
	V.5.3.2. Sílica gel com ácido sulfúrico	28
	V.5.3.3. Sílica gel com NaOH	28
	V.5.3.4. Florisil	28
	V.5.4. Lavagem e descontaminação do material	28
	V.5.5. Metodologia Analítica	29
	V.5.5.1. Beneficiamento do solo	29
	V.5.5.2. Extração	29
	V.5.5.3. “ <i>Clean-up</i> ”	29
	V.5.5.3.1. Coluna de multi-camada	29
	V.5.5.3.2. Coluna de permeação em gel	30
	V.5.5.3.3. Coluna de florisil	30
	V.5.5.4. Cromatografia à gás acoplada a espectrometria de massas	31

V.5.5.5. Avaliação estatística do método analítico	34
V.5.5.5.1. Avaliação da repetibilidade	34
V.5.5.5.2. Avaliação da reprodutibilidade	35
V.5.5.5.3. Avaliação da recuperação	35
VI. Resultados e Discussão	36
VI.1. Atividades potencialmente geradoras selecionadas	36
VI.2. Áreas de coleta selecionadas	37
VI.3. Pontos de coleta selecionados	38
VI.4. Avaliação estatística do método analítico	39
VI.4.1. Avaliação da repetibilidade	39
VI.4.2. Avaliação da reprodutibilidade	40
VI.4.3. Avaliação da recuperação	40
VI.5. Resultados da análise de amostras de solo	41
VI.6. Distribuição dos homólogos nas amostras coletadas	47
VI.7. Amostras coletadas em escolas públicas	49
VII. Conclusões e Recomendações	51
VIII. Referências bibliográficas	52
IX. Anexos	64



# I. INTRODUÇÃO

---

As policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) e policlorodibenzofuranos (PCDFs), conhecidas como dioxinas, são compostos organoclorados pertencentes à classe dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Os POPs possuem alta resistência à degradação físico-química e biológica, toxicidade e ecotoxicidade, bioacumulação e grande potencial de transporte à longa distância, podendo ser encontrados mesmo em locais remotos (AMAP, 2002). Atualmente, doze categorias de substâncias se enquadram neste grupo de poluentes, sendo as PCDD/Fs contaminantes gerados não intencionalmente por fontes antropogênicas, através de processos térmicos sob certas condições onde haja a presença de matéria orgânica e cloro.

Os estudos relacionados às PCDD/Fs aumentaram a partir de 1976, impulsionados pela ocorrência de um acidente em Seveso, na Itália, quando um reator que produzia clorofenóis liberou uma nuvem de substâncias químicas, dentre elas a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina ou 2,3,7,8-TCDD (Dioxina de Seveso). A morte de 50.000 animais e outras conseqüências graves afetaram e ainda afetam a população local (MOCARELLI, 2001).

Nas últimas duas décadas, a Organização Mundial da Saúde (OMS), Organização das Nações Unidas (ONU) e a comunidade científica internacional somam esforços no sentido de estabelecer medidas de controle, minimização e eliminação dos POPs nos compartimentos ambientais frente às suficientes evidências toxicológicas destas substâncias.

Com isso, em 2001, após longo processo de negociações entre diversos países sob a responsabilidade do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), foi disposta à assinatura a convenção que trata desses poluentes, na cidade de Estocolmo, Suécia. Conhecida como Convenção de Estocolmo ou Convenção dos POPs, seu principal objetivo é a proteção da população e do meio ambiente, através do controle do uso, produção e disposição dessas substâncias. Após sua entrada em vigor no início de 2004, os países signatários, como o Brasil, possuem a responsabilidade de planejar ações de implementação da convenção, como a construção do inventário de fontes emissoras

e o desenvolvimento de programas de monitoramento dos níveis de PCDD/Fs em matrizes ambientais e biológicas.

Algumas ocorrências de caráter econômico, social e diplomático ilustram o impacto das PCDD/Fs na Vigilância em Saúde. Essas substâncias são encontradas em nível de traços em diversos compartimentos ambientais e biológicos, e cerca de 95 % da exposição humana a esses compostos se dá através de alimentos gordurosos. Isto caracteriza a existência de fatores de risco à saúde humana, cujo controle é de competência das Vigilâncias Ambiental e Sanitária (ROZENFELD, 2000).

No Brasil, o início das discussões acerca das PCDD/Fs surgiu em 1998, no episódio da contaminação da polpa cítrica, gerando um prejuízo de milhões de reais. Após rastreamento realizado para identificar a origem do aumento repentino dos níveis destas substâncias em leite de vaca na Alemanha, detectou-se que provinham da cal (CaO) utilizada no processo de produção de “pellets” a partir de farelo de polpa cítrica, que é um componente da ração animal exportado pelo Brasil para a Europa. Para a retomada da exportação surge a primeira legislação brasileira relacionada a PCDD/Fs, de competência do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). A Instrução Normativa nº: 8 de 18 de maio de 1999, estabeleceu os limites destas substâncias em 500 pg EQT-l/kg em tais produtos (“pellets” de farelo de polpa cítrica e cal) e impôs o monitoramento contínuo destes contaminantes nessa matriz (BRASIL, 1999).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em 1999, adotou restrições a todos os produtos de origem belga, já que o governo deste país teria declarado que a ração de frango por eles utilizada havia sido contaminada com PCDD/Fs. Tal fato apontou para a necessidade do controle dos níveis dessas substâncias no país. Para dar início a este processo, foi proposto o monitoramento em leite pasteurizado no Brasil, por ser tratar de um bom indicador de contaminação ambiental por PCDD/Fs. Porém, devido a impedimentos técnicos e políticos, somente uma amostragem foi efetuada pela Vigilância Sanitária do Estado do Rio de Janeiro (VISA-RJ), realizando-se a coleta e análise de 52 amostras (KRAUSS et al., 2000).

No âmbito do meio ambiente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe na Resolução nº: 316 de 29 de outubro de 2002, procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico, incluindo valores

máximos para emissões de poluentes atmosféricos, como os POPs. Com relação às PCDD/Fs é estabelecido no Art. 38 que as análises devem ser realizadas de forma bienal e o limite máximo permitido é de 0,50 ng EQT-l/Nm<sup>3</sup>. Ressalta-se ainda que o órgão ambiental competente pode restringir os limites estabelecidos, dependendo das condições de localização e dos padrões de qualidade do ar da região (BRASIL, 2002).

Os casos citados demonstram a importância do monitoramento de tais substâncias químicas nas diferentes matrizes ambientais e biológicas. Os dados gerados são úteis no processo de intervenção e controle dos fatores de riscos à saúde da população.

Particularmente para os POPs, devido a sua baixa taxa de degradação físico-química e biológica, o monitoramento torna-se importante, visto que seu potencial de acúmulo em algumas matrizes pode gerar resultados que permitam uma avaliação mais consistente do impacto desses compostos no meio ambiente e conseqüentemente aos seres vivos. Altos níveis de contaminação e a evolução temporal dos mesmos orientam a elaboração e avaliação de estratégias de proteção da população a esses poluentes.

O estudo ora apresentado tem como principal objetivo a quantificação dos níveis de PCDD/Fs em amostras de solo, coletadas no entorno de fontes potencialmente emissoras desses poluentes localizadas no Estado do Rio de Janeiro. Com isso, visa contribuir para as ações de controle dos níveis em solo no país, bem como subsidiar a elaboração do inventário nacional de fontes emissoras dessas substâncias. É importante ressaltar a carência de dados deste tipo no Brasil, principalmente devido à complexidade analítica e a falta de laboratórios públicos.

Avaliar os níveis dessas substâncias em solo ao redor de potenciais fontes emissoras localizadas no Estado, pode também contribuir na rastreabilidade de contaminações em amostras de alimentos, subsidiando ações de Vigilância Sanitária.

Contudo, pretende-se atender e acompanhar as tendências mundiais relacionadas ao controle dos níveis de PCDD/Fs no meio ambiente, contemplando a Convenção de Estocolmo.

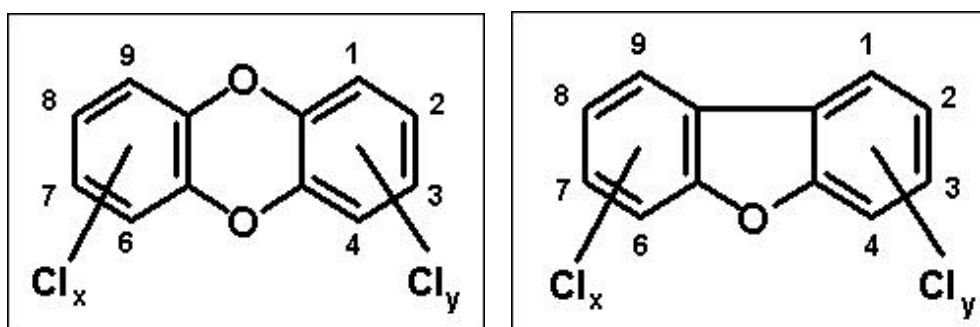
## II. ASPECTOS GERAIS DAS PCDD/FS

---

### II.1. Propriedades e características das PCDD/FS

As PCDD/FS são substâncias químicas da classe dos organoclorados aromáticos que apresentam semelhanças estruturais, características biológicas similares e mesmo mecanismo de ação tóxica. Em função do arranjo e do número de átomos de cloro, diversas moléculas podem ser formadas, totalizando 75 congêneres (similares) de PCDDs e 135 de PCDFs ( Figura 1).

Figura 1: Fórmula estrutural genérica das PCDD/FS



Os congêneres são divididos em oito grupos, conhecidos como homólogos, constituídos por moléculas com mesmo número de átomos de cloro, assim sendo isômeros (Quadro 1).

Quadro 1: Caracterização de cada série de homólogos das PCDD/Fs

<b>PCDDs</b>	<b>Nº moléculas</b>	<b>Siglas</b>	<b>PCDFs</b>	<b>Nº moléculas</b>	<b>Siglas</b>
Monocloro	2	MCDD	Monocloro	4	MCDF
Dicloro	10	DCDD	Dicloro	16	DCDF
Tricloro	14	TrCDD	Tricloro	28	TrCDF
Tetracloro	22	TCDD	Tetracloro	38	TCDF
Pentacloro	14	PeCDD	Pentacloro	28	PeCDF
Hexacloro	10	HxCDD	Hexacloro	16	HxCDF
Heptacloro	2	HpCDD	Heptacloro	4	HpCDF
Octacloro	1	OCDD	Octacloro	1	OCDF

Na sua forma pura e nas condições ambientais, as PCDD/Fs são sólidos brancos ou transparentes, com odor desconhecido e ponto de fusão relativamente alto. São compostos semi-voláteis, fracamente solúveis em solventes apolares e praticamente insolúveis em água. Com alto coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) (Quadro 2) são lipofílicas, conseqüentemente acumulam-se na gordura dos seres vivos (tecido adiposo). Possuem alta tendência de adsorver em matéria orgânica, justificada pelos valores elevados do coeficiente de distribuição carbono orgânico/água ( $K_{oc}$ ) (WHO, 1989; USEPA, 1998; ATSDR, 1998; BRAGA, 2003; PEREIRA, 2004).

**Quadro 2:** Principais propriedades das PCDDs tetracloradas às octacloradas

Propriedades	TCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD
Peso molecular (g)	322	356,4	390,9	425,3	459,8
Ponto de fusão (°C)	190-440	195-206	238 - 286	265	330-332
Solubilidade em água (mg/L à 25 °C)	$7,9 \times 10^{-6}$ – $6,3 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-4}$ *	$4,42 \times 10^{-6}$ *	$2,4 \times 10^{-6}$ – $1,9 \times 10^{-3}$ *	$2,27 \times 10^{-9}$ – $7,4 \times 10^{-8}$
Pressão de vapor (mmHg)	$7,4 \times 10^{-10}$ – $4,0 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-11}$	$5,6 \times 10^{-12}$ – $7,4 \times 10^{-8}$	$8,25 \times 10^{-13}$ – $1,68 \times 10^{-12}$
Log K <sub>ow</sub>	6,6 – 8,7	8,64 – 9,48	9,19 – 10,4	9,69 – 11,38	8,78 – 13,37

\*propriedades medidas 20°C Fonte: ATSDR, 1998.

Para 2,3,7,8-TCDD, que é o mais amplamente estudado de todos os congêneres pelo alto potencial tóxico, o ponto de fusão está entre 305-306 °C, a solubilidade em água entre  $7,9 \times 10^{-6}$  e  $3,2 \times 10^{-4}$  mg/l à 25 °C, a pressão de vapor entre  $7,4 \times 10^{-10}$  e  $3,4 \times 10^{-5}$  mmHg e o log K<sub>ow</sub> entre 6,80 e 7,58 (MARPLE et al., 1986; DOUCETTE et al., 1988; RORDORF, 1989). A variação dos valores das propriedades citadas anteriormente ocorre em função das características da técnica utilizada para sua medição. Em outros solventes, como acetona, benzeno, clorofórmio, clorobenzeno e o-diclorobenzeno, apresenta solubilidade variando de 0,09 a 1,8 g/L (WHO, 1989).

Para os 2,3,7,8-PCDFs, a solubilidade em água varia de acordo com a técnica utilizada de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  mg/l à 22,7 °C, a pressão de vapor de  $10^{-8}$  à  $10^{-12}$  mmHg à 25°C e o log K<sub>ow</sub> na faixa de 6,53 à 8,78 (IARC, 1997).

Os PCDD/Fs são termodinamicamente estáveis devido à estabilidade do anel aromático e ao impedimento estereoquímico causado pelos átomos de cloro. Em geral, são inertes ao ataque de ácidos e bases, e não sofrem oxidação ou redução nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão). Todavia, experimentos detectaram a completa degradação alcalina à quente da OCDD. Particularmente para a 2,3,7,8-TCDD, a estabilidade química pode ser afetada por reações de substituição e fotoquímicas de decloração e de decomposição à 750 °C. Na parte mais alta da atmosfera processos naturais típicos de destruição das PCDD/Fs

ocorrem através do mecanismo de decloração mediado por raios ultravioleta (WHO, 1989; RAPPE, 1993).

A degradação aeróbica das moléculas de PCDD/Fs moderadamente cloradas, em princípio, é possível, porém é altamente limitada para a pequena quantidade dos substratos potenciais utilizados nos sistemas de laboratórios e no meio ambiente. Apesar de limitada, há evidência que a decloração dessas substâncias através de microorganismos anaeróbicos ocorra, no mínimo, em alguns sedimentos, porém conclui-se que ainda há pouco conhecimento sobre este mecanismo. Pesquisas comprovam a capacidade da degradação das PCDD/Fs por um tipo de fungo (“White-rot-fungi”). A possibilidade da utilização desse organismo na remediação de locais contaminados está sendo investigada. Apesar de tais evidências, PCDD/Fs são consideradas pouco biodegradáveis (WITTICH, 1998).

## **II.2. Toxicidade das PCDD/Fs**

Na avaliação da toxicidade das PCDD/Fs, apenas 17 congêneres apresentam comportamento toxicológico por possuírem os átomos de cloro nas posições 2,3,7 e 8, sendo a 2,3,7,8-TCDD a mais tóxica. Esta disposição (dos átomos de cloro) permite que 7 congêneres das PCDDs e 10 dos PCDFs realizem a ligação com o receptor aril hidrocarboneto ou receptor arila (AhR), promovendo o mecanismo toxicodinâmico.

A 2,3,7,8-TCDD esta entre as substâncias mais tóxicas já sintetizadas pelo homem, apresentando uma alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, dificultando o estabelecimento de um nível mínimo de exposição seguro. As doses letais para 50% de uma população de cobaias ( $DL_{50}$ ) para a 2,3,7,8 – TCDD pode variar, atingindo valores muito baixos (Tabela 1), comparáveis às doses de diversas toxinas e às vezes maiores que aquelas de substâncias de alta toxicidade, como a toxina diftérica, aflatoxina B1, nicotina e cigarro (0,3, 10, 1000 e 10000  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , respectivamente) (BIRNBAUM, 1994; BRAGA, 2003).

**Tabela 1:** Doses letais (via oral) da 2,3,7,8-TCDD para certas espécies de animais

<b>Espécies</b>	<b>DL<sub>50</sub> *</b>
Cobaia	0,60 – 2,50
Camundongo	100 - >3000
Coelho	115 – 275
Hamster	1150 - 5051

\*em µg/Kg de peso corporal/dia

Fontes: BIRNBAUM, 1994; ATSDR, 1998.

Para a 2,3,7,8-TCDD e também para alguns outros congêneres, a maioria dos efeitos adversos à saúde foi identificada em experimentos com animais. Toxicidade aguda e crônica nos sistemas endócrino, imunológico e reprodutivo foi identificada, além de impactos no desenvolvimento, teratogenicidade, carcinogenicidade e outros efeitos como toxicidade hepática, perda de peso, diabetes e cloracne. Em diversos estudos de exposição ocupacional e em acidentes industriais com produtos contaminados com PCDD/Fs foram encontradas possíveis relações de causa-efeito para esses xenobióticos. No entanto, ainda não se atingiu a consistência epidemiológica necessária que confirme a promoção dos efeitos encontrados nos estudos em animais aos seres humanos. Estudos mais recentes vêm aperfeiçoando suas contribuições para a epidemiologia, bem como à avaliação de risco das PCDD/Fs na saúde dos seres humanos. Isso ocorre devido à melhoria nas determinações dos níveis de exposição de cada indivíduo, através da quantificação da concentração de tais substâncias em tecido adiposo, soro e sangue (BIRNBAUM, 1994; IARC, 1997; ATSDR, 1998; PAUSTENBACH, 2002; COLE et al., 2003).

O efeito tóxico das PCDD/Fs inicia-se através da interação com uma proteína intracelular específica, o receptor arila. Entretanto, apesar de tal interação ser necessária, pode não ser suficiente para garantir o desencadeamento de diversos efeitos, que ocorrem, pois este receptor age como um potencializador de transcrição, interagindo com um grande número de outras proteínas reguladoras. Assim, essas substâncias mimetizam a ação hormonal, iniciando uma cadeia de eventos que dependem do ambiente de cada célula e tecido (BIRNBAUM, 1994).

Devido à complexidade das misturas dos congêneres de PCDD/Fs e para se atingir um valor que represente uma toxicidade global nas matrizes ambientais e biológicas, bem como em produtos contaminados, a Organização do Tratado do



Atlântico Norte (OTAN) e a OMS estimaram, em conjunto com a comunidade científica, fatores de equivalência de toxicidade (FETs), denominados FET-I (fator internacional de equivalência de toxicidade) e FET-OMS (fator internacional de equivalência de toxicidade da OMS), respectivamente (Quadro 3).

Os FETs são em geral obtidos através de estudos *in vitro* envolvendo indução enzimática e ligação ao receptor AhR. Porém alguns dados foram gerados para respostas agudas, como a indução enzimática, atrofia do timo e letalidade. Estes fatores são calculados a partir da toxicidade relativa de cada congêneres à da 2,3,7,8-TCDD, a qual foi atribuído o fator 1 por ser a mais tóxica. Esta metodologia é atualmente a forma mais prática de prever a toxicidade de misturas complexas de PCDD/Fs. É realizada através do somatório dos produtos de cada fator pelas concentrações obtidas para cada um dos 17 compostos tóxicos (BIRNBAUM, 1994).

**Quadro 3:** Fatores de equivalência de toxicidade para os 2,3,7,8-congêneres das PCDD/Fs

Congêneres	FET-I (OTAN)	FET-OMS
	1988	1997
2,3,7,8 – TCDD	1	1
1,2,3,7,8 – PeCDD	0,5	1
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001
2,3,7,8 – TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8 – PeCDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8 – PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8 – HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 – HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 – HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8 – HpCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 – HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001

Fonte: ATSDR, 1998.

Como vantagem, alguns valores de FETs segundo OMS são, em geral, mais restritivos que os da OTAN, sendo estes os recomendados pela agência de proteção do meio ambiente americana (*United States Environmental Protection Agency - USEPA*). Todavia, os fatores da OMS abrangem outras classes de substâncias presentes nas misturas de PCDD/Fs, como as bifenilas policloradas (ATSDR, 1998).

### **II.2.1. Estudos toxicológicos realizados em animais de experimentação**

Um aspecto importante dos efeitos das PCDD/Fs em animais é que afetam muitos órgãos e variam consideravelmente em função tipo de célula, tecido, idade, sexo, espécies e a duração da exposição. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas, revelando os mecanismos moleculares de ações em cada célula alvo que resultam em diversos efeitos agudos e crônicos reprodutivos, sistemáticos, teratogênicos, neurológicos, carcinogênicos e mutagênicos, dentre outros (ATSDR, 1998).

Os experimentos relativos à toxicidade das PCDD/Fs na reprodução e no desenvolvimento têm demonstrado diversos efeitos adversos em animais, tanto machos como fêmeas, englobando a maioria dos “*endpoints*” reprodutivos, ou seja, desfechos tóxicos no sistema reprodutivo. Efeitos como, diminuição da fertilidade, incapacidade de manter a gestação em todo o seu período, redução do tamanho da ninhada, disfunção dos ovários, diminuições nas massas dos testículos e anomalias morfológicas nos mesmos foram observados (KOCIBA et al., 1976; BARSOTTI et al., 1979; ALLEN et al., 1979; Li et al., 1995 a,b).

No desenvolvimento, uma enorme variedade de efeitos foi observada em várias classes de vertebrados de diversas espécies, abrangendo as quatro formas deste tipo de toxicidade: viabilidade reduzida, alterações estruturais e funcionais, e retardo no crescimento. A 2,3,7,8-TCDD apresentou toxicidade no desenvolvimento em todas as espécies examinadas, induzindo à diversos efeitos no sistema imunológico e reprodutivo em desenvolvimento, anomalias estruturais, elevada mortalidade pré-natal, alterações funcionais no aprendizado e no comportamento sexual (PETERSON et al., 1993; BIRNBAUM, 1994; GRAY et al., 1995; THEOBALD et al., 1997; FAQI et al., 1998; HURST et al., 2000; OHSAKO et al., 2001).

Existem evidências consideráveis que a 2,3,7,8-TCDD não promova danos diretos no ácido desoxirribonucléico (ADN), sendo proposto mecanismos de ação genotóxica indireta pela indução de estresse oxidativo ou através da alteração do potencial nocivo ao ADN de alguns compostos endógenos, incluindo estrogênios (GREEN et al., 1977; LIM et al., 1987; RANDERATH et al., 1989; ATSDR, 1998)

Em animais, diversos estudos comprovaram o potencial carcinogênico da 2,3,7,8-TCDD, causando tumores em diversas espécies de ambos os sexos e em vários órgãos, muitas vezes em baixas doses. Tumores de fígado, pulmão, na cavidade nasal e na tireóide, dentre outros, foram observados (BIRNBAUM, 1994). Em hamsters, espécie considerada mais resistente aos efeitos tóxicos agudos da 2,3,7,8-TCDD, também foi observada a ocorrência de câncer (VAN MILLER et al., 1977; KOCIBA et al., 1978; RAO et al., 1988; HUFF et al., 1991; JOHNSON et al., 1992; IARC 1997). Assim, com base na evidência de carcinogenicidade para a 2,3,7,8-TCDD, a agência internacional de pesquisa em câncer (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) e USEPA classificam-na como comprovadamente carcinogênica para animais (IARC, 1997; ATSDR, 1998; USEPA, 1998).

Outros efeitos comuns já foram identificados em várias espécies animais, como imunotoxicidade, letalidade aguda, hepatotoxicidade, perdas de peso, atrofia do timo, descoloramento, afinamento e erupções na pele, queda de cabelo, e alterações hematológicas (ATSDR, 1998).

### **II.2.2. Toxicidade das PCDD/Fs em seres humanos**

As principais avaliações epidemiológicas foram realizadas em cenários ocupacionais, residenciais, bem como após acidentes. Estes estudos fornecem evidências limitadas devido a diversos fatores como, o longo intervalo entre a exposição e a realização de exames, a dificuldade em mensurar a exposição, tamanho das amostras, seleção inadequada de controles, co-exposição a outras substâncias e curtos períodos de latência (principalmente para a avaliação de câncer). Apesar disto, riscos consideráveis das PCDD/Fs promoverem certos efeitos maléficos aos seres humanos foram identificados (ATSDR, 1998).

A cloracne que ocorre em diversas espécies expostas dermicamente ou sistemicamente, incluindo o homem, é o principal efeito agudo atribuído à exposição. Consiste em uma forma severa de acne que envolve mudanças hiperplásicas e hiperqueratóticas na pele, bem como alteração da pigmentação, sendo um indicador de alta exposição dos seres humanos. Em doses relativamente altas, frequentemente surge após o aparecimento de outros efeitos, como atrofia do timo e perda de peso (BIRNBAUM, 1994).

Diversos autores investigaram a possível relação da exposição à 2,3,7,8-TCDD e a toxicidade reprodutiva em humanos. Estudos realizados com veteranos do Vietnã constataram uma significativa associação entre o aumento dos níveis de

2,3,7,8-TCDD em soro e a diminuição do tamanho dos testículos (HENRIKSEN, 1996; BIRNBAUM, 1994; ATSDR, 1998). Correlações entre os teores de 2,3,7,8-TCDD em soro e hormônios reprodutivos foram encontradas em estudos realizados em trabalhadores de indústrias de 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-T) e em pulverizadores deste herbicida, o qual possui contaminação por PCDD/Fs (EGELAND, 1994; BIRNBAUM, 1994; JOHNSON, 2001). Em Seveso, pesquisas apontaram para alterações nas taxas sexuais de indivíduos nascidos de pessoas que viveram na região na época do acidente, os quais apresentavam concentrações altas 2,3,7,8-TCDD no sangue (DEN HOND, 2002). Diversos outros estudos encontraram desvios significativos no grau de feminilização dos filhos de trabalhadores expostos a compostos clorofenólicos, utilizados como preservantes de madeira (BASHAROVA, 1996; MOCARELLI, 1996, 2000; JAMES, 1997; RYAN, 2002).

O potencial das PCDD/Fs de induzir efeitos no desenvolvimento foi observado em diversas populações, como residentes expostos durante pulverização de 2,4,5-T, em acidentes ou em estudos envolvendo trabalhadores que atuaram na fabricação ou na aplicação de herbicidas fenólicos ou/e clorofenólicos. As quatro formas de manifestações de toxicidade no desenvolvimento foram observadas em diversos graus após exposição a compostos similares às PCDD/Fs. Diversos estudos foram desenvolvidos, destacando-se os realizados em Seveso, no Vietnã e na região de Missouri, nos Estados Unidos. Nesta, indícios de efeitos adversos no desenvolvimento surgiram após um programa de pulverização de 2,4,5-T. Todavia, a sub-notificação dos eventos, a carência de históricos de exposição e de malformações congênitas, quantidade limitada de dados e outros vieses, limitam as conclusões destes estudos (HANIFY, 1981; STOCKBAUER, 1988; WOLFE, 1995; ATSDR, 1998; MICHALEK, 1998).

Avaliações dos danos genéticos provocados pelas PCDD/Fs em seres humanos, demonstram relações entre a exposição a estas substâncias e a genotoxicidade. Um aumento significativamente estatístico de aberrações cromossômicas e de outros tipos de aberrações celulares do tecido de fetos abortados em Seveso foram observados (TENCHINI, 1983). Porém, em estudos posteriores, este comportamento não foi encontrado em indivíduos expostos também em Seveso que estavam sendo tratados da cloracne (REGGIANI, 1980). Outras avaliações, como as realizadas com os veteranos do Vietnã, identificaram associações entre efeitos genéticos adversos e a exposição à PCDD/Fs, porém, em

geral, os dados de genotoxicidade dessas substâncias em seres humanos são inconsistentes e inconclusivos (ATSDR, 1998).

A grande preocupação envolvendo a exposição humana a PCDD/Fs e compostos correlatos tem sido o câncer. Estudos de coorte de grande extensão que avaliaram os riscos de morte por câncer em trabalhadores da indústria química de compostos clorofenólicos e pulverizadores destes tipos de herbicidas, demonstraram aumento na incidência de todos os tipos de cânceres nos indivíduos estudados (ZOBER, 1990; FINGERHUT, 1991; KOGEVINAS, 1993, 1997; OTT, 1996; HOOVELD, 1998). Destaque especial à avaliação realizada em 21.863 trabalhadores da indústria de herbicidas fenólicos de 12 países (quase a totalidade dos indivíduos envolvidos com essas atividades no mundo), que mostrou um significativo aumento da incidência de todos os tipos de câncer nesses indivíduos (KOGEVINAS, 1997). Estudos realizados com veteranos do Vietnam para avaliar o risco de câncer por exposição ao agente laranja demonstraram que devido às limitações, tais como a confirmação da exposição, tornaram-se inadequados para a avaliação do risco carcinogênico gerado pelas PCDD/Fs (ATSDR, 1998). Apesar das incertezas apresentadas na interpretação dos resultados, há evidências que associam a exposição a essas substâncias ao aumento da mortalidade por câncer. Cabe ressaltar que a USEPA considera somente a 2,3,7,8-TCDD provavelmente carcinogênica em humanos, enquanto segundo avaliação da IARC esta substância é comprovadamente carcinogênica (IARC,1997; ATSDR, 1998;USEPA, 1998; COLE, 2003).

### **II.3. Principais fontes emissoras e mecanismos de formação das PCDD/Fs**

Evidências da geração natural de PCDD/Fs foram encontradas em diversos locais do mundo como na Austrália, Hong Kong, Estados Unidos, Finlândia e China. Porém os mecanismos de formação ainda não estão bem elucidados. Alguns processos, como a combustão natural ocorrida em eras passadas, podem ter contribuído para a existência de níveis na faixa de ng/g em sedimentos, encontrados em regiões profundas (HASHIMOTO, 1995; GADOMSKI, 2002).

No entanto, as atividades humanas são as maiores responsáveis pelas emissões desses poluentes e por esse motivo são consideradas substâncias antropogênicas. São produzidas não intencionalmente através de processos térmicos ou químicos, como poluentes ou contaminantes, através da combustão incompleta ou outras reações químicas entre carbono orgânico e cloro.

Nos processos térmicos, considerados os mais importantes, as PCDD/Fs são geradas basicamente através de dois mecanismos: a síntese *de novo* e reações via radical arila, oriundos de oxidação aromática incompleta ou ciclização de fragmentos de hidrocarbonetos (UNEP, 2003). Basicamente, quatro parâmetros controlam o processo térmico de formação, são eles: temperatura, quantidade de carbono orgânico, cloro e metais catalisadores, como o cobre.

A formação das PCDD/Fs nestes processos ocorre em nível de traços na fase gasosa, através de reações homogêneas (de 500 a 800 °C) ou em superfícies sólidas, como as cinzas, através de reações heterogêneas (de 200 a 400 °C). O tempo de residência nas faixas de temperatura indicadas é da ordem de alguns segundos em ambas as reações (STANMORE, 2004).

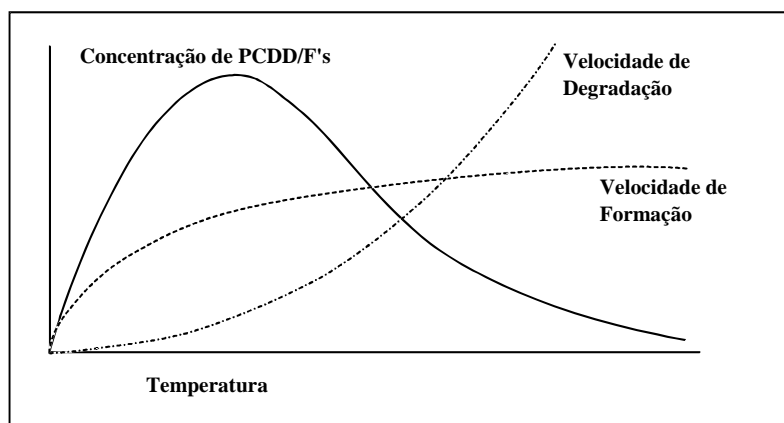
Quatro mecanismos para a formação das PCDD/Fs nas reações homogêneas foram descritos e em geral ocorrem via diferentes precursores, são eles: ciclização de bifenilas policloradas e/ou de policlorodifeniléteres (PCDEs), cloração de dibenzofuranos e decloração de OCDF. Nesta fase, a destruição pode ocorrer por pirólise e decloração ou oxidação catalítica (CHOUDRY et al., 1983; WEBER et al., 1999; STANMORE, 2004).

As reações heterogêneas predominam na formação dessas substâncias nos processos térmicos e acontecem também através de percussores, como compostos clorofenólicos e benzênicos, e principalmente, pelo mecanismo da síntese *de novo*. A geração de PCDD/Fs nestes processos é bastante influenciada pela concentração de particulado, que por sua vez depende do grau de limpeza do gás de exaustão (STANMORE, 2004).

O mecanismo da síntese *de novo* é definido como a reação de decomposição de uma matriz carbônica residual nas cinzas ou fuligem e ocorre quando cloro inorgânico ou compostos organoclorados reagem com carbono orgânico. As etapas deste mecanismo de geração das PCDD/Fs são a produção catalítica em superfície metálica de  $\text{Cl}_2$  através de  $\text{HCl}$  e  $\text{O}_2$ , seguida da cloração dos anéis aromáticos por reações de substituição do  $\text{Cl}_2$  e finalmente a formação de estruturas de anéis duplos, também por reações catalíticas metálicas. A quantidade líquida gerada é resultado da diferença entre o total formado e o destruído. Em certa faixa de temperatura atinge-se o intervalo de temperatura que favorece a formação dessas substâncias por esse mecanismo, quando a energia de ativação das reações de destruição são maiores que as de formação das PCDD/Fs (Figura 2). Em geral, a temperatura de máxima geração pela síntese *de novo* encontra-se em torno de 300

e 350° C (LAVALIN INC., 1987; HAGENMAIER et al., 1987; HALASZ, 1996; SHIN et al., 1999; STANMORE, 2004).

Figura 2: Comportamento cinético em função da temperatura no mecanismo da síntese *de novo*



Fonte: HAGENMAIER et al., 1987.

As fontes de PCDD/Fs podem ser classificadas em três tipos: estacionárias (processos térmicos e químicos industriais), difusas (queima de combustíveis e incêndios) e secundárias ou reservatórios (biocompostagem e lodo ativado) (HUTZINGER et al., 1993). Dentre as fontes industriais destacam-se:

- Incineração de resíduos
- Produção de metais ferrosos e não-ferrosos
- Geração de energia
- Produção de produtos minerais
- Produção de produtos químicos e bens de consumo

Apenas na última categoria há formação dessas substâncias por processos químicos e as demais fontes as geram pelos processos térmicos.

As unidades de incineração de resíduos são as mais bem estudadas e destacam-se as atividades de incineração de resíduos sólidos municipais, perigosos e hospitalares, na qual grande parte das emissões vai para a atmosfera. A incineração de resíduos perigosos ganha relevância devido à natureza da carga incinerada, que inclui solventes, hidrocarbonetos voláteis, pesticidas e outros

compostos organohalogenados, que agem como percussores nas reações de formação das PCDD/Fs. Variações da composição da carga, da tecnologia utilizada e outras variáveis influenciarão na quantidade gerada. Sistemas com baixa tecnologia de combustão e sem controle de poluição do ar (APC) favorecem a formação das PCDD/Fs (UNEP, 2003).

Os processos de produção de metais ferrosos e não-ferrosos envolvem altas cargas de material e de energia, onde matérias-primas secundárias e recicladas são constantemente utilizadas. A intensa utilização desses materiais promove um potencial considerável de formação de PCDD/Fs para o ar, particularmente quando são utilizados materiais de menor qualidade e nos processos que também utilizam cloração, como a produção eletrolítica de magnésio. PCDD/Fs e seus percussores podem estar presentes nesses materiais e entrar no processo ou serem formados através do mecanismo de síntese *de novo* ou combustão incompleta. A formação ocorre durante o resfriamento do gás de exaustão, quando a temperatura necessária é atingida, conforme mostrado na figura 2, favorecida pela ação de catalisadores metálicos. Deve ser introduzido oxigênio suficiente de forma a evitar a combustão incompleta, sem comprometer o processo metalúrgico. Esse e outros fatores influenciarão na formação dessas substâncias nos processos de produção de metais ferrosos e não-ferrosos (UNEP, 2003).

Na geração de energia e calor que utiliza combustíveis fósseis, biogás e biomassa, as PCDD/Fs podem ser geradas e adsorvidas às cinzas, sendo liberadas, principalmente para o ar. Sua geração através da queima de combustíveis fósseis merece atenção especial, pois esses são os mais utilizados em todo mundo (cerca de 90 % de toda a energia gerada), principalmente o carvão, óleos pesados, e em menor escala, óleos leves e gás natural nas termoelétricas e gasolina, diesel e GLP nos veículos motorizados. Como nos outros processos térmicos citados, a formação das PCDD/Fs é favorecida após o processo de combustão quando há o resfriamento do gás de exaustão. Os “*flairs*” das refinarias, também podem ser enquadrados nesta categoria e apresentam considerável potencial de emissão devido à quantidade e variedade de composição da carga queimada (UNEP, 2003).

Os processos de produção de cimento, cal, tijolo e vidro, são os principais na categoria de produção de produtos minerais. Materiais brutos e combustíveis que contêm cloro podem potencialmente gerar PCDD/Fs em várias etapas dos processos. A formação pode ocorrer durante a fase de resfriamento dos gases, nos



pré-aquecedores ou na zona de aquecimento e o tipo de tecnologia utilizada interferirá na quantidade de PCDD/Fs emitida (UNEP, 2003).

Outras fontes térmicas de PCDD/Fs já foram identificadas e algumas delas possuem grande potencial de emissão. Os processos de combustão não-controlada, como as queimadas em florestas ou, em geral, de matéria orgânica sem a utilização de qualquer equipamento, ocorrem em condições pobres de combustão, favorecendo a geração dessas substâncias. Dependendo da amplitude do território do país, condições climáticas, hábitos de queima de resíduos domésticos e outros fatores, essas atividades podem influenciar consideravelmente na emissão total. Além disso, outras atividades podem também gerar PCDD/Fs, dependendo da carga orgânica e cloro presente nos materiais queimados (cremação, defumação e o fumo) (UNEP, 2003).

Nos processos de produção de bens de consumo, destaca-se a geração de PCDD/Fs por processos químicos, como nas indústrias de papel, petróleo, tecido, couro, cloro e substâncias organocloradas. Associada à geração química, processos térmicos utilizados em tais indústrias para obtenção de energia e calor, podem aumentar as emissões. Nessa categoria de fontes ocorrem por diversas vias, afetando a ar, água, solo e os próprios produtos. Diversas etapas dos processos das indústrias citadas foram identificadas como geradoras das PCDD/Fs, apesar de em pequenas quantidades, como os processos de branqueamento e deslignificação do papel, craqueamento catalítico em refinarias e acabamento de tecidos. É importante ressaltar que as matérias primas utilizadas em tais indústrias eventualmente contêm uma carga de PCDD/Fs, oriunda da aplicação de pesticidas, que será somada à que é gerada (UNEP, 2003).

#### **II.4. Transporte e distribuição no meio ambiente**

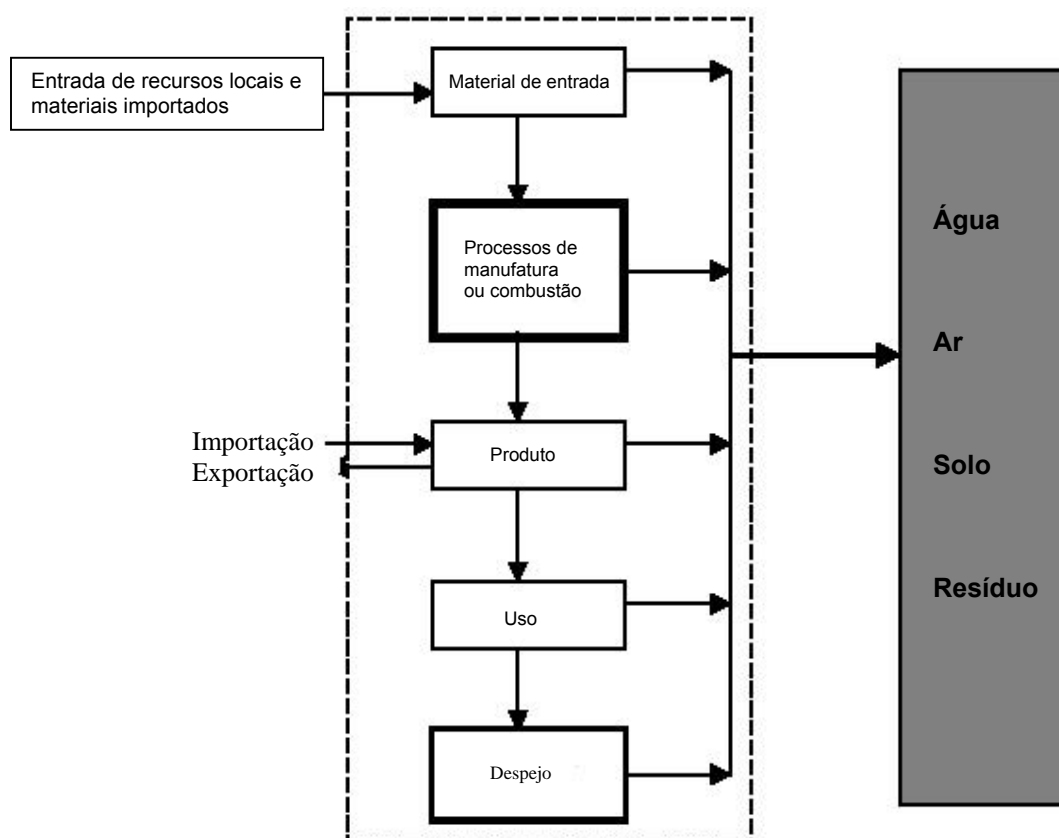
A entrada das PCDD/Fs no meio ambiente ocorre basicamente através de cinco vetores. Essas substâncias atingem o meio ambiente através das liberações ocorridas diretamente da matéria-prima e do produto final, de sua utilização, dos processos de manufaturamento e combustão, e do despejo de resíduos (Figura 3).

As emissões atmosféricas geradas, principalmente nos processos térmicos são responsáveis por grande parte da entrada das PCDD/Fs no meio ambiente. Contudo, além de lançamentos diretos na água e solo, essas matrizes também podem ser contaminadas através da deposição das partículas do ar. O transporte a partir do solo pode ocorrer através dos ventos e de processos erosivos. A entrada

desses poluentes nessas matrizes ambientais gera o transporte para biota com sucessivos acúmulos ao longo da cadeia trófica (USEPA, 1998).

No meio ambiente, as PCDD/Fs tendem a adsorver preferencialmente no material particulado, associando-se a cinzas, fuligem, solo ou outra superfície rica em matéria orgânica. No ar e na água podem ser encontradas no vapor ou dissolvidas em menores quantidades, em função de diversos parâmetros, como a quantidade de material particulado, temperatura e outros fatores ambientais. (FIEDLER, 1996; IARC, 1997; ASTDR, 1998; LITARRU, 2005).

**Figura 3:** Principais vetores de entrada das PCDD/Fs nos compartimentos ambientais



Fonte: UNEP, 2003, adaptado

Ao serem lançadas ao ar, através da deposição atmosférica seca ou úmida, atingem o solo e, devido à forte interação com as partículas e baixa solubilidade em água, a migração vertical e horizontal é muito pequena (WHO, 1989; KITUNEN et al., 1990; FIEDLER, 1996). A associação destes fatores com a baixa resistência à degradação química e biológica pode promover o acúmulo das PCDD/Fs na região

superficial do solo, fazendo deste seu destino final. Assim, o solo se torna foco de estudos que visam à identificar fontes geradoras através de seu monitoramento. No entanto, alguns mecanismos de transporte do solo para o ar e água superficial e subterrânea foram identificados, porém a movimentação de material sólido tem sido identificada como a forma mais importante de transporte das PCDD/Fs do solo para as outras matrizes do meio ambiente (WHO, 1989).

Todavia, as emissões de PCDD/Fs podem causar impactos locais ou de longo alcance dependendo das características da fonte (ex: altura da chaminé e distribuição dos congêneres), da partição das moléculas entre a fase gasosa e sólida e sua distribuição no particulado, tamanho das partículas, condições meteorológicas e configuração geográfica dos locais. Dependendo do tipo de fonte, predomina-se um mecanismo de formação típico, o qual fornecerá uma distribuição característica dos congêneres. Em função disto, do tamanho das partículas e de outras variáveis, como a temperatura, será estabelecido a partição das PCDD/Fs formadas entre a fase gasosa e sólida e sua distribuição no material particulado, que pode não ser uniforme. Estudos que utilizam modelos de dispersão mostram que uma caracterização incorreta desta distribuição pode levar a erros significativos no cálculo da fração que é depositada em curtas e longas distâncias, já que a deposição atmosférica do particulado varia com o tamanho das partículas (LOHMAN et al., 2001).

O transporte de longo alcance permite que estas substâncias atinjam regiões remotas, como o Ártico, e ocorre fluvialmente ou atmosféricamente pelo efeito conhecido como “gafanhoto”. Este efeito pode levar algumas décadas e ocorre em diversas etapas de deposições em regiões frias e volatilizações nas mais quentes. Assim, as regiões polares formam “armadilhas” para esses compostos, resultando em um maior acúmulo que nas regiões quentes (CRA, 2001; AMAP, 2002).

O maior agravante está no fato da persistência e lipofilicidade, permitirem a bioacumulação nos seres vivos, proporcionando a magnificação das cargas corporais de PCDD/Fs ao longo dos níveis tróficos da cadeia alimentar. Assim, além de poderem atingir longas distâncias por seu transporte no meio ambiente, atravessam fronteiras através dos alimentos gordurosos, atingindo qualquer ser vivo.

### **III. ACORDO INTERNACIONAL SOBRE POPS**

---

Em 1995, o Conselho de Administração do PNUMA solicitou ao Fórum Intergovernamental de Segurança Química (FISQ) a tarefa de desenvolver recomendações para uma ação internacional relacionada aos POPs. Definiu-se inicialmente como POPs, também conhecidos como “*the dirty dozen*”, 9 substâncias utilizadas como agrotóxicos (aldrin, clordano, DDT [diclorodifeniltricloroetano], dieldrin, endrin, hexaclorobenzeno, heptacloro, mirex, toxafeno), as bifenilas policloradas (produto comercial utilizado como óleos de transformadores e capacitores) e as policlorodibenzo-*p*-dioxinas e policlorodibenzofuranos. Em 1996, o FISQ concluiu que as informações disponíveis eram suficientes para demonstrar a necessidade de ação internacional frente às evidências toxicológicas a todo o ecossistema e à persistência. A orientação de elaboração de um instrumento legal que apontasse para a redução das emissões desses poluentes no meio ambiente foi incluída. Em 1997, um comitê negociador internacional (*Intergovernmental Negotiating Committee - INC*) foi criado pelo setor de Substâncias Químicas do PNUMA para preparar tal instrumento e instituir um grupo de especialistas que desenvolvessem critérios e procedimentos para a identificação de outros compostos que pudessem entrar na lista dos POPs, além de outras ações imediatas dirigidas a esses poluentes (UNEP, 2001).

Diversos encontros foram realizados para a elaboração da convenção, iniciando-se por Montreal, Canadá, em 1998, Nairobi, Kenia e Genebra, Suíça, em 1999 e em 2000, em Bonn, Alemanha e Johannesburg, África do Sul, quando as negociações foram concluídas com sucesso. Em 2001, a convenção foi disponibilizada às assinaturas em uma conferência diplomática que aconteceu nos dias 22 e 23 de Maio, em Estocolmo, na Suécia, razão de seu nome (UNEP, 2001).

A convenção foi assinada por 159 países naquela ocasião, inclusive o Brasil, e tem como principal objetivo proteger a saúde humana e o meio ambiente dos POPs, através da redução da carga total das emissões de PCDD/Fs, dando continuidade na minimização, e quando possível, completa eliminação. É importante ressaltar que, com isso, a Convenção de Estocolmo contribui para o Princípio 15 da Declaração do Rio para o Meio Ambiente e Desenvolvimento (Princípio da Precaução) e para Agenda 21, acompanhando as tendências de outras convenções

internacionais, como a Convenção de PIC (*Prior Informed Consent*) ou de Rotterdan. Esta convenção (PIC) tem como principal objetivo promover o intercâmbio de informações entre os países exportadores e importadores de produtos químicos perigosos, através do prévio consentimento dos riscos que tais substâncias podem oferecer aos seres humanos e ao meio ambiente nas transações comerciais.

Com a 50ª ratificação, realizada pela França, em maio de 2004, a Convenção de Estocolmo entrou em vigor e a partir de então, os países signatários tornam-se Partes e devem em dois anos apresentar um plano de implementação nacional (*National Implementation Plan - NIP*), conforme art. 7. (UNEP, 2001).

O Brasil ratificou-a em maio do mesmo ano e deverá apresentar o NIP em setembro de 2006, que requer para os POPs gerados não-intencionalmente, presentes no anexo C, principalmente, a construção de um inventário estimativo de fontes emissoras de PCDD/Fs e ações projetadas para a substituição de materiais, produtos e processos, utilizando a melhor técnica disponível (*Best Available Technology - BAT*). A metodologia utilizada para a elaboração deste inventário deve ser consistente, buscando avaliar as emissões através do tempo e entre países, de forma padronizada. Para isso, o PNUMA desenvolveu um protocolo de identificação e quantificação de fontes emissoras desses poluentes (*Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*) ou simplesmente, “*Toolkit*” (UNEP, 2001).

Através do Ministério do Meio Ambiente (MMA), o Brasil encontra-se inteiramente engajado desde o início do processo de discussão da Convenção de Estocolmo e recentemente participou da primeira Conferência das Partes, no Uruguai, em maio de 2005. Devido a extensão e complexidade geográfica das fontes de POPs no país, o MMA organizou seminários financiados pelo órgão fomentador das Nações Unidas (*Global Environment Facility - GEF*), no sentido de auxiliar a elaboração do NIP. Em agosto de 2005, foi realizado o encontro dos agrotóxicos POPs e em fevereiro deste ano o de PCDD/Fs, e bifenilas policloradas, que contaram com o apoio de especialistas da área, além de membros de entidades colaboradoras. O principal objetivo foi avaliar as exigências presentes na Convenção, para contribuir ao MMA na elaboração do NIP que deve ser apresentado na 2ª Conferência das Partes. Diversas propostas foram apresentadas pelos grupos de trabalho, os quais foram divididos em três focos principais, quais sejam: inventário de fontes emissoras, capacitação e infra-estrutura, e medidas para redução e eliminação da exposição humana. Dentre as propostas, estão a

necessidade de haver uma coordenação central para a elaboração deste inventário, possibilitando o início de sua elaboração, bem como a disponibilização de técnicos e treinamento para a execução desse levantamento e a criação de laboratórios de referência com capacitação de profissionais na área, nos âmbitos do MAPA, MMA e Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ)/Ministério da Saúde.

## **IV. OBJETIVOS**

---

### **IV.1. Objetivo geral**

Quantificar os níveis de PCDD/Fs em amostras de solo coletadas no entorno de fontes emissoras potenciais localizadas no Estado do Rio de Janeiro.

### **IV.2. Objetivos específicos**

- Implementar e padronizar o método para determinação de PCDD/Fs em solo;
- Identificar e localizar fontes industriais potencialmente geradoras de PCDD/Fs no Estado do Rio de Janeiro, de acordo com o “*Toolkit*”;
- Comparar e avaliar os níveis de PCDD/Fs encontrados nas amostras de solo entre as diferentes atividades industriais e os níveis descritos na literatura;
- Comparar as diferentes distribuições dos homólogos de PCDD/Fs obtidas nas amostras de solo coletadas entre si e com as de outros estudos da literatura;
- Subsidiar a construção do inventário nacional e realizar medições em matrizes ambientais, contempladas na Convenção de Estocolmo.

## V. METODOLOGIA

---

A metodologia contemplada no estudo consta de cinco etapas. Inicialmente, selecionaram-se as principais atividades industriais potencialmente geradoras de PCDD/Fs no Estado, cujas emissões poderiam atingir o solo. Em seguida, identificaram-se as áreas de coleta das amostras, selecionando-se as unidades industriais enquadradas nas atividades escolhidas na etapa anterior. Posteriormente, os pontos de coleta das amostras foram definidos e então, coletou-as e realizou-se a análise para determinação dos níveis de PCDD/Fs. Com essas etapas, buscou-se analisar amostras de solo com maior potencial de contaminação, por estarem localizadas ao redor das principais fontes com possibilidade de emissão dessas substâncias no Estado do Rio de Janeiro.

### **V. 1. Seleção das principais atividades geradoras**

A seleção das atividades potencialmente geradoras de PCDD/Fs foi realizada através da identificação das principais categorias e subcategorias industriais de fontes emissoras existentes no Estado, descartando-se as fontes que não possuem potencial de emissão atmosférica. As informações necessárias para esta seleção foram obtidas através do “*Toolkit*”, que exhibe categorias e subcategorias de fontes emissoras de PCDD/Fs identificadas em estudos desenvolvidos no mundo. Neste manual, cada subcategoria de fonte é relacionada a fatores de emissão, que variam em função das tecnologias utilizadas e dos compartimentos impactados.

### **V. 2. Seleção das áreas de coleta das amostras de solo**

Diante das subcategorias relacionadas realizou-se a seleção das áreas de coleta, inicialmente identificando-se as unidades industriais que as contemplavam. Este processo obteve suporte na análise do catálogo industrial de 1997 da Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro (FIRJAN). A triagem e seleção final das unidades ou regiões industriais foram realizadas a partir do produto da busca no catálogo da FIRJAN com os registros da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA). Estes registros apresentaram dados de



campo e de modelos de dispersão, que mostraram as indústrias com alto nível de emissão de poluentes e de particulado. Assim, foram selecionadas para o estudo as regiões localizadas nas áreas de atividade industrial intensa com elevada emissão de particulado.

Com o objetivo de abranger outros tipos de fontes emissoras de PCDD/Fs, algumas outras subcategorias não incluídas nesta etapa anterior, por não estarem nos registros da FIRJAN e/ou da FEEMA, foram inseridas. Em geral, estas são unidades de menor atividade térmica e foram selecionadas em função do conhecimento prévio do tempo de existência da atividade e da facilidade de acesso ao local.

### **V. 3. Seleção dos pontos de coleta das amostras de solo**

Após a seleção das áreas ou regiões, os pontos de coleta foram indicados pela FEEMA, por serem teoricamente os de maior impacto de deposição de particulado. Nestes locais, estão ou serão futuramente instaladas estações de monitoramento da poluição do ar. Estes dados foram gerados por um modelo de dispersão atmosférica alimentado com dados meteorológicos processados.

Para as fontes de menor atividade térmica os pontos de coleta foram selecionados de forma aleatória de acordo com as condições dos locais. Utilizou-se um atlas eólico que apresenta as frequências relativas às direções do vento durante 15 anos, para se avaliar o sentido de dispersão preferencial da pluma (AMARANTE, 2002).

### **V. 4. Coleta das amostras de solo**

Cada ponto de coleta foi constituído por amostragem composta, realizada de acordo com as condições encontradas nos locais. O solo foi coletado com uma pá metálica na camada superficial, com profundidade de aproximadamente 2 cm em terrenos sem vegetação e aparentemente planos, para minimizar os efeitos de arraste e/ou lixiviação (USEPA,1992).

## **V. 5. Análise das amostras de solo**

### **V.5.1. Materiais e Equipamentos**

Foram utilizadas as vidrarias de borosilicato calibradas, previamente limpas e descontaminadas, listadas a seguir:

- Bastões de vidro
- Beckers de 50, 100, 250 e 500 ml
- Balões de vidro de 100, 250 e 500 ml
- Colunas de vidro de 45, 15 e 10 cm de comprimento (2, 1,5 e 0,5 cm de diâmetro, respectivamente)
- Erlenmeyers de 250 ml
- Extrator Soxhlet
- Frascos de 2 e 5 ml
- Funis para líquidos e sólidos
- Pipeta Pasteur
- Pérolas de vidro
- Pipetas
- Seringa de 50 e 100 µl (Hamilton)

Outros materiais:

- Cartuchos de celulose de 12,3 cm de comprimento e 41 mm de diâmetro interno (Whatman)
- Espátulas
- Pêras
- Picetes
- Peneiras de mesh 9, 14, 20 e 48 (Bertel)
- Mantas de aquecimento para balões de 500 ml (Fisatom)
- Rotavapor com bomba de teflon e válvula controladora de pressão (Büchi)
- Evaporador de nitrogênio

### **V.5.2. Insumos**

- Acetato de etila RP (Merck)
- Acetona PA (Merck)
- Acetona RP (Merck)
- Ácido sulfúrico PA (Merck)
- Água ultra-pura (MiliQ)
- BioBeads SX-3 (BioRad)
- Detergente neutro (Extran)
- Diclorometano RP (Merck)
- Florisil (100 –200 mesh) (Merck)
- Hexano RP (Merck)
- Hidróxido de Sódio PA (Merck)
- Isoctano RP (Merck)
- Nitrogênio UP (White Martins)
- Sulfato de sódio anidro (Merck)
- Sílica Gel 60 (70 –130 mesh) (Merck)
- Tolueno RP (Merck)
- Padrão interno em isoctano contendo os 17 2,3,7,8-congêneres de PCDD/Fs marcados com carbono treze ( $^{13}\text{C}_{12}$ ) (Cambridge Isotope Laboratories - CIL)
- Padrão de recuperação, 1,2,3,4-TCDD marcado ( $^{13}\text{C}_6$ ) (CIL)
- Padrão de calibração, 5 misturas dos 17 2,3,7,8-congêneres nativos de diferentes concentrações fortificados com padrão interno (CIL)

### **V.5.3. Preparação das fases estacionárias para o “clean-up”**

O material cromatográfico deve estar livre de contaminação orgânica e a sua atividade pré-definida. Para este fim, todas as fases estacionárias, exceto a da coluna de permeação em gel (BioBeads), sofreram um tratamento por aquecimento em mufla, à temperatura de 600 °C por, pelo menos, 10 horas. O material tratado permaneceu em resfriamento até 100 °C na própria mufla e, depois, transferido para um dessecador. O ajuste da atividade e modificação química de cada material utilizado encontra-se descrito a seguir.

#### **V.5.3.1. Silica gel com 5% de água**

95 g de sílica gel tratada foram pesadas num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturados com 5 g de água ultra-pura. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso para entrar em equilíbrio.

#### **V.5.3.2. Silica gel com ácido sulfurico**

100 g de sílica gel tratada foram pesadas num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturadas à 46 g (25 ml) de ácido sulfúrico PA. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso para entrar em equilíbrio.

#### **V.5.3.3. Silica gel com NaOH**

100 g de sílica gel tratada foram pesadas num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturadas com 30 ml de uma solução 1M de NaOH PA. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso para entrar em equilíbrio.

#### **V.5.3.4. Florisil**

97 g de florisil tratado foram pesados num frasco de 500 ml com tampa de rosca e misturados com 3 g de água ultra-pura. Após o fechamento do frasco, a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por 24 horas para entrar em equilíbrio. A validade deste material é de um mês.

#### **V.5.4. Lavagem e descontaminação do material**

Antes da lavagem, a vidraria usada foi descontaminada com acetona PA. Em seguida, lavou-se com uma solução 15% v/v do detergente (Extran) em água. Posteriormente, colocou-se o material imerso nesta solução por 24 horas e após este intervalo, lavou-o com o auxílio de escovas e esponjas. Na próxima etapa, rinsou-se o material com água de torneira e deionizada, deixando-o secar a temperatura ambiente. Finalmente, rinsou com acetona e hexano RP.

### **V.5.5. Metodologia analítica**

O tratamento e análise das amostras basearam-se no método alemão para análise de lodo ativado e no método 1613 da Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos (BMU, 1997; USEPA, 1994).

#### **V.5.5.1. Beneficiamento do solo**

A secagem das amostras de solo foi realizada por dois dias ao ar ambiente. Em seguida as amostras foram trituradas, peneiradas e homogeneizadas. A fração < de 1,19 mm (14 mesh) foi usada para análise.

#### **V.5.5.2. Extração**

As amostras foram extraídas por cerca de 24 horas, com no mínimo 3 ciclos/h, em extrator soxhlet, utilizando-se tolueno RP (300 ml). Cerca de 100 g de solo foram pesadas no cartucho de celulose. Após adicionar uma camada de aproximadamente 1 cm de sulfato de sódio anidro, o cartucho com a amostra foi colocado no aparelho de soxhlet e iniciou-se a extração. Após as 24 horas, fortificou-se o extrato com o padrão interno marcado com  $^{13}\text{C}_{12}$ , evaporou-se o solvente no rotavapor até a secura e resuspendeu-se com hexano RP.

#### **V.5.5.3. "Clean-up"**

##### **V.5.5.3.1. Coluna de multi-camada**

O tratamento de limpeza iniciou-se por uma coluna de multi-camada. A coluna de 45 cm de comprimento foi preenchida de baixo para cima conforme descrito a seguir:

- Lã de vidro
- 1cm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro
- 2g de sílica gel com 5% de água ultra-pura
- 10g de sílica gel com 30% p/p de solução 1 M de NaOH PA
- 2g de sílica gel com 5% de água ultra-pura
- 20g de sílica gel com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  PA, 56:44 (p/p)
- 2g de sílica gel com 5% de água ultra-pura

- ~ 1cm de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro

O ácido sulfúrico e hidróxido de sódio servem para destruição de substâncias interferentes co-extraídas da matriz. Após o condicionamento da coluna com 30 ml de hexano RP e a introdução da amostra, os compostos de interesse foram eluídos com 250 ml de hexano RP. Após a eluição, o eluato foi evaporado e resuspendido com uma mistura 1:1 (v/v) de hexano RP e acetato de etila RP.

#### **V.5.5.3.2. Coluna de permeação em gel**

Nesta etapa utilizou-se a técnica cromatográfica por exclusão, através da permeação em gel (BioBeads), sendo a fase estacionária um polímero em suspensão em hexano/acetato de etila RP. Esta coluna visa à separação de óleos e/ou lipídeos das amostras. A amostra foi inserida em uma coluna de 45 cm de comprimento com o gel previamente acondicionado e eluída com a mistura 1:1 (v/v) de hexano RP e acetato de etila RP. A primeira fração (0 - 90 ml) que contém a gordura foi descartada e a segunda fração (90 - 210 ml) coletada, evaporada e resuspendida em hexano RP.

#### **V.5.5.3.3. Coluna de Florisil**

A última coluna do “*cleanup*”, composta da fase estacionária de florisil, serve para a retenção de outros compostos organoclorados (p.ex: bifenilas policloradas) que podem interferir na determinação cromatográfica. É importante que a solução oriunda da coluna de BioBeads não contenha resíduos de acetato de etila, visto que qualquer alteração na polaridade da fase móvel pode comprometer a separação requerida. Desta forma, a solução foi transferida para um frasco de 5ml, evaporada até a secar com nitrogênio UP e resuspendida com hexano RP. A coluna foi preenchida com 6 g de florisil e acondicionada com cerca de 20 ml de hexano RP. Após a introdução da amostra, a primeira fração foi eluída com 50 ml de hexano RP e descartada. A segunda fração contendo as PCDD/Fs foi eluída com 60 ml de tolueno RP. O eluato dessa fração foi evaporado até a secar e resuspendido em 20 µl de isoctano ou da solução do padrão de recuperação.

#### **V.5.5.4. Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas**

A análise das amostras foi executada com um cromatógrafo a gás (Agilent 6890N Series) acoplado ao detector seletivo de massas (Agilent 5973).

Os parâmetros do cromatógrafo são listados a seguir:

- Injetor → modo: sem divisão de fluxo (“*splitless*”), temperatura: 290 °C; volume injetado 2 µl;
- Coluna → DB5-MS (J&W) com 30m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 µm, modo: vazão constante, vazão da coluna: 1,3 ml/min, gás de arraste: hélio ultra-puro;
- Programa de temperatura do forno → 120 °C, 15 °C/min até 220 °C, 1,5 °C/min até 240 °C, 240 °C por 2 min, 3° C/min até 310 °C, 310 °C por 6,7 min.

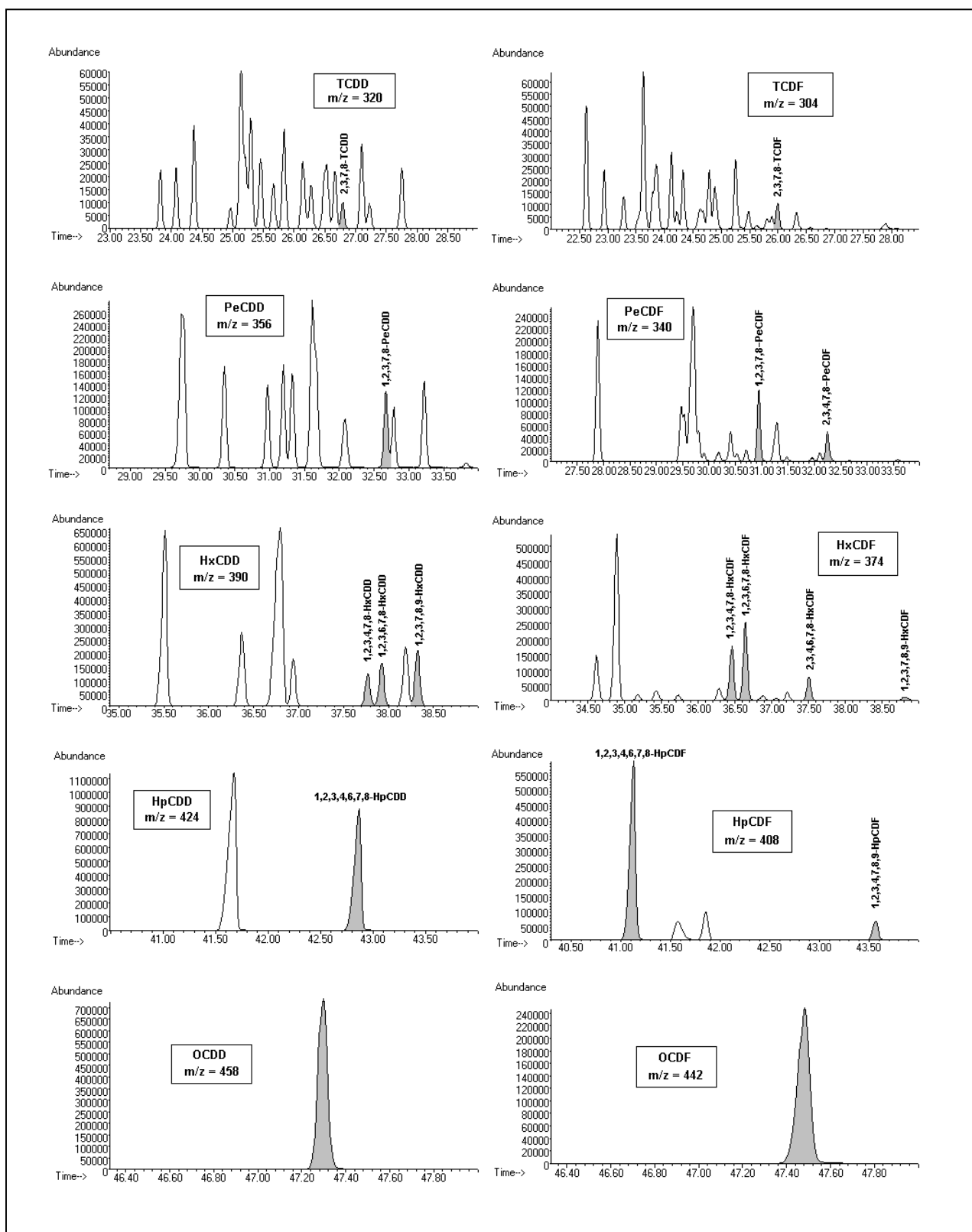
Os parâmetros do espectrômetro de massas são listados a seguir:

- Temperatura da linha de transferência: 300 °C, temperatura da fonte de íons: 230 °C, temperatura do quadrupolo: 150 °C;
- Ionização: impacto de elétrons, energia do feixe de elétrons: 70 eV;
- Modo de detecção: varredura de íons múltiplos (as janelas e os íons são mostrados na tabela 2).

As janelas foram determinadas através da injeção de uma amostra de referência (cinzas de um incinerador) contendo todos congêneres (Figura 4).

Os íons monitorados representam os picos moleculares os quais são os mais abundantes devido a baixa fragmentação das moléculas de PCDD/Fs. Foram monitorados os picos (M)<sup>+</sup> e (M+2)<sup>+</sup> para os TCDD/Fs e os picos (M+2)<sup>+</sup> e (M+4)<sup>+</sup> para os outros homólogos, por serem os de maior abundância relativa.

Figura 4: PCDD/Fs-cromatogramas de cinzas de incineração





**Tabela 2:** Íons monitorados no espectrômetro de massas

<b>Janela</b>	<b>Íon (Massa)</b>	<b>Observação</b>
Tetra	303,9; 305,9; 315,9; 317,9 319,9; 321,9; 325,9; 327,9 331,9; 333,9 375,9	TCDF nativo TCDF padrão interno TCDD nativo Padrão de recuperação TCDD padrão interno Possível interferência de PBDEs
Tetra/Penta	303,9; 305,9; 319,9; 321,9; 339,9; 341,9; 355,9; 357,9; 409,8	TCDF nativo TCDD nativo PeCDF nativo PeCDD nativo Possível interferência de PBDEs
Penta	339,9; 341,9; 351,9; 353,9; 355,9; 357,9; 367,9; 369,9; 409,8	PeCDF nativo PeCDF padrão interno PeCDD nativo PeCDD padrão interno Possível interferência de PBDEs
Hexa	373,8; 375,9; 385,9; 387,9; 389,8; 391,8; 401,9; 403,9; 445,8	HxCDF nativo HxCDF padrão interno HxCDD nativo HxCDD padrão interno Possível interferência de PBDEs
Hepta	407,8; 409,8; 419,8; 421,8; 423,8; 425,8; 435,8; 437,8; 479,7	HpCDF nativo HpCDF padrão interno HpCDD nativo HpCDD padrão interno Possível interferência de PBDEs
Octa	441,8; 443,8; 453,8; 455,8 457,8; 459,8 469,8; 471,8; 513,7	OCDF nativo OCDF padrão interno OCDD nativo OCDD padrão interno Possível interferência de PBDEs

Nas amostras de solo, a identificação de cada congêneres foi realizada primeiramente através do tempo de retenção anteriormente determinado com a

amostra de referência. Posteriormente, esta identificação foi confirmada pela comparação das razões isotópicas das áreas dos picos moleculares monitorados com as razões teóricas, admitindo-se uma diferença de, no máximo, 15% maior ou menor (Tabela 3).

**Tabela 3:** Razões isotópicas teóricas para as PCDD/Fs

<b>Homólogo</b>	<b>Razão teórica</b>
TCDD/Fs	0,78
PeCDD/Fs	1,55
HxCDD/Fs	1,24
HpCDD/Fs	1,05
OCCD/F	0,89

A quantificação das amostras foi realizada comparando-se as áreas dos PCDD/Fs nativos com as áreas dos padrões internos. Os fatores relativos de resposta para os 2,3,7,8-congêneres foram determinados anteriormente através de injeção de PCDD/Fs nativos de diferentes concentrações conhecidas e fortificados com os padrões internos. Os fatores para todos os 2,3,7,8-congêneres encontraram-se em torno de 1.

#### **V.5.5.5. Avaliação estatística do método analítico**

Para avaliar estaticamente a metodologia analítica utilizada, realizou-se os testes de repetibilidade, reprodutibilidade e de recuperação.

##### **V.5.5.5.1. Avaliação da repetibilidade**

A repetibilidade foi avaliada repetindo-se a análise de duas amostras selecionadas aleatoriamente. Para a interpretação dos resultados utilizou-se o critério da diretiva alemã para análise de PCDD/Fs em alimentos, onde uma boa repetibilidade requer um coeficiente de variação (CV) menor que 15% (EC, 2002).

#### **V.5.5.5.2. Avaliação da reprodutibilidade**

A reprodutibilidade do método foi avaliada através de dois programas interlaboratoriais. No primeiro, compararam-se os resultados obtidos a partir da análise de duas amostras adequadamente estocadas de lodo ativado (A e B) com os resultados das análises das mesmas amostras fornecidos por um programa interlaboratorial realizado em 1999, que envolveu vários laboratórios do mundo. Este estudo foi organizado pela Sociedade de Garantia de Qualidade Analítica e Validação de Métodos em conjunto com o Ministério de Meio Ambiente do Estado de Baden-Württemberg/Alemanha. No segundo, a reprodutibilidade foi avaliada através da participação efetiva na 10ª rodada do estudo de intercalibração internacional, onde se analisou três amostras de cinzas de incineradores. Este foi fornecido em 2005, pela Universidade de Orebro/Suécia (Workgroup International Intercalibration Studies – IICS) sob a coordenação do Prof. Dr. Bert Van Bavel.

Nestes estudos, os resultados foram avaliados através do índice Z de todos os 2,3,7,8-congêneres e do valor em EQT-I (no total 18 valores por amostra). O índice representa o quociente da diferença entre o valor obtido e a média corrigida (teste de Grubbs) pelo desvio padrão. O critério de aceitação foi um índice Z menor que |2| para 80% dos valores em questão (LINDIG, 1999).

#### **V.5.5.5.3. Avaliação da recuperação**

A recuperação foi determinada através da razão da área de cada 2,3,7,8-congêneres do padrão interno ( $^{13}\text{C}_{12}$ ) e do padrão de recuperação. O padrão de recuperação foi o 1,2,3,4-TCDD ( $^{13}\text{C}_6$ ), adicionado antes da injeção. A razão que representa 100% foi determinada através da injeção da mistura dos padrões internos e do padrão de recuperação usando as mesmas quantidades que são adicionadas a uma amostra real. Devido a pouca quantidade do padrão de recuperação disponível, este foi adicionado aleatoriamente a uma amostra de uma seqüência de tratamento de amostras.

## VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram contempladas no estudo as áreas ao redor das principais fontes potencialmente emissoras de PCDD/Fs do Estado do Rio de Janeiro. Um total de 31 amostras coletadas em diversas regiões durante o ano de 2004 e 2005 foram analisadas posteriormente no Laboratório de POPs do Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH) da Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP) e no Laboratório de Análise de Resíduos de Agrotóxicos do Instituto Nacional de Controle de Qualidade (INCQS), ambas unidades FIOCRUZ.

### VI.1. Atividades potencialmente geradoras selecionadas

As categorias e subcategorias de fontes emissoras de PCDD/Fs (segundo o “*Toolkit*”) contempladas no estudo, com exceção da categoria “Diversas”, se enquadram nas principais contribuintes da carga total dos inventários estimados já realizados em outros países do mundo (Quadro 4).

Quadro 4: Categorias e subcategorias de fontes contempladas no estudo.

Nº	Categoria	Nº	Subcategorias
1	Incineração de Resíduos	1.1	Incineração de Resíduos Perigosos
2	Produção de Metal Ferroso e Não-ferroso	2.1	Fundições e Produção de Ferro e Aço
3	Aquecimento e Geração de Energia	3.1	Unidades de Geração de Energia por Combustíveis Fósseis
4	Produção de Produtos Minerais	4.1	Produção de Cimento
		4.2	Produção de Tijolos
5	Produção de Bens de Consumo e Produtos Químicos	5.1	Indústria de Petróleo
6	Diversas	6.1	Crematórios

## **VI.2. Áreas de coleta selecionadas**

Cerca de 40 unidades industriais, enquadradas nas categorias e subcategorias listadas acima (com exceção das subcategorias 1.1, 4.2 e 6.1) e em outras posteriormente descartadas, foram selecionadas através do catálogo da FIRJAN e a partir destas, posteriormente, as 6 principais indústrias do Estado foram finalmente selecionadas com o auxílio da FEEMA. Outras quatro fontes potenciais de menor atividade térmica (pertencentes às subcategorias 1.1, 4.2 e 6.1) foram inseridas no estudo, totalizando assim, dez unidades potencialmente emissoras.

No total, 7 estão localizadas na Região Metropolitana, outras duas na do Médio - Paraíba e uma na Região Serrana (Quadro 5). Na Região Metropolitana está localizada na capital Rio de Janeiro e é a mais populosa e industrializada do Estado, enquanto a Região Serrana é a segunda com menor número de habitantes e tem como atividade típica, a agricultura. A região do Médio - Paraíba é a segunda com maior número de habitantes e com uma das maiores atividades industriais do Estado (AMARANTE, 2002).

Quadro 5: Unidades potencialmente emissoras selecionadas, códigos das áreas de coleta e regiões de localização no Estado do Rio de Janeiro, e subcategorias que se enquadram no “*Toolkit*”

<b>Unidades potencialmente emissoras selecionadas</b>	<b>Código das áreas de coleta</b>	<b>Regiões</b>	<b>Nº subcategoria</b>
Incinerador de resíduos	T	Metropolitana	1.1
Siderúrgica 1	S	Médio - Paraíba	2.1
Siderúrgica 2	C	Médio - Paraíba	2.1
Termoelétrica	F	Metropolitana	3.1
Cimenteiras	CM	Serrana	4.1
Olaria	CR	Metropolitana	4.2
Refinaria 1	R	Metropolitana	5.1
Refinaria 2	M	Metropolitana	5.1
Crematório animal	P	Metropolitana	6.1
Crematório humano	CJ	Metropolitana	6.1

Com a observação realizada no trabalho de campo nas áreas de coleta das unidades envolvidas no estudo, concluiu-se que algumas possuíam outras fontes potenciais próximas que poderiam influenciar na contaminação das amostras coletadas (Quadro 6).

**Quadro 6:** Outras fontes de possível influência nas áreas de coleta de solo no Estado do Rio de Janeiro

Áreas de coleta	Outras fontes potenciais
Refinaria 1	Rodovia com alta circulação de veículos*
Refinaria 2	Rodovia com alta circulação de veículos*
Siderúrgica 1	Siderúrgica 2
Siderúrgica 2	Siderúrgica 1
Termoelétrica	Metalúrgica
Crematório humano	Rodovia com alta circulação de veículos*

\*pertence à subcategoria *Motores a diesel e gasolina* na categoria de *Transporte*, segundo o “Toolkit”

### **VI.3. Pontos de coleta selecionados**

Nas regiões onde estão localizadas as unidades 2.1, 3.1 e 5.1, selecionou-se 14 pontos de coleta, todos próximos às estações de monitoramento da qualidade do ar da FEEMA. Na região das cimenteiras (4.1), as estações de monitoramento ainda não estão instaladas. No entanto, um estudo de modelagem atmosférica já realizado, indicou os locais pré-selecionados à instalação e destes, 8 pontos foram contemplados. Para as fontes potenciais de menor atividade térmica foram selecionados 9 pontos de coleta. Todos os pontos de coleta foram georeferenciados (Tabela 4) e são mostrados nos mapas de cada área (Anexo 5). Os mapas das áreas de coleta do crematório humano (CJ) e refinaria 2 (M), bem como da siderúrgica 1 e 2 ( S e C, respectivamente) estão unificados devido a proximidade dessas regiões. No anexo 6 encontra-se um mapa do Estado do Rio de Janeiro com as áreas de coleta localizadas.

**Tabela 4:** Dados georeferenciados dos pontos de coleta das amostras

<b>Código das áreas de coleta</b>	<b>Código das amostras</b>	<b>Latitude(°)</b>	<b>Longitude(°)</b>
T	T1	22,763961	43,380897
	T2	22,765011	43,383330
S	S1	22,555202	44,155056
	S2	22,548012	44,156750
	S3	22,534324	44,143807
C	C1	22,516437	44,133423
	C2	22,501536	44,123159
	C3	22,523119	44,106648
F	F1	22,825239	43,696728
	F2	22,743433	43,709485
	F3	22,762611	43,693890
CM	CM1	21,984040	42,389230
	CM2	21,906220	42,261720
	CM3	21,908250	42,260590
	CM4	21,904040	42,255150
	CM5	21,947070	42,283370
	CM6	21,989180	42,259190
	CM7	21,988370	42,252380
	CM8	22,024280	42,360640
CR	CR1	22,769503	42,916549
	CR2	22,770058	42,916895
R	R1	22,674602	43,285101
	R2	22,706374	43,299886
	R3	22,705698	43,312015
M	M1	22,853721	22,248204
	M2	22,880251	43,240111
P	P1	22,883717	43,091940
	P2	22,883684	43,092203
CJ	CJ1	22,881883	43,224603
	CJ2	22,881283	43,225353
	CJ3	22,882248	43,225222

#### **VI.4. Avaliação estatística do método analítico**

##### **VI.4.1. Avaliação da repetibilidade do método**

Para avaliar a repetibilidade do método, duas amostras da região da siderúrgica 1 foram analisadas em duplicada (S1 e S2). Os resultados mostraram boa repetibilidade, obtendo-se um CV menor que 15% para ambos os casos (Anexo 1).

#### **VI.4.2. Avaliação da reprodutibilidade do método**

Os resultados da análise das duas amostras de lodo ativado (lodo A e B), restantes de estudo interlaboratorial realizado em 1999 mostraram que todos os valores determinados do índice Z para as duas amostras encontraram-se abaixo de  $|2|$ , evidenciando a reprodutibilidade da metodologia analítica utilizada (Anexo 2).

Da mesma forma, os resultados em EQT-I da análise das cinzas de incineradores da 10ª rodada do estudo de intercalibração intenacional, produziram índices Z menores que  $|2|$ , confirmando a boa reprodutibilidade analítica do método (Tabela 5). Alguns valores aberrantes foram descartados, reduzindo o número efetivo de laboratórios e de valores que geraram a média e o desvio padrão.

Tabela 5: Resultados obtidos da participação na 10ª rodada do estudo de intercalibração intenacional

<b>Amostras</b>	<b>Número total de laboratórios</b>	<b>Número efetivo de laboratórios</b>	<b>Média (ng EQT-I/g)</b>	<b>Desvio padrão relativo (%)</b>	<b>Índice Z</b>
Cinza A	76	72	0,18	25	-1,35
Cinza B	74	69	0,15	26	-0,78
Cinza C	76	75	2,74	35	-1,83

#### **VI.4.3. Avaliação da recuperação do método**

O decreto Alemão para lodo ativado exige uma recuperação maior de 70% para tetra até hepta-CDD/Fs, e maior que 40% para OCDD/F. O método 1613 da USEPA exige uma recuperação de 25 a 150% para TCDD/F e PeCDD/F, de 20 a 150% para HxCDD/F e HpCDD/F, e de 15 a 150% para OCDD/F. Cabe ressaltar que a União Européia estabeleceu na sua diretiva 2002/69/EC uma recuperação de 60 a 120% para a determinação de PCDD/Fs em alimentos. Desta forma, todas as recuperações se encontram dentro dos limites estabelecidos (Tabela 6).



**Tabela 6:** Recuperação dos 2,3,7,8-congêneres

PCDDs	Recuperação em %	PCDFs	Recuperação em %
2,3,7,8-TCDD	102 – 107	2,3,7,8-TCDF	95 – 103
1,2,3,7,8-PeCDD	97 – 103	1,2,3,7,8-PeCDF	100 – 107
1,2,3,4,7,8-HxCDD	94 – 100	2,3,4,7,8-PeCDF	97 – 105
1,2,3,6,7,8-HxCDD	92 – 98	1,2,3,4,7,8-HxCDF	92 – 101
1,2,3,7,8,9-HxCDD	92 – 98	1,2,3,6,7,8-HxCDF	94 – 99
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	92 – 99	2,3,4,6,7,8-HxCDF	91 – 105
OCDD	89 – 99	1,2,3,7,8,9-HxCDF	87 – 96
-----	-----	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	95 – 101
-----	-----	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	86 – 96
-----	-----	OCDF	84 - 92

### **VI.5. Resultados da análise de amostras de solo**

Todas as amostras de solo foram analisadas conforme a metodologia implementada. Os resultados da análise encontram-se na tabela 7, que fornece o valor total de todos os PCDD/Fs em ng/Kg e a soma em ng EQT-I/Kg e ng EQT-OMS/Kg. Os resultados mais detalhados encontram-se no Anexo 3.

**Tabela 7:** Concentração de PCDD/Fs nas amostras coletadas

Código da amostra	Concentração		
	ng /Kg	ng EQT-I/Kg	ng EQT-OMS/Kg
S1	186	2,99	4,18
S2	30,2	0,76	1,01
S3	41,0	1,36	1,74
C1	139	2,09	2,80
C2	39	1,07	1,47
C3	28	0,84	1,08

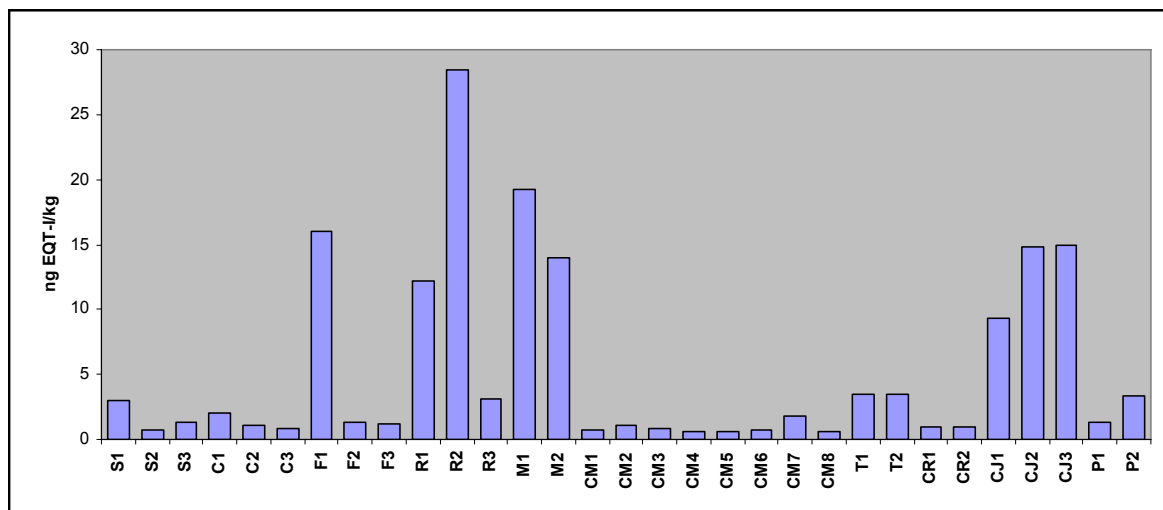
Tabela 7: Concentração de PCDD/Fs nas amostras coletadas (cont.)

F1	662	16,0	16,6
F2	45,7	1,35	1,78
F3	108	1,15	1,42
R1	3524	12,3	10,7
R2	11076	28,5	22,2
R3	235	3,15	3,72
M1	2600	19,3	25,3
M2	1911	14,0	17,7
T1	349	3,48	3,55
T2	232	3,51	4,00
CR1	110	0,96	0,99
CR2	72,5	1,00	1,36
CJ1	1291	9,33	10,2
CJ2	1128	14,8	23,3
CJ3	1573	14,9	15,4
P1	77,8	1,27	1,53
P2	382	3,36	4,21
CM1	7,90	0,74	0,88
CM2	42,0	1,03	1,29
CM3	10,4	0,85	0,98
CM4	9,18	0,56	0,71
CM5	20,9	0,61	0,71
CM6	34,8	0,77	0,88
CM7	25,5	1,78	2,12
CM8	33,0	0,63	0,83

Considerando os equivalentes de toxicidade da OTAN, 8 amostras (CJ1, CJ2, CJ3, R1, R2, M2, M1 e F1) das 31 amostras analisadas mostraram as concentrações mais altas (> 9 ng EQT-I/Kg) (Figura 5). Todas essas amostras foram coletadas na região metropolitana e o teor mais alto foi da amostra R2 que

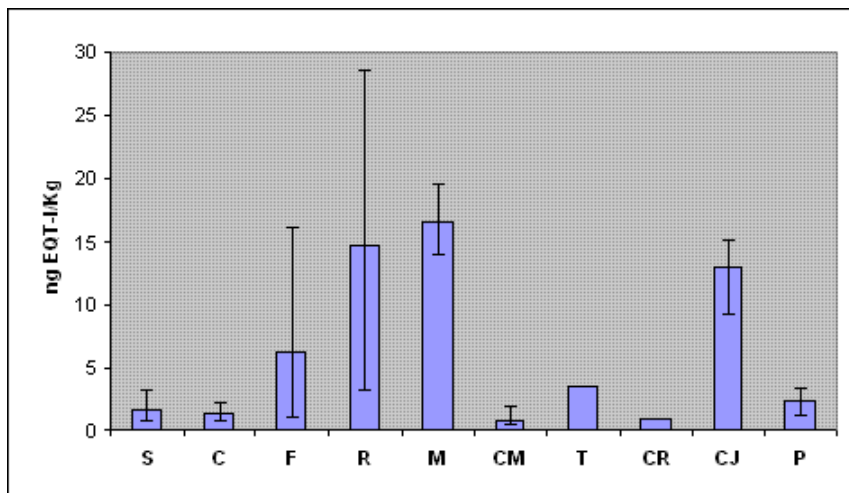
apresentou 28,5 ng EQT-I/Kg. Os valores das outras 23 amostras ficaram abaixo de 5 ng EQT-I/Kg.

**Figura 5:** Relação entre os níveis de PCDD/Fs encontrados nas amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro, 2004/2005



No entanto, avaliando as médias das concentrações por área de coleta, pode ser observado que as regiões ao redor da usina termoeletrica (F), refinaria 1 (R), refinaria 2 (M) e crematório humano (CJ) apresentaram os maiores valores (Figura 6).

**Figura 6:** Média e amplitudes dos resultados das amostras de solo coletadas no Estado do Rio de Janeiro, 2004/2005, por área de coleta



Além das médias, a figura 7 mostra as amplitudes dos valores para cada região. As amplitudes, bem como os coeficientes de variação (CV), foram usadas para avaliar a dispersão dos resultados. As maiores dispersões foram encontradas para as regiões da refinaria 1 (CV = 88%) e usina termoeletrica (CV = 138%), e as menores, do incinerador de resíduos (CV = 0,6%) e da olaria (CV = 2,9%), seguidas pelas da refinaria 2 (CV = 23%) e do crematório humano (CV = 25%). Os coeficientes de variação das outras amostras variaram entre 46% e 68%. Cabe ressaltar que o número de amostras por região foi pequeno, sendo 2 ou 3 amostras, exceto na região de cimenteiras, onde foram coletadas 8 amostras de solo. No caso das cimenteiras é importante mencionar que a maioria dos resultados foram obtidos através dos limites de detecção (“*upperbound*”) dos 2,3,7,8-congêneres. Com isso, conclui-se que a dispersão desses valores poderia ser diferente, caso fosse utilizado um equipamento de maior sensibilidade.

Cerca de 75% dos valores obtidos, encontram-se na faixa ou levemente acima do nível de fundo (“*background level*”). Estes níveis são determinados em áreas afastadas das fontes, como por exemplo, em áreas rurais, e variam de acordo com a densidade industrial de um país (normalmente entre 1 a 5 ng EQT-I/Kg) (ALCOCK & JONES, 1996; IM et al., 2002; KIM et al., 2005). No Brasil, o nível de fundo é considerado < 1 ng EQT-I/Kg, estimado através de dados obtidos em áreas de recreação no Estado de Rio de Janeiro e na floresta tropical da Amazônia (Tabela 7).

**Tabela 8:** Níveis de PCDD/Fs em áreas distantes de fontes potencialmente emissoras no Brasil

Locais	Níveis (ng EQT-I/Kg)
Em área de recreação, Itatiaia, RJ	0,4
Em área de recreação, Saquarema, RJ	0,03
Em área de recreação, Niterói, RJ	0,6-1,8
Amazonas	0,05-0,4

Fonte: MAHNKE et al., 1997.

Estudos de solo realizados no entorno de fontes no Estado do Rio de Janeiro têm demonstrado que as concentrações encontradas variam de 0,03 ng EQT-I/Kg na

periferia de uma cimenteira até 654 ng EQT-I/Kg em região de siderurgia (Tabela 9) (MANHKE, 1997; KRAUSS et al., 1999). No presente estudo, os valores relatados apresentaram-se na faixa inferior desses resultados.

**Tabela 9:** Níveis de PCDD/Fs em solo ao redor de fontes potencialmente emissoras no Brasil

<b>Locais</b>	<b>Níveis (ng EQT-I/Kg)</b>
Na periferia de um incinerador de resíduos hospitalares, Niterói, RJ <sup>a</sup>	23-73
Na periferia de uma siderúrgica, São Gonçalo, RJ <sup>a</sup>	15-36
Na periferia de uma siderúrgica, Rio de Janeiro, RJ <sup>a</sup>	27-654
Na periferia de uma unidade de reciclagem de cobre, Nova Iguaçu, RJ <sup>a</sup>	4-70
Na periferia de uma cimenteira, Cantagalo, RJ <sup>b</sup>	0,03-6,91

Fonte: <sup>a</sup>MAHNKE, 1997; <sup>b</sup>KRAUSS et al., 1999.

Níveis de PCDD/Fs em amostras de solo coletadas no ano de 1999 no entorno de cimenteiras mostraram-se na ordem de 1,17 ng EQT-I/Kg (média, n = 10) o mesmo sendo reproduzido para as amostras coletadas no ano de 2005 na mesma região, no presente estudo (média = 0,87 ng EQT-I/Kg). Todos os resultados obtidos para a região das cimenteiras estão dentro da margem dos valores (0,03 à 6,91 ng EQT-I/Kg) relatados pelo estudo de Krauss et al., 1999. Conclui-se, até o momento, que as cimenteiras oferecem impactos desconsideráveis relacionados às PCDD/Fs no solo e no meio ambiente da região.

Um estudo desenvolvido em São Paulo pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e a Universidade de Tübingen, Alemanha, para a região de Araraquara apresentou níveis de PCDD/Fs em solo variando de 0,1 a 1,2 ng EQT-I/Kg. No entanto, o mesmo estudo, buscando avaliar os impactos causados pelas queimadas de palha de cana, mostrou que os níveis encontrados nessa região encontram-se na mesma faixa de concentração diferindo consideravelmente de alguns valores relatados para a região de Cubatão (11 a 341 ng EQT-I/Kg). Esta região é caracterizada por uma extensa atividade industrial durante anos, já tendo

vido considerada uma das mais poluídas do país (OLIVEIRA, 1996; MAHNKE, 1997).

Destaque especial é dado para o passivo ambiental localizado na Cidade dos Meninos em Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro. Nesta área, uma grande quantidade do pesticida HCH (Hexaclorociclohexano) foi abandonada e pesquisa desenvolvida na área demonstra a presença de resíduos de PCDD/Fs de 13.900 ng EQT-I/Kg de solo (BRAGA et al., 2001). O relatório do PNUMA de 1998 sobre Substâncias Tóxicas Persistentes (PTS – Persistent Toxic Substances) ressalta a escassez de estudos para avaliação dos níveis de contaminação do solo no Brasil e aponta a necessidade de um monitoramento contínuo de PCDD/Fs nesta matriz (UNEP, 2002).

A Tabela 10 apresenta os teores de PCDD/Fs em solo obtidos em estudos realizados em diversos países, que avaliaram as concentrações ao redor de fontes emissoras, principalmente, incineradores.

Tabela 10: Estudos dos níveis de PCDD/Fs em solo reportados em outros países

Referência	Local	Níveis (ng EQT-I/Kg)
JIMÉNEZ et al., 1996	Arredores de um incinerador de resíduos hospitalares, Espanha	0,69 a 4,11
SCHUHMACHER et al., 1997	Arredores de um incinerador de lixo municipal, Espanha	0,30 a 44,26
MARTENS et al., 1998	Área de queima não-controlada de resíduos sólidos, Grécia	34 a 1144
CASERINI et al., 2004	Arredores de um incinerador de resíduo sólido, Itália	0,08 a 1,50
NADAL et al., 2004	Zona industrial, Espanha	0,16 a 2,65
KIM et al., 2005	Arredores de um incinerador industrial, Korea	1,15 a 77,90

Como foi observado no presente estudo, os níveis encontrados ao redor de uma fonte emissora, tanto no Brasil (Tabela 9) quanto em outros países (Tabela 10) apresentam grandes variações. KIM et al. (2004), em estudo desenvolvido na

Coréia, analisaram 4 amostras de solo coletadas ao redor de incinerador de resíduos industriais, na direção preferencial do vento. O teor encontrado para uma amostra foi de 77,9 ng EQT-I/Kg e as outras 3, entre 1,15 e 1,4 ng EQT-I/Kg.

Essa variação também foi observada por SCHUMACHER et al. (2002) nos resultados da análise de amostras de solo coletadas na Espanha, na região da Catalunha, em uma área designada para a construção de um incinerador de resíduos perigosos, visando à avaliação do futuro impacto dessa nova fonte. Os teores encontrados nessas amostras variaram entre 0,12 ng EQT-I/Kg e 24,20 ng EQT-I/Kg com um valor médio de 1,61 ng EQT-I/Kg.

Tal fato vem corroborar com a premissa de que nem sempre a concentração encontrada é oriunda do impacto das potenciais fontes de PCDD/Fs localizadas ao redor dos pontos de coleta das amostras uma vez que, tal contaminação, pode ter sido gerada ou influenciada por outras fontes. Isto ocorre devido à influência de diversas variáveis, desde a formação das PCDD/Fs até sua deposição no solo, como as citadas no capítulo II. Cabe ressaltar, que as condições do terreno também podem influenciar nas variações dos níveis encontrados em amostras de solo coletadas em uma mesma área, devido a certas características, como tipo de solo, a existência de escoamento de água e de obstáculos (ex: muros e árvores), dentre outras.

Esta grande variação dificulta a avaliação do impacto de uma fonte no solo somente através dos níveis de PCDD/Fs em equivalentes tóxicos totais, sendo necessária a análise da distribuição dos homólogos.

#### **VI.6. Distribuição dos homólogos nas amostras coletadas**

Para melhor comparação entre amostras de diferentes origens, é comum utilizar o perfil de distribuição de homólogos, conhecido também como “impressão digital” de uma amostra. Este perfil é gerado considerando as abundâncias relativas de cada soma de homólogos ao total de PCDD/Fs. Esse instrumento auxilia na identificação da possível origem da fonte geradora da contaminação, uma vez que os processos apresentam perfis característicos. Em geral, o solo que contaminado com PCDD/Fs oriundas de fontes emissoras apresenta uma distribuição semelhante à das partículas emitidas por elas, como cinzas e fuligem, apresentando menores quantidades das moléculas de PCDD/Fs menos cloradas. Estudos indicam que a maior volatilidade dessas moléculas menos cloradas influencia nesta distribuição,

pois maiores concentrações das mesmas são encontradas na fase gasosa (KIM et al., 2005). Além disso, a vegetação absorve os congêneres menos clorados, o que resulta em maiores concentrações relativas dos congêneres mais clorados (SAKURAI et al., 2000).

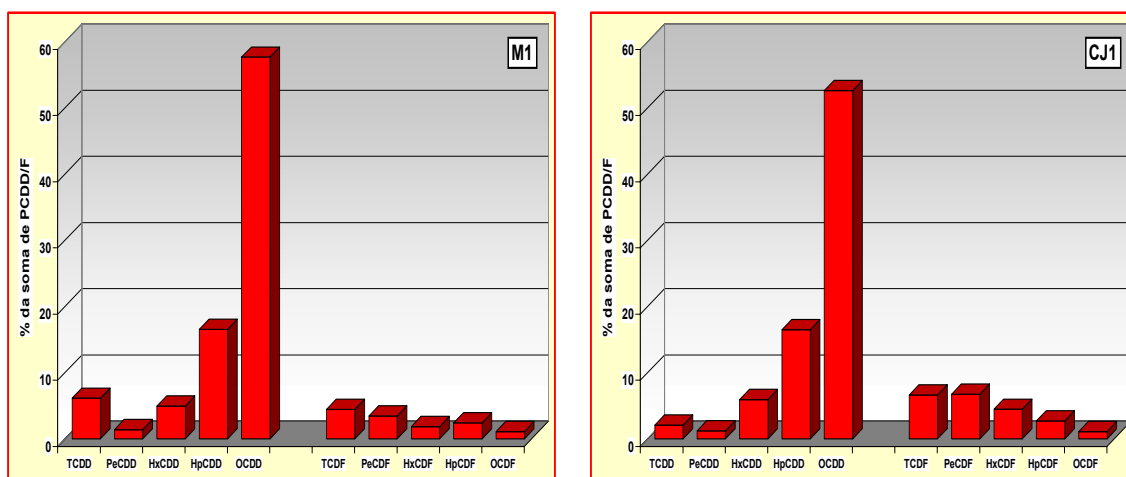
A avaliação de fontes emissoras de PCDD/Fs através do solo já foi realizada em diversos estudos. Alguns deles ressaltam que o solo se torna um importante indicador para a avaliação dos impactos de fontes emissoras de PCDD/Fs no meio ambiente uma vez que é possível estimar a origem da fonte através da comparação entre o perfil de distribuição dos homólogos das emissões descritos na literatura, ou ainda quantificados, e as contaminações ambientais (SCHUHMACHER et al. 2002; KIM et al, 2004).

Para a avaliação das “impressões digitais” descartou-se os diagramas das amostras CM1, CM2, CM3, CM4, CM 7 e CM8, pois os resultados foram compostos pelo limite de detecção. A maioria das amostras, com exceção da CM6, F1 e T1, mostraram a predominância das OCDD, apontando para uma contaminação gerada por dispersão difusa de origem térmica, ou seja, de diversas fontes e não só de alguma específica localizada nas proximidades dos pontos de coleta das amostras (Anexo 4) (KIM et al., 2005). Semelhanças nas distribuições dos homólogos de amostras de solo coletadas ao redor de incineradores de lixo municipal com as “impressões digitais” das amostras analisadas, também foram observadas, uma vez que ambas apresentam predominância de HpCDD e OCDD (SCHUMACHER et al., 1997).

As amostras de solo coletadas no entorno do crematório humano e da refinaria 2 apresentaram o perfil de distribuição semelhantes. Embora as fontes geradoras avaliadas difiram entre si, encontram-se na mesma região e outras possíveis fontes de PCDD/Fs, como a rodovia com alta de circulação de veículos localizada perto dessas duas áreas de coleta, podem contribuir para tal associação (Figura 7).



**Figura 7:** Perfil de distribuição das amostras M1 e CJ1



Comparando-se os perfis em ng EQT-l/Kg das amostras R1 e R2 com os relatados pelo estudo realizado na Coreia (KIM et al., 2005) no particulado emitido e solo localizado na periferia de um incinerador de rejeito industrial, encontrou-se semelhanças na predominância dos níveis de 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD e OCDD, como as de particulado e solo. Estudo realizado em Taiwan em incineradores de lixo municipal, revelou que os perfis das emissões apresentam mais de 80% de furanos, sendo o principal componente o 2,3,4,7,8-PeCDF (OH et al., 2006). No presente estudo, tal fato foi observado apenas em uma amostra, a F1, no entanto o principal contribuinte foi o 1,2,3,4,7,8-HxCDF. A amostra CM6 apresentou um perfil típico de emissões de particulado de cimenteiras, onde há predominância de TCDFs (KRAUSS, 1999). Isto indica que este ponto (uma fazenda localizada ao redor das cimenteiras) recebe impacto direto e reforça a hipótese dessas unidades industriais serem importantes fontes emissoras de PCDD/Fs na região. No entanto, a baixa concentração encontrada não revela riscos consideráveis ao meio ambiente local.

### **VI.7. Amostras coletadas em Escolas Públicas**

Das 31 amostras do presente estudo, 9 foram coletadas no pátio de escolas públicas situadas em diferentes regiões do Estado do Rio de Janeiro. Os locais de coleta foram selecionados a partir da presença de estações de monitoramento do ar gerenciadas pela FEEMA (Figura 8).

Figura 8: Ponto de coleta no pátio de escola pública



Atenção especial a estas amostras surge pelo fato da exposição humana ocorrer, em até 98%, através de ingestão alimentar, principalmente de alimentos gordurosos de origem animal. A ingestão diária de PCDD/Fs em países industrializados é da ordem de 50-200 pg EQT-I/pessoa/dia ou 1-3 pg EQT-I/kg massa corporal/dia para um adulto de 60 kg. A ingestão por kg de massa corporal é maior durante a infância e se estabiliza aos 20 anos devido à mudança da massa corporal. No caso de crianças, além da maior carga ingerida pela dieta, há a possibilidade do aumento da exposição em áreas de recreação, creches e escolas, devido ao contato direto com solo, que pode causar até a ingestão oral.

As concentrações encontradas em sete das nove amostras coletadas variaram de 0,63 ng EQT-I/Kg a 3,15 ng EQT-I/Kg com um valor médio de 1,44 ng EQT-I/Kg. As outras duas amostras apresentaram valores de 14,8 ng EQT-I/Kg e 28,5 ng EQT-I/Kg.

O Decreto para Proteção de Solo do Governo Alemão determina um limite de 100 ng EQT-I/Kg em solos de áreas com finalidade de recreação infantil (BMU, 1999). Para concentrações maiores, medidas de saneamento da área devem ser tomadas pelo órgão competente. Usando o limite estabelecido pelo Governo Alemão como referência, os níveis obtidos em sete escolas são considerados de baixíssimo risco para os alunos (cerca de 30 a 150 vezes menor). Os níveis de duas escolas são considerados de baixo risco (cerca de 4 a 7 vezes menores), mas o monitoramento periódico deve ser incentivado no sentido da prevenção.

## VII. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

---

Este estudo vem contribuir para o conhecimento acerca da possível contaminação do solo por PCDD/Fs visando principalmente a tomada de medidas para o controle de fontes emissoras com o objetivo de diminuir e/ou eliminar a distribuição destes poluentes no meio ambiente.

Além disso, face ao compromisso assumido pelo Brasil na ratificação da Convenção de Estocolmo, este trabalho vem dar início ao mapeamento de regiões sob possível impacto produzido por fontes geradoras de tais poluentes e conseqüentemente subsidiar a elaboração do inventário nacional, um dos compromissos assumidos pelo país.

Grande parte das amostras estudadas apresentou níveis de PCDD/Fs na faixa de teor de fundo e não implicam em medidas imediatas de controle. As “impressões digitais” apontam para uma influência de fontes difusas na contaminação das amostras analisadas. No entanto, devido ao pequeno número de amostras, há necessidade de ampliação do estudo através de um monitoramento contínuo, para que conclusões definitivas acerca do nível de contaminação das áreas, bem como sua origem, sejam elaboradas. Aos perfis de distribuição das amostras coletadas não caracterizados como de fontes difusas, deve-se proceder à investigação no local de coleta para a determinação da origem da contaminação. Ressalta-se ainda, a importância de identificar e avaliar outras possíveis fontes potenciais, incluindo outras categorias descritas no Manual do PNUMA, bem como monitorar diretamente as emissões, com vistas a conhecer sua magnitude e perfil de distribuição dos homólogos.

As informações obtidas pelos modelos de dispersão disponibilizados pela FEEMA devem ser reavaliadas, utilizando-se parâmetros mais específicos para as PCDD/Fs, aprimorando a aplicação de modelos matemáticos na amostragem.

Ressalta-se, por fim, que este estudo propiciou a validação de método analítico para a identificação e quantificação de PCDD/Fs em amostra de solo, em um laboratório público, único no país.

Propõe-se a continuidade do monitoramento do Estado do Rio de Janeiro, bem como de outros Estados da Federação, como estratégia de prevenção e proteção à saúde da população.

## VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALCOCK, R.E., JONES, K.C. Dioxins in the environment: a review of trend data. **Environ Sci Technol**, v. 30, p. 3133–3143, 1996.

ALLEN, J.R., BARSOTTI, D.A., LAMBRECHT, L.K. et al. Reproductive effects of halogenated aromatic hydrocarbons on nonhuman primates. **Ann N Y Acad Sci**, v. 320, p. 419-425, 1979.

AMARANTE, O.A.C, SILVA, F.J.L., FILHO, L.G.R. Estado do Rio de Janeiro: Atlas Eólico. Rio de Janeiro: Secretaria de Estado de Energia da Indústria e do Petróleo/ Governo do Estado. 2002. 73p.

Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). **AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Arctic**. Oslo, Noruega, 2002. Disponível em: <http://www.amap.no>. Acesso em: 16 out. 2005.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxin**. Georgia, Dez. 1998. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.html>. Acesso em: 29 ago. 2004.

BARSOTTI, D.A., ABRAHAMSON, L.J., ALLEN, J.R. Hormonal alterations in female rhesus monkeys fed a diet containing 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p* -dioxin. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 21, p. 463-469, 1979.

BASHAROVA, G.R. Reproduction in families of workers exposed to 2,4,5-T intoxication. **Organohalogen Compounds**, v. 30, p. 315-318, 1996.

BIRNBAUM, L.S. The Mecanism of Dioxin Toxicity: Relationship to Risk Assessment. **Environ Health Perspect**, v. 102(9), p. 157-167, 1994.

BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit). **Klärschlammverordnung**, BGBl I, S. 446, 1997.

BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit). **Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung**, BGBl I, S. 1554, 1999.

BRAGA, A.M.C.B. **Dioxinas, furanos e PCBs em leite humano no Brasil**. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, 2003. 187p. il. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa nº: 08, de 18 de maio de 1999. Determina que todos os estabelecimentos fabricantes de farelo de polpa cítrica destinados à alimentação animal estejam devidamente registrados no setor competente do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, DF.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Brasília, DF.

CASERINI, S., CERNUSCHI, S., GIUGLIANO, M. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. **Chemosphere**, v. 54, p.1279-1287, 2004.

CHOUdry, G.G., HUTZINGER, O. **Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1983. 187p.

COLE, P., TRICHOPOULOS, D., PASTIDES, H. et al. Dioxin and cancer: a critical review. **Regul Toxicol Pharmacol**, v. 38(3), p. 378-388, 2003.

Centro de Recursos Ambientais (CRA). **Poluentes Orgânicos Persistentes – POPs**. Salvador: Série Cadernos de Referência Ambiental, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia do Estado da Bahia, 2001. 13v.

DEN HOND, E., ROELS, H.A., HOPPENBROUWERS, K. et al. Sexual maturation in relation to polychlorinated aromatic hydrocarbons: Sharpe and Skakkeback 's hypothesis revisited. **Environ Health Perspect**, v. 110, p. 771-776, 2002.

DOMINGO, J.L., SCHUHMACHER, M., MULLER, L. et al. Evaluating the environmental impact of an old municipal waste incinerator: PCDD/F levels in soil and vegetation samples. **J Hazard Mater**, v. 76, p. 1-12, 2000.

DOUCETTE, W.J., ANDREN, A.W. Aqueous solubility of selected biphenyl, furan and dioxin congeners. **Chemosphere**, v. 17, p. 243-252, 1988.

European Community (EC). **Commission Directive 2002/69/EC**. Official Journal of the European Communities. L 209/5, 2002.

EGELAND, G.M., SWEENEY, M.G., FINGERHUT, M.A. et al. Total serum testosterone and gonadotropins in workers exposed to dioxins. **Am J Epidemiol**, v. 139, p. 272-281, 1994.

FAQI, A.S., DALSENTER, P.R., MERKER, H.J. et al. Reproductive toxicity and tissue concentrations of low doses of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in male offspring rats exposed throughout pregnancy and lactation. **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 150(2), p. 383-392, 1998.

FIELDER, H. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environmental. **Chemosphere**, v. 32(1), p. 55-64, 1996.

FINGERHUT, M.A., HALPERIN, W.E., MARLOW, D.A. et al. Cancer mortality in workers exposed to 2, 3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. **N Engl J Med**, v. 324, p. 212-218, 1991.

GADOMSKI, D., GOLDEN, E., IRVINE, R.L. et al. Natural formation of dioxins: a review of trends among four sites. **Organohalogen Compounds**, v. 59, p. 263, 2002.

GRAY, L.E., KELCE, W.R., MONOSSON, E. et al. Exposure to TCDD during development permanently alters reproductive function in male long-evans rats and hamsters: reduced ejaculated and epididymal sperm numbers and sex accessory gland weights in offspring with normal androgenic status. **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 131, p. 108-118, 1995.

GREEN, S., MORELAND, F., SHEU, C. **Cytogenic effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on rat bone marrow cells**. Washington, DC: Food and Drug Administration, 1977. USFDA by-lines, v. 6, p. 292.

HAGENMAIER, H., BRUNNER, H., HAAG, R. et al. **Die Bedeutung katalytischer Effekte bei der Bildung und Zerstörung von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen**. In: Dioxin – Eine technische, analytische und toxikologische Herausforderung. VDI Berichte, v. 634, p. 557-584, 1987.

HALASZ, A. PCDD/F emission control by intermediate dust removal at medical waste incinerators. **Waste Manage**, v. 14, p. 3-14, 1996.

HANIFY, J.A., METCALF, P., NOBBS, C.L et al. Aerial spraying of 2,4,5-T and human birth malformations: An epidemiological investigation. **Science**, v. 212, p. 349-351, 1981.

HASHIMOTO, S., WAKIMOTO, T., TATSUKAWA, R. Possible natural formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins as evidenced by sediment analysis from the Yellow Sea, the East China Sea and the Pacific Ocean. **Mar Pollut Bull**, v. 30(55), p. 341-346, 1995.

HENRIKSEN, G.L., MICHALEK, J.E., SWABY, J.A. et al. Serum dioxin, testosterone, and gonadotropins in veterans of operation ranch hand. **Epidemiology**, v. 7, p. 352-357, 1996.

HOOIVELD, M., HEEDERIL, D.J.J., KOGEVINAS, M. et al. Second follow-up of a Dutch cohort occupationally exposed to phenoxy herbicides, chlorophenols, and contaminants. **Am J Epidemiol**, v. 147, p. 891-901, 1998.

HUFF, J.E., SALMON, A.G., HOOPER, N.K. et al. Long-term carcinogenesis studies on 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and hexachlorodibenzo-p-dioxins. **Cell Biol Toxicol**, v. 7(1), p. 67-94, 1991.

HURST, C.H., DEVITO, M.J., SETZER, R.W. et al. Acute administration of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in pregnant Long Evans rats: association of measured tissue concentrations with developmental effects. **Toxicol Sci**, v. 53(2), p. 411-420, 2000.

HUTZINGER, O., FIEDLER, H. From source to exposure: Some open questions. **Chemosphere**, v. 27(1-3), p. 121-129, 1993.

IARC (International Agency for Research on Cancer). **Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans**. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, v. 69, 1997.

IM, S.H., KANNAN, K., GIESY, J.P. et al. Concentrations and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils from Korea. **Environ Sci Technol**, v. 36, p. 3700–3705, 2002.

JAMES, W.H. The sex ratio of offspring sired by men exposed to wood preservatives contaminated by dioxin. **Scand J Work Environ Health**, v. 23, p. 69, 1997.

JIMÉNEZ, B., ELJARRAT, E., HERMINDEZ, L.M. et al. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soils near a clinical waste incinerator in Madrid, Spain. Chemometric comparison with other pollution sources and soils. **Chemosphere**, v. 32(7), p. 1327-1348, 1996.

JOHNSON, R.D., TIETGE, J. E., BOTTS, S. Carcinogenicity of 2,3,7,8-TCDD to Madaka. **The toxicologist**, v. 12(1), p.138, 1992.

JOHNSON, E.S., SHORTER, C., BESTERVELT, L.L. et al. Serum hormone levels in humans with low serum concentrations of 2,3,7,8-TCDD. **Toxicol Ind Health**, v. 17, p.105-112, 2001.



KIM, B-H., LEE, S-J., MUN, S-J. et al. A case study of dioxin monitoring in and around an industrial waste incinerator in Korea. **Chemosphere**, v. 58, p. 1589-1599, 2005.

KITUNEN, V. H., SALKINOJA-SALONEN, M. S. Soil contamination at abandoned sawmill areas. **Chemosphere**, v. 20, n. 10-12, p. 1671-1677, 1990.

KOCIBA, R.J., KEELER, P.A., PARK, G.N. et al. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD): results of a 13 week oral toxicity study in rats. **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 35, p. 553-574, 1976.

KOCIBA, R.J., KEYES, D.G., BEYER, J.E. et al. Results of a two-year chronic toxicity and oncogenicity study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in rats. **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 46, p. 279-303, 1978.

KOGEVINAS, M., SARACCI, R., WINKELMANN, R. et al. Cancer incidence and mortality in women occupationally exposed to chlorophenoxy herbicides, chlorophenols, and dioxins. **Cancer Causes and Control**, v. 4, p. 547-553, 1993.

KOGEVINAS, M., BECHER, H., BENN, T. et al. Cancer mortality in workers exposed to phenoxy herbicides, chlorophenols, and dioxins. **Am J Epidemiol**, v. 145, p. 1061-1075, 1997.

KRAUSS, T. M., BRAGA, A.M.C.B., MARINS, E.R. et al. PCDD/F Concentrations in the Surroundings of a Cement Kiln/Co-Processing Waste Plant in Rio de Janeiro, Brazil. **Organohalogen Compounds**, v. 41, p. 215-218, 1999.

KRAUSS, T. M., BRAGA, A.M.C.B., WAISSMANN, W. et al. Programa Nacional de Monitoramento de Policlorodibenzo-*p*-dioxinas e Policlorodibenzofuranos em Leite Pasteurizado. **II Bienal de Pesquisa da Fundação Oswaldo Cruz**, Rio de Janeiro: FIOCRUZ, p. 999, 2000.

LAVALIN INC. **National Incinerator Testing and Evaluation Program**. Mass Burning Incinerator Technology. Quebec City: Main Report. 1987.

LI, X., JOHNSON, D.C., ROZMAN, K.K. Effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) on estrous cyclicity and ovulation in female Sprague-Dawley rats. **Toxicol Lett**, v. 78, p. 219-222, 1995a.

LI, X., JOHNSON, D.C., ROZMAN, K.K. Reproductive effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) in female rats: ovulation, hormonal regulation and possible mechanism(s). **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 133, p. 321-327, 1995b.

LIM, M., JACOBSON-KRAM, D., BOWMAN, R.E. et al. Effect of chronic exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin on sister chromatid exchange levels in peripheral lymphocytes of the Rhesus monkey. **Cell Biol Toxicol**, v. 3, p. 279-284, 1987.

LINDIG, C. **Bundesweite Externe Qualitätsprüfung 1999 – Bestimmung von PCDD/PCDF in Klärschlamm**. Relatório Final, Sociedade de Garantia de Qualidade Analítica e Validação de Métodos. Stuttgart/Alemanha, 1999.

LITARRU, P. Repartition of PCDD and PCDF in the emissions of municipal solid waste incinerators between the particulate and volatile phases. **Waste Manage**, 2005. Article in press. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 25 nov. 2005.

LOHMAN, K., SEIGNEUR, C. Atmospheric fate and transport of dioxins: local impacts. **Chemosphere**, v. 45, p. 161–171, 2001.

MAHNKE, K. **Untersuchungen zur Entstehung und Verbreitung organischer Schadstoffe (PCDD/F, PCB, PAK) in den Tropen und Subtropen**. Tübingen: Universidade de Tübingen, 1997. 208p. il. Dissertação (Doutorado) - Universidade de Tübingen, Instituto de Química Orgânica, Tubingen.

MARPLE, L., BRUNCK, R., THROOP, L. Water solubility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin. **Environ Sci Technol**, v. 20(2), p. 180-182, 1986.

MARTENS, D., BALTA-BROUMA, K., BROTSACK, R. Chemical impact of uncontrolled solid waste combustion to the vicinity of the Kourouпитos ravine, Crete, Greece. **Chemosphere**, v. 36(14), p. 2855-2866, 1998.

MICHALEK, J.E., RAHE, A.J., KULKARNI, P.M. et al. Levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in 1.302 unexposed air force Vietnam-era veterans. **J Expo Anal Environ Epidemiol**, v. 8(1), p. 59-64, 1998.

MOCARELLI, P., BRAMBILLA, P., GERTHOUX, P.M. et al. Change in sex ratio with exposure to dioxin [letter]. **Lancet**, v. 348, p. 409, 1996.

MOCARELLI, P. Seveso: a teaching story. **Chemosphere**, v. 43(4-7), p. 391-402, 2001.

NADAL, M., SCHUHMACHER, V., DOMINGO, J. L. Monitoring persistent organic pollutants in an industrial area of Tarragona (Catalonia, Spain). **Organohalogen Compounds**, v. 66, p. 1305-1313, 2004.

OHSAKO, S., MIYABARA, Y., NISHIMURA, N. et al. Maternal exposure to a low dose 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) suppressed the development of reproductive organs of male rats: dose-dependent increase of mRNA levels of 5 $\alpha$ -reductase type 2 in contrast to decrease of androgen receptor the pubertal ventral prostate. **Toxicol Sci**, v. 60(1), 132-43, 2001.

OLIVEIRA, M. C. N. **Avaliação de compostos orgânicos provenientes da queima de palha de cana-de-açúcar em Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão: resultados parciais**. São Paulo: CETESB, 1996.

OH, J-E., CHOI, S-D., LEE, S-J. Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels. **Chemosphere**, 2006. Article in press. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 25 nov. 2005.

OTT, M.G., ZOBBER, A. Cause specific mortality and cancer incidence among employees exposed to 2,3,7,8-TCDD after a 1953 reactor accident. **Occup Environ Med**, v. 53, p. 606-612, 1996.

PAUSTENBACH, D.J. The U.S.EPA Science Advisory Board Evaluation (2001) of the EPA dioxin reassessment. **Regul Toxicol Pharmacol**, v. 36, p. 211-219, 2002.

PEREIRA, M.S. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behavior and risk to man and biota. **Química Nova**, v. 27(6), p. 934-943, 2004.

PETERSON, R.E., THEOBALD, H.M., KIMMEL, G.L. Developmental and reproductive toxicity of dioxins and related compounds: cross-species comparisons. **Crit Rev Toxicol**, v. 23(3), p. 283-335, 1993.

RANDERATH, K., PUTMAN, K.L., RANDERATH, E. et al. Liver DNA alterations by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioxin in the female rat. **Chemosphere**, v. 18, p. 681-685, 1989.

RAO, M.S., SUBBARAO, V., PRASAD, J.D. et al. Carcinogenesis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the Syrian golden hamster. **Carcinogenesis**, v. 9, p. 1677-1679, 1988.

RAPPE, C. Sources of exposure, environmental concentrations and exposure assessment of PCDDs and PCDFs. **Chemosphere**, v. 27(1-3), p. 211-25, 1993.

REGGIANI, G. Acute human exposure to TCDD in Seveso, Italy. **J Toxicol Environ Health**, v. 6, p. 27-43, 1980.

RORDORF, B.F. Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibenzofurans by vapor pressure correlation method. **Chemosphere**, v. 18, p. 783-788, 1989.

ROZENFELD, S. **Fundamentos da Vigilância Sanitária**. 1ed. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2000.

RYAN, J.J., AMIROVA, Z., CARRIER, G. Sex ratios of children of russian pesticide producers exposed to dioxin. **Environ Health Perspect**, v. 110, p. 699-701, 2002.

SAKURAI, T., KIM, J-G., SUZUKI, N. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediment, soil, fish, shellfish and crab samples from Tokyo Bay area, Japan. **Chemosphere**, v. 40, p. 627-640, 2000.

SCHUHMACHER, M., XIFRÓ, A., LLOBET, J.M. et al. PCDD/Fs in Soil Samples Collected in the Vicinity of a Municipal Solid Waste Incinerator: Human Health Risks. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 33, p. 239-246, 1997.

SCHUHMACHER, M., GRANERO, S., XIFRO, A. et al. Levels of PCDD/Fs in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. **Chemosphere**, v. 37, p. 2127-2137, 1998.

SCHUHMACHER, M., AGRAMUNT, M.C., RODRIGUEZ-LARENA, M.C. et al. Baseline levels of PCDD/Fs in soil and herbage samples collected in the vicinity of a new hazardous waste incinerator in Catalonia, Spain. **Chemosphere**, v. 46(9-10), p. 1343-1350, 2002.

SHIN, K.-J., CHANG, Y.-S. Characterization of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from korean municipal solid waste incinerators. **Chemosphere**, v. 38, p. 2655-2666, 1999.

STANMORE, B.R. Formation of dioxins in combustion systems. **Combustion and Flame**, v. 136, p. 398-427, 2004.

STOCKBAUER, J.W., HOFFMAN, R.E., SCHRAMM, W.F. et al. Reproductive outcomes of mothers with potential exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin. **Am J Epidemiol**, v. 128, p. 410-419, 1988.

TENCHINI, M.L., CRIMAUDO, C., PACCHETTI, G. et al. A comparative cytogenetic study on cases of. Induced abortions in TCDD-exposed and nonexposed women. **Environ Mutagen**, v. 5, p. 73-85, 1983.

THEOBALD, H.M., PETERSON, R.E. In utero and lactational exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-rho-dioxin: effects on development of the male and female reproductive system of the mouse. **Toxicol Appl Pharmacol**, v. 145(1), p. 124-135, 1997.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies**. Washington: Office of Research and Development, 1992. 169p.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Method 1613: Tetra-Through Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS**. Revision: B – Outubro/1994. 89p.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Chemical profile: dioxins**. Washington: USEPA, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em: 15 ago. 2005.

United Nations Environment Programme (UNEP). **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs): Text and Annexes**. Genebra: UNEP Chemicals, 2001.

United Nations Environment Programme (UNEP). **Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances - eastern and western south america regional report**. Genebra: UNEP Chemicals, 2002.

United Nations Environment Programme (UNEP). **Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases**. 1 ed. Genebra: UNEP Chemicals, 2003.

VAN MILLER, J.P., LALICH, J.J., ALLEN, J.R. Increased incidence of neoplasms in rats exposed to low levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. **Chemosphere**, v. 6, p. 537-544, 1977.

WEBER, R., SAKURAI, T., HAGENMAIER, H. Formation and destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators. **Chemosphere**, v. 38, p. 2633-2642, 1999.

World Health Organization (WHO). **Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and Dibenzofurans**. Environmental Health Criteria Series, v. 88, 1989.

World Health Organization (WHO). Consultation on assessment of the health risk of dioxins; re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI): executive summary. **Food Addit Contam**, v. 17(4), p.223-240, 2000.

WITTICH, R. **Biodegradation of Dioxins and Furans**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 289p.

WOLFE, W.H., MICHALEK, J.E., MINER, J.C. et al. Paternal serum dioxin and reproductive outcomes among veterans of Operation Ranch Hand. **Epidemiol**, v. 6, p. 17-22, 1995.

ZOBER, A., MESSERER, P., HUBER, P. Thirty-four-year mortality follow-up of BASF employees exposed to 2,3,7,8-TCDD after the 1953 accident. **Int Arch Occup Environ Health**, v. 62, p. 139-157, 1990.

## IX. ANEXOS

### Anexo 1: Resultados da avaliação da repetibilidade do método

<b>Amostra S1</b>					
	<b>S1 (ng/kg)</b>	<b>S1 (ng/kg) Repetição</b>	<b>Média</b>	<b>Amplitude</b>	<b>CV (%)</b>
2,3,7,8-TCDD	0,29	0,30	0,29	0,01	3,2
1,2,3,7,8-PeCDD	2,54	2,48	2,51	0,04	1,6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,82	0,85	0,83	0,03	3,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,04	1,06	1,05	0,01	1,3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,58	0,50	0,54	0,06	11,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	15,0	15,0	15,0	0,02	0,1
OCDD	80,6	79,6	80,1	0,74	0,9
2,3,7,8-TCDF	0,98	1,04	1,01	0,04	4,4
1,2,3,7,8-PeCDF	0,86	0,89	0,88	0,02	1,9
2,3,4,7,8-PeCDF	0,98	0,98	0,98	0,00	0,0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,89	0,91	0,90	0,01	1,0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,76	0,71	0,73	0,04	5,4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,94	0,97	0,95	0,02	1,8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,21	0,25	0,23	0,03	12,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,84	3,90	3,87	0,04	1,0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,56	0,65	0,61	0,06	10,6
OCDF	3,12	3,01	3,07	0,08	2,6
Soma TCDD	6,23	6,39	6,31	0,11	1,8
Soma PeCDD	6,57	6,46	6,51	0,08	1,2
Soma HxCDD	16,5	16,4	16,5	0,07	0,4
Soma HpCDD	26,9	26,6	26,7	0,22	0,8
Soma TCDF	16,6	16,7	16,6	0,01	0,1
Soma PeCDF	12,6	12,9	12,76	0,17	1,3
Soma HxCDF	8,96	8,82	8,89	0,10	1,1
Soma HpCDF	7,45	7,53	7,49	0,06	0,8
Soma PCDD/F	186	184	185	0,94	0,5
EQT-I	2,99	2,98	2,98	0,01	0,2
EQT-OMS	4,18	4,14	4,16	0,03	0,6



**Anexo 1: Resultados da avaliação da repetibilidade do método (cont.)**

<b>Amostra S2</b>					
	<b>S2 (ng/kg)</b>	<b>S2 (ng/kg) Repetição</b>	<b>Média</b>	<b>Amplitude</b>	<b>CV (%)</b>
2,3,7,8-TCDD	0,21	0,19	0,20	0,01	4,40
1,2,3,7,8-PeCDD	0,52	0,62	0,57	0,07	12,4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,18	0,22	0,20	0,03	45,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,17	0,21	0,19	0,03	14,9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,17	0,21	0,19	0,03	14,9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,91	2,05	1,98	0,10	5,10
OCDD	11,3	13,7	12,5	1,72	13,8
2,3,7,8-TCDF	0,20	0,18	0,19	0,01	6,60
1,2,3,7,8-PeCDF	0,20	0,24	0,22	0,03	12,9
2,3,4,7,8-PeCDF	0,18	0,21	0,20	0,02	10,9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,20	0,24	0,22	0,03	12,6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,17	0,20	0,19	0,02	12,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,21	0,25	0,23	0,03	11,4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,18	0,21	0,20	0,02	10,9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,78	0,75	0,77	0,02	2,60
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,28	0,32	0,30	0,03	9,40
OCDF	0,97	0,91	0,94	0,04	4,50
Soma TCDD	3,77	3,85	3,81	0,05	1,40
Soma PeCDD	1,53	1,59	1,56	0,05	3,02
Soma HxCDD	2,10	2,31	2,20	0,15	6,90
Soma HpCDD	3,25	3,76	3,51	0,36	10,4
Soma TCDF	3,54	3,33	3,43	0,15	4,3
Soma PeCDF	0,38	0,45	0,42	0,05	11,9
Soma HxCDF	1,70	1,90	1,80	0,14	7,9
Soma HpCDF	1,65	1,70	1,67	0,03	2,0
Soma PCDD/F	30,2	33,5	31,8	2,37	7,5
EQT-I	0,76	0,84	0,80	0,06	7,3
EQT-OMS	1,01	1,14	1,07	0,09	8,6

## Anexo 2: Resultados da avaliação da reprodutibilidade do método

<b>Lodo A</b>					
	<b>Valores obtidos em 2005 (ng/Kg)</b>	<b>Média Interlab 1999 (ng/Kg)</b>	<b>DesvPad Interlab 1999</b>	$\Delta$	<b>Z-Score</b>
2,3,7,8-TCDD	0,73	0,6	0,18	0,13	0,75
1,2,3,7,8-PeCDD	3,41	3,0	0,61	0,41	0,67
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4,20	4,4	1,14	-0,20	-0,17
1,2,3,6,7,8-HxCDD	14,2	15,0	3,05	-0,83	-0,27
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,15	7,9	1,66	-0,75	-0,45
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	252	243,7	24,09	7,90	0,33
OCDD	1832	1967,0	320,57	-134,69	-0,42
2,3,7,8-TCDF	6,13	5,8	0,71	0,33	0,47
1,2,3,7,8-PeCDF	5,95	6,3	1,90	-0,35	-0,18
2,3,4,7,8-PeCDF	7,03	7,7	1,08	-0,67	-0,62
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,95	8,7	1,52	-0,75	-0,49
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,21	7,3	0,85	-0,09	-0,10
2,3,4,6,7,8-HxCDF	8,67	8,2	1,72	0,47	0,27
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,92	0,8	0,35	0,12	0,36
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	72,7	69,0	8,09	3,66	0,45
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4,60	3,9	0,93	0,70	0,76
OCDF	152	153,2	14,96	-1,56	-0,10
Soma TCDD	39,8	29,4	6,92	10,35	1,50
Soma PeCDD	54,9	53,4	10,56	1,54	0,15
Soma HxCDD	164	158,5	26,24	5,49	0,21
Soma HpCDD	489	466,0	44,19	23,08	0,52
Soma PCDD	2580	2695,2	255,28	-115,12	-0,45
Soma TCDF	96,9	100,5	19,04	-3,62	-0,19
Soma PeCDF	121	104,7	29,74	15,82	0,53
Soma HxCDF	79,6	88,0	16,92	-8,41	-0,50
Soma HpCDF	127	113,5	12,58	13,95	1,11
Soma PCDF	576	555,0	60,18	21,08	0,35
<b>EQT-I</b>	<b>17,2</b>	<b>16,9</b>	<b>1,40</b>	<b>0,27</b>	<b>0,19</b>

**Anexo 2: Resultados da avaliação da reprodutibilidade do método (cont.)**

<b>Lodo B</b>					
	<b>Valores obtidos em 2005 (ng/Kg)</b>	<b>Média Interlab 1999 (ng/Kg)</b>	<b>DesvPad Interlab 1999</b>	$\Delta$	<b>Z-Score</b>
2,3,7,8-TCDD	1,02	0,9	0,33	0,12	0,37
1,2,3,7,8-PeCDD	4,45	5,5	1,20	-1,05	-0,87
1,2,3,4,7,8-HxCDD	14,64	15,9	2,43	-1,26	-0,52
1,2,3,6,7,8-HxCDD	67,2	65,6	6,28	1,63	0,26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	30,06	30,3	4,53	-0,24	-0,05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1417	1382,4	113,55	34,69	0,31
OCDD	5451	5122,2	625,37	328,38	0,53
2,3,7,8-TCDF	7,59	7,2	1,01	0,39	0,38
1,2,3,7,8-PeCDF	4,96	5,6	1,14	-0,64	-0,56
2,3,4,7,8-PeCDF	8,23	7,4	0,96	0,83	0,87
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8,54	8,9	1,41	-0,36	-0,25
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6,42	6,8	1,06	-0,38	-0,36
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7,21	6,4	1,24	0,81	0,65
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,17	0,9	0,60	0,27	0,45
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	93,9	100,4	10,14	-6,47	-0,64
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5,32	4,4	1,10	0,92	0,84
OCDF	210	242,3	16,95	-32,38	-1,91
Soma TCDD	171	141,7	16,38	29,17	1,78
Soma PeCDD	270	247,5	55,38	22,20	0,40
Soma HxCDD	648	676,7	44,74	-29,09	-0,65
Soma HpCDD	2412	2350,3	206,74	61,73	0,30
Soma PCDD	8958	8507,9	659,97	449,78	0,68
Soma TCDF	117,4	102,6	14,06	14,77	1,05
Soma PeCDF	111	99,7	18,67	10,99	0,59
Soma HxCDF	85,6	91,8	16,69	-6,25	-0,37
Soma HpCDF	161	163,3	21,39	-1,90	-0,09
Soma PCDF	685	706,7	63,15	-21,78	-0,34
<b>EQT-I</b>	<b>42,7</b>	<b>42,1</b>	<b>2,42</b>	<b>0,62</b>	<b>0,26</b>

### **Anexo 3: Resultados detalhados dos níveis de PCDD/Fs nas amostras**

<i>em ng/kg</i>	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>
23,7,8-TCDD	0,29	0,21	< 0,33	0,16	< 0,24	< 0,16	1,88	< 0,35*
1,2,3,7,8-PeCDD	2,54	0,52	< 0,80	1,52	0,84	< 0,51	14,8	9,59
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,82	< 0,18	0,74	0,48	< 0,40	< 0,25	4,02	2,61
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,04	< 0,17	0,23	0,60	< 0,38	< 0,26	8,46	6,67
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,58	< 0,17	0,41	0,43	< 0,36	< 0,28	5,20	5,10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	15,0	1,91	2,15	7,64	2,55	1,94	209	141
OCDD	80,6	11,3	14,4	57,1	21,5	9,71	1499	1096
<hr/>								
2,3,7,8-TCDF	0,98	0,20	0,38	0,79	0,16	0,47	5,66	4,85
1,2,3,7,8-PeCDF	0,86	< 0,20	< 0,49	0,53	< 0,31	0,50	3,45	3,28
2,3,4,7,8-PeCDF	0,98	< 0,18	< 0,48	1,09	< 0,27	< 0,27	4,27	4,05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,89	0,20	0,22	0,77	0,20	< 0,20	6,79	5,47
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,76	0,17	0,32	0,62	< 0,20	< 0,22	3,92	5,63
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,94	0,21	0,46	0,41	0,14	< 0,25	2,94	6,41
1,2,3,7,8,9-HxCDF	< 0,21	< 0,18	< 0,33	0,22	< 0,18	< 0,28	< 0,94	1,57
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,84	0,78	0,90	2,59	0,45	0,90	24,6	22,8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,56	< 0,28	< 0,65	0,43	< 0,42	< 0,05	2,84	3,26
OCDF	3,12	0,97	0,84	2,34	0,54	0,86	29,0	24,0
<hr/>								
Total PCDD	137	21,9	27,3	104	34,4	17,8	2254	1561
Total PCDF	48,8	8,24	13,7	34,4	4,47	10,1	346	349
Total PCDD/Fs	186	30,2	41,0	139	38,9	28,0	2600	1911
<hr/>								
EQT-I	2,99	0,76	1,36	2,09	1,07	0,84	19,3	14,0
EQT-OMS	4,18	1,01	1,74	2,80	1,47	1,08	25,3	17,7

### **Anexo 3: Resultados detalhados dos níveis de PCDD/Fs nas amostras (cont.)**

<i>em ng/kg</i>	F1	F2	F3	R1	R2	R3	T1	T2
2,3,7,8-TCDD	0,27	< 0,20	< 0,03	0,35	0,65	0,47	< 0,23	< 0,47
1,2,3,7,8-PeCDD	1,23	0,87	0,64	1,62	2,65	1,30	< 0,30	1,11
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,14	3,06	0,31	6,27	5,58	1,59	< 0,44	1,16
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,78	< 0,25	0,45	8,34	18,7	1,13	1,51	0,83
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2,34	< 0,27	0,36	5,59	11,2	1,02	0,82	1,10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	30,9	1,11	7,47	265	1129	15,0	14,4	10,8
OCDD	57,1	3,99	55,3	2242	8350	73,4	77,3	58,6
<hr/>								
2,3,7,8-TCDF	2,86	0,42	0,64	1,24	2,00	1,32	4,03	2,43
1,2,3,7,8-PeCDF	6,09	< 0,39	0,30	1,74	1,73	1,40	2,15	1,33
2,3,4,7,8-PeCDF	12,7	< 0,36	0,63	2,03	2,51	1,40	1,99	1,74
1,2,3,4,7,8-HxCDF	15,6	0,20	0,64	3,23	3,63	1,22	2,67	1,88
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15,4	0,14	0,29	4,66	3,40	1,23	2,43	1,47
2,3,4,6,7,8-HxCDF	22,4	0,26	0,45	6,19	4,48	1,50	4,09	3,26
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6,67	< 0,29	< 0,03	< 0,55	1,24	< 0,68	0,55	< 0,65
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	87,4	0,69	1,55	109	36,0	5,85	10,7	7,53
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	9,73	< 0,31	0,38	5,79	5,88	0,64	< 0,35	0,98
OCDF	32,3	0,78	1,43	375	89,2	3,91	13,5	16,2
<hr/>								
Total PCDD	178	32,7	87,5	2765	10787	158	221	139
Total PCDF	484	13,0	20,6	759	289	76,5	128	93,3
Total PCDD/Fs	662	45,7	108	3524	11076	235	349	232
<hr/>								
EQT-I	16,0	1,35	1,15	12,3	28,5	3,15	3,48	3,51
EQT-OMS	16,6	1,78	1,42	10,7	22,2	3,72	3,55	4,00

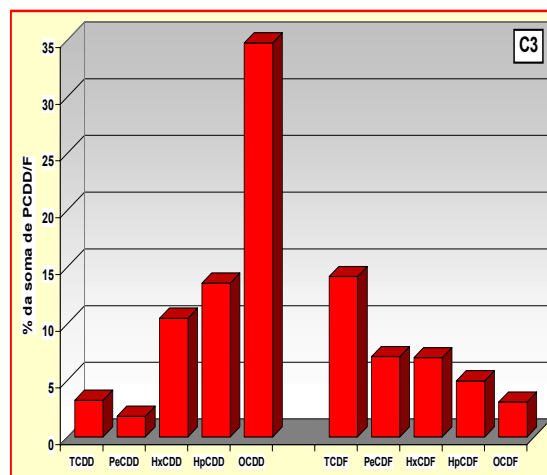
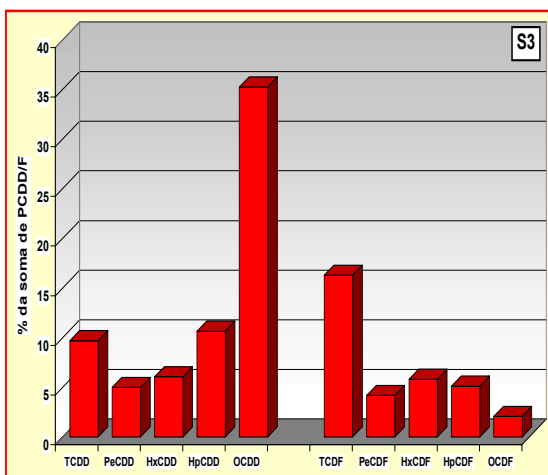
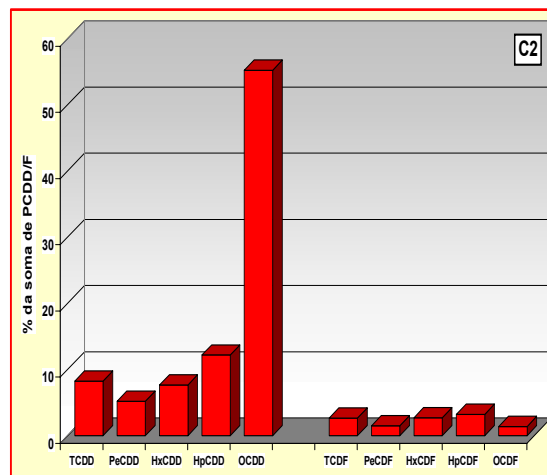
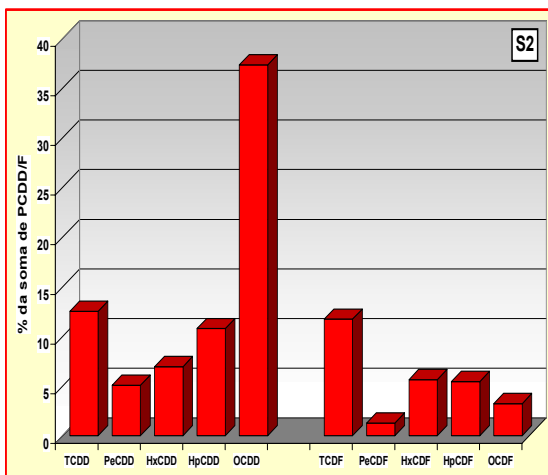
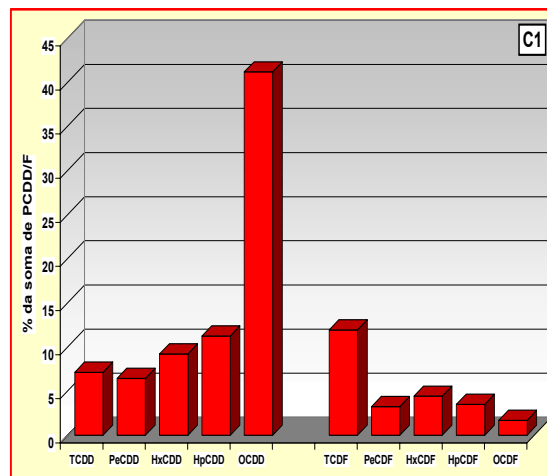
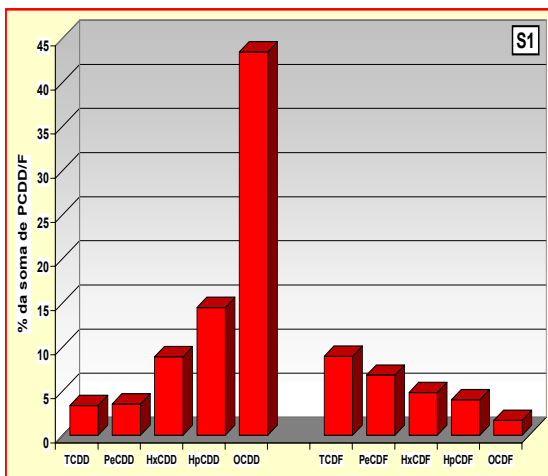
### **Anexo 3: Resultados detalhados dos níveis de PCDD/Fs nas amostras (cont.)**

<i>em ng/kg</i>	<b>CR1</b>	<b>CR2</b>	<b>CJ1</b>	<b>CJ2</b>	<b>CJ3</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>
2,3,7,8-TCDD	< 0,05	0,15	0,50	1,29	0,81	< 0,23	0,86
1,2,3,7,8-PeCDD	< 0,19	0,78	3,08	18,3	2,30	0,58	2,17
1,2,3,4,7,8-HxCDD	< 0,32	< 0,05	2,36	1,47	5,49	< 0,22	0,94
1,2,3,6,7,8-HxCDD	< 0,32	0,50	4,21	2,15	6,58	0,65	1,23
1,2,3,7,8,9-HxCDD	< 0,31	0,79	2,93	1,63	5,80	0,75	0,94
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	9,54	5,93	111	74,7	135	4,34	32,1
OCDD	60,5	33,6	680	618	672	28,2	256
<hr/>							
2,3,7,8-TCDF	0,69	0,24	3,13	3,26	6,48	0,40	0,54
1,2,3,7,8-PeCDF	0,66	0,31	3,07	1,07	5,52	0,51	0,61
2,3,4,7,8-PeCDF	0,61	0,22	4,44	2,19	9,29	0,44	0,44
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,45	0,33	4,55	4,01	7,37	0,46	0,56
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,62	0,30	4,75	1,45	8,30	0,41	0,50
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,08	< 0,04	5,06	2,17	12,0	0,96	0,62
1,2,3,7,8,9-HxCDF	< 0,10	< 0,05	1,91	0,44	2,91	< 0,25	< 0,25
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,05	1,72	21,0	15,5	41,5	2,53	2,60
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	< 0,41	< 0,10	1,51	2,14	3,69	< 0,30	< 0,18
OCDF	3,59	1,62	14,3	41,2	32,3	1,88	2,63
<hr/>							
Total PCDD	87,2	56,9	1012	963	1127	54,1	355
Total PCDF	22,9	15,5	280	165	445	22,7	25,6
Total PCDD/Fs	110	72,5	1291	1128	1573	76,8	382
<hr/>							
EQT-I	0,96	1,00	9,33	14,8	14,9	1,27	3,36
EQT-OMS	0,99	1,36	10,2	23,3	15,4	1,53	4,21

### **Anexo 3: Resultados detalhados dos níveis de PCDD/Fs nas amostras (cont.)**

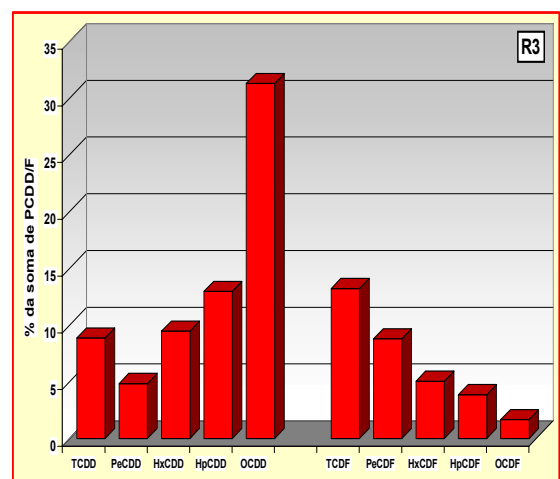
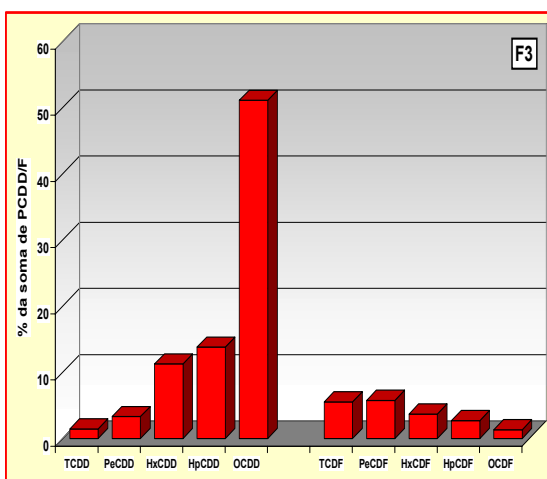
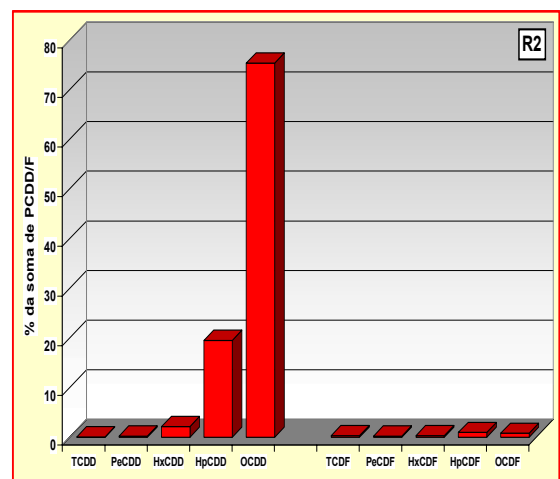
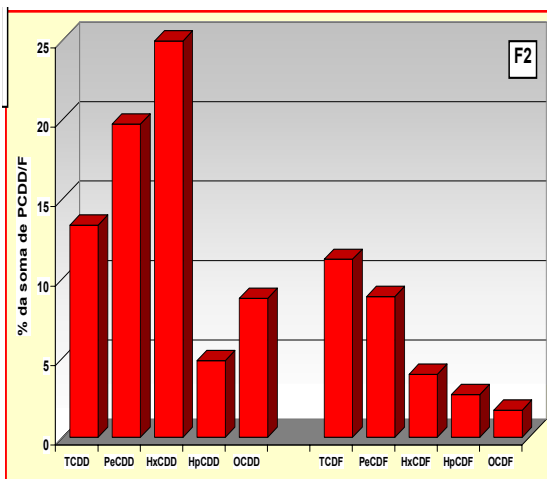
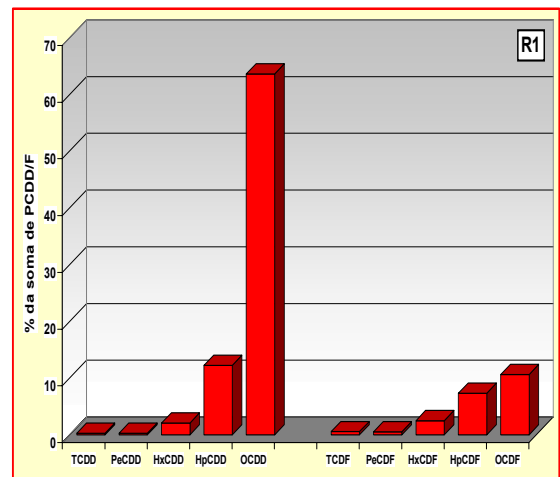
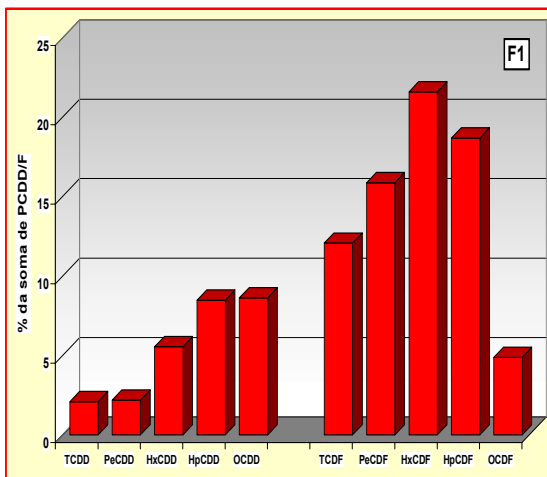
<i>em ng/kg</i>	<b>CM1</b>	<b>CM2</b>	<b>CM3</b>	<b>CM4</b>	<b>CM5</b>	<b>CM6</b>	<b>CM7</b>	<b>CM8</b>
2,3,7,8-TCDD	< 0,30	< 0,21	< 0,16	< 0,12	< 0,16	< 0,13	< 0,68	< 0,12
1,2,3,7,8-PeCDD	< 0,29	< 0,56	< 0,26	< 0,31	< 0,22	< 0,23	< 0,71	< 0,44
1,2,3,4,7,8-HxCDD	< 0,21	< 0,55	< 0,45	< 0,21	< 0,17	< 0,17	< 0,63	< 0,20
1,2,3,6,7,8-HxCDD	< 0,20	< 0,52	< 0,40	< 0,21	< 0,15	< 0,16	< 0,64	< 0,20
1,2,3,7,8,9-HxCDD	< 0,21	< 0,51	< 0,48	< 0,20	< 0,15	< 0,15	< 0,63	< 0,19
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	< 0,62	3,48	< 0,42	1,34	1,08	1,52	1,68	2,88
OCDD	3,32	23,6	4,4	4,83	8,08	6,09	13,7	23,6
2,3,7,8-TCDF	< 0,59	0,20	< 0,29	< 0,14	0,16	0,69	< 0,54	< 0,20
1,2,3,7,8-PeCDF	< 0,14	< 0,34	< 0,41	< 0,30	0,23	0,46	< 0,51	< 0,20
2,3,4,7,8-PeCDF	< 0,14	< 0,31	< 0,39	< 0,25	0,33	0,45	< 0,51	< 0,18
1,2,3,4,7,8-HxCDF	< 0,19	0,31	< 0,39	< 0,11	0,23	0,38	< 0,44	< 0,13
1,2,3,6,7,8-HxCDF	< 0,18	0,23	< 0,36	< 0,11	0,18	0,36	< 0,40	< 0,13
2,3,4,6,7,8-HxCDF	< 0,19	0,31	< 0,42	< 0,11	0,22	0,34	< 0,38	< 0,14
1,2,3,7,8,9-HxCDF	< 0,22	< 0,31	< 0,53	< 0,14	< 0,12	< 0,16	< 0,52	< 0,16
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	< 0,26	0,75	< 0,24	< 0,18	0,74	0,91	< 0,58	< 0,28
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	< 0,29	< 0,64	< 0,30	< 0,21	< 0,14	< 0,24	< 0,56	< 0,20
OCDF	< 0,55	1,08	< 0,48	< 0,41	< 0,25	0,58	< 0,66	0,52
Total PCDD	5,15	35,9	6,54	7,22	12,5	11,6	20,4	30,5
Total PCDF	2,75	8,94	3,81	1,96	8,39	23,2	5,10	4,49
Total PCDD/Fs	7,90	44,8	10,4	9,18	20,9	34,8	25,5	35,0
EQT-I	0,74	1,03	0,85	0,56	0,61	0,77	1,78	0,63
EQT-OMS	0,88	1,29	0,98	0,71	0,71	0,88	2,12	0,83

## Anexo 4: "Impressão digital" das amostras analisadas

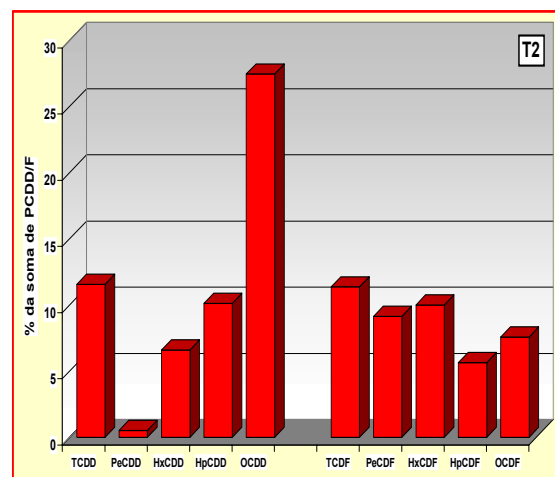
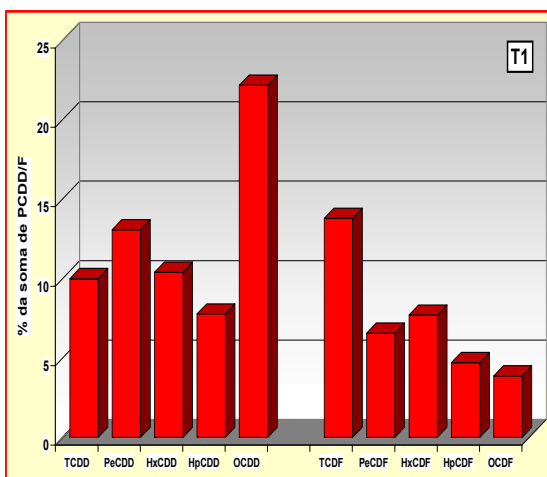
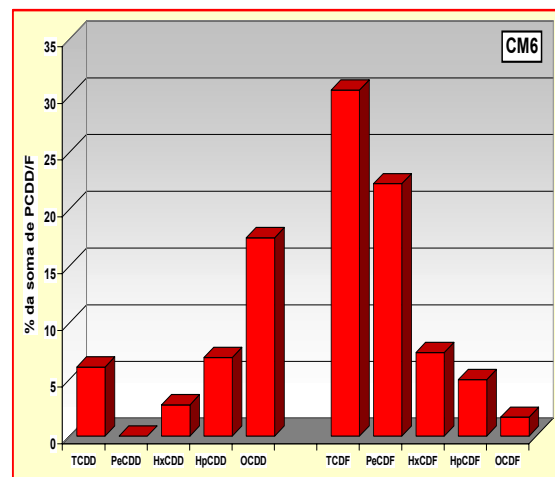
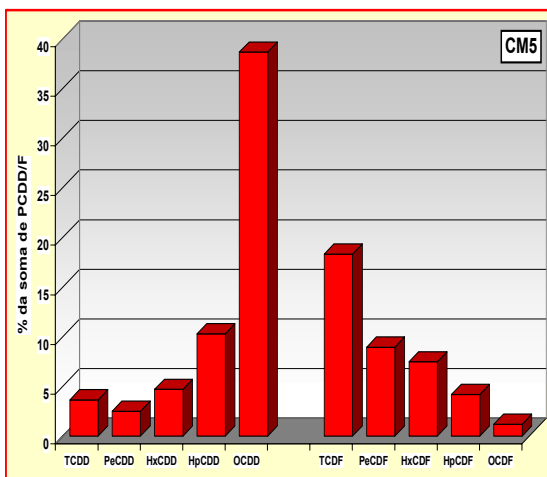
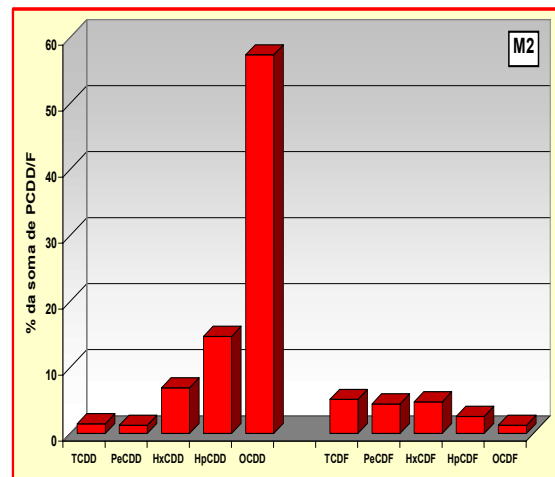
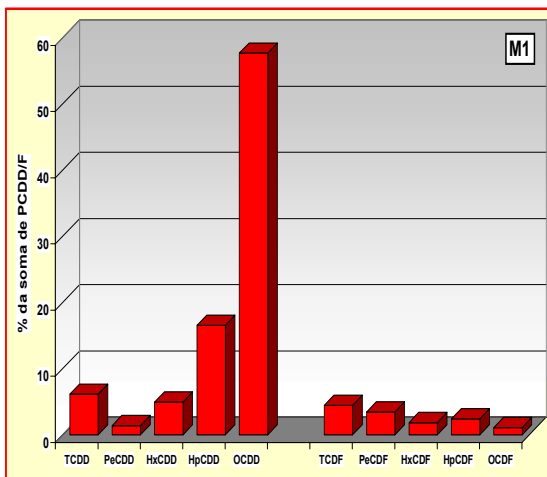




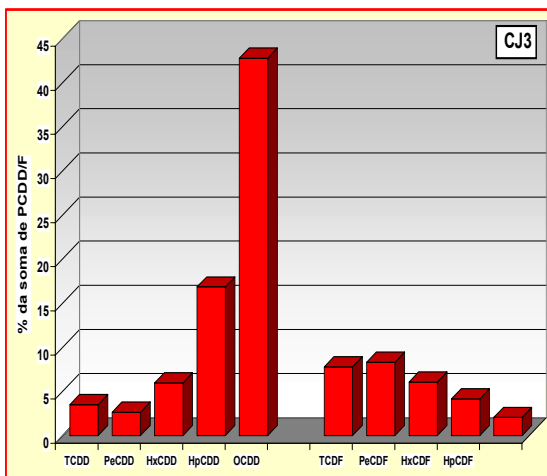
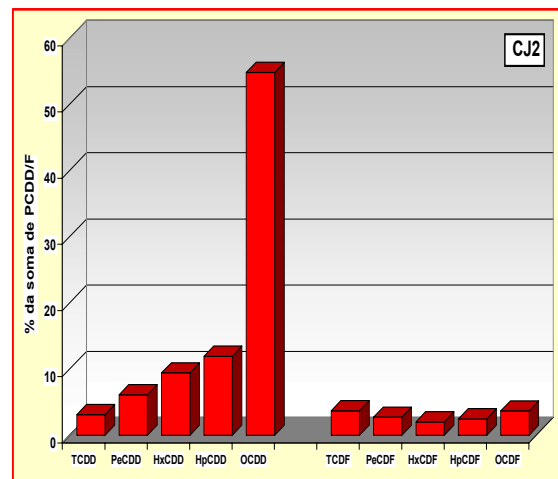
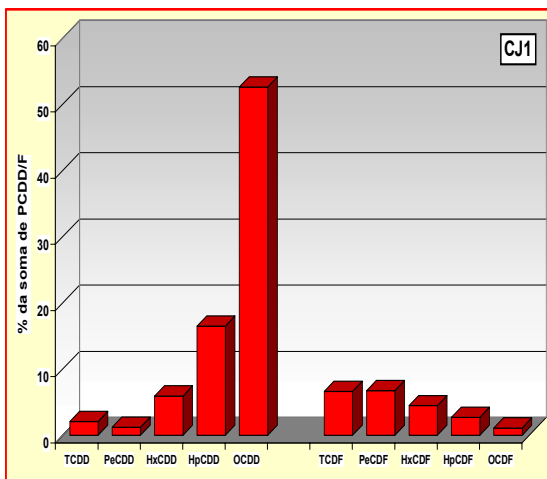
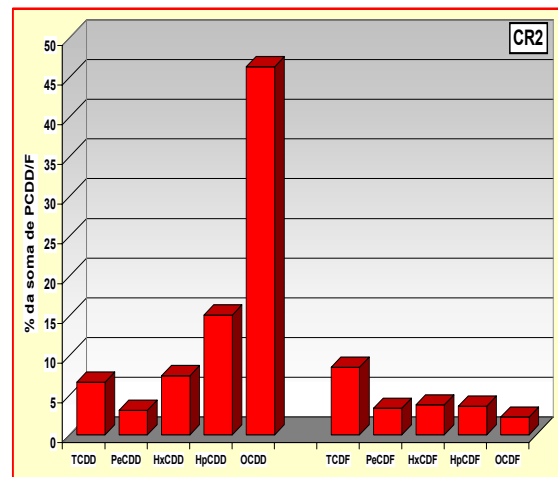
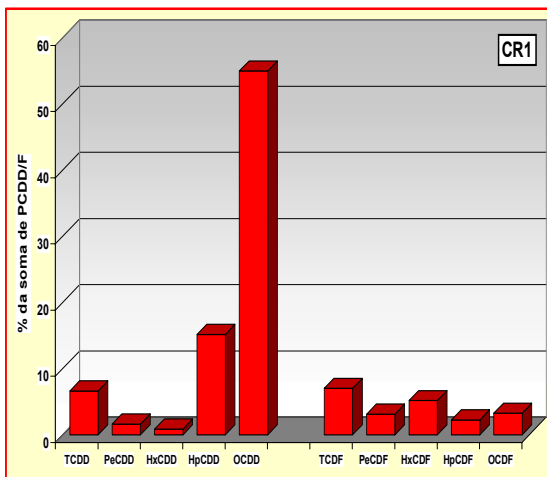
**Anexo 4: "Impressão digital" das amostras analisadas (cont.)**



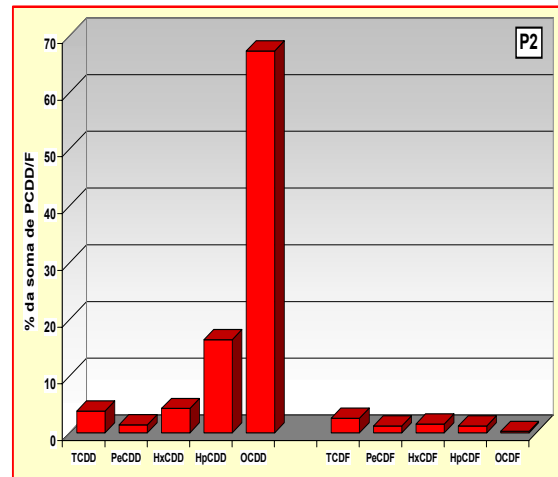
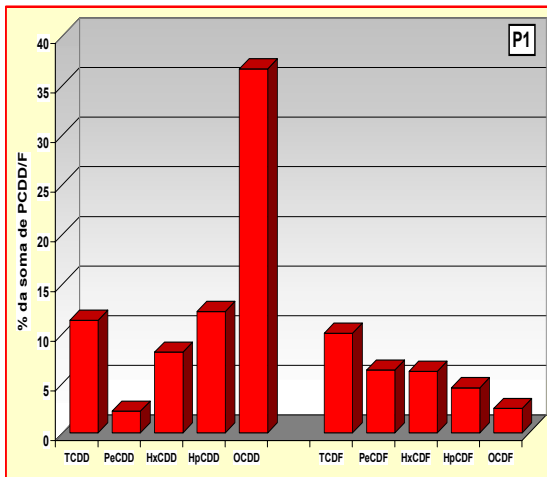
**Anexo 4: “Impressão digital” das amostras analisadas (cont.)**



**Anexo 4: "Impressão digital" das amostras analisadas (cont.)**

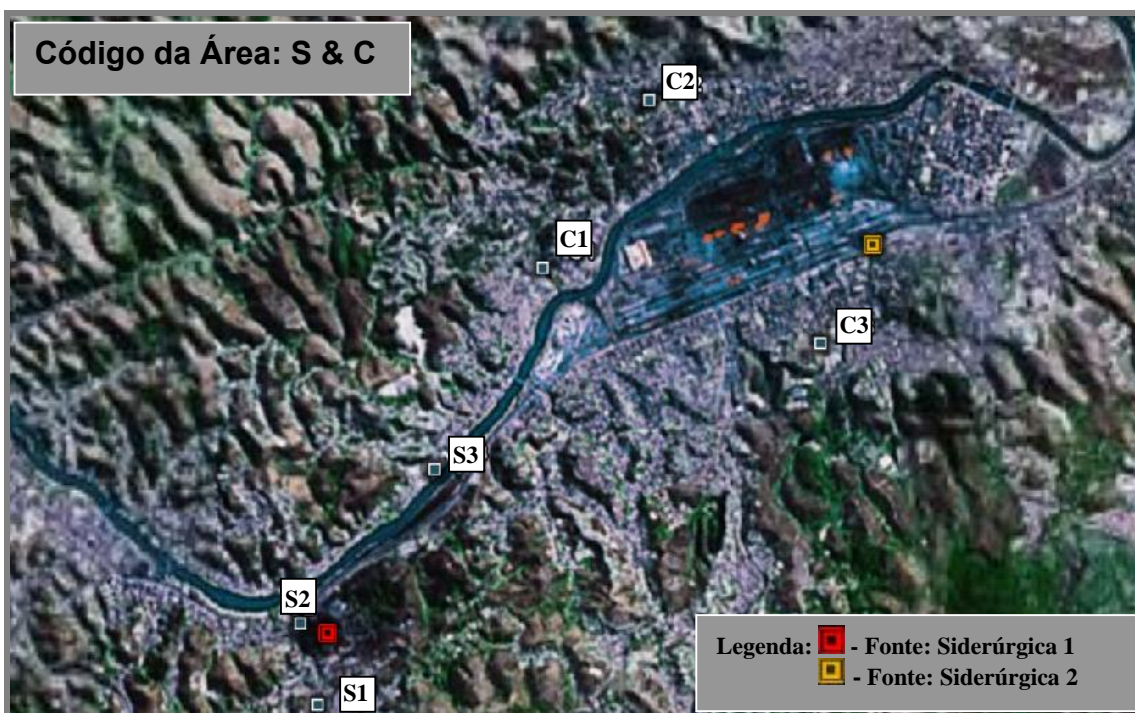


**Anexo 4: "Impressão digital" das amostras analisadas (cont.)**



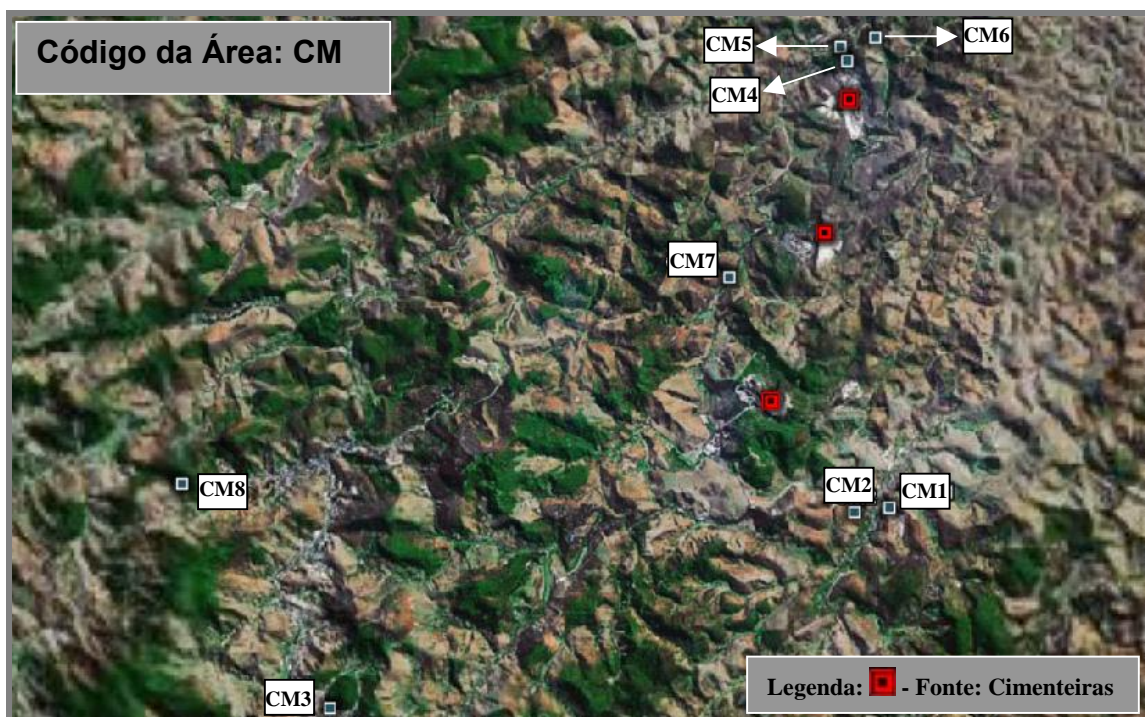
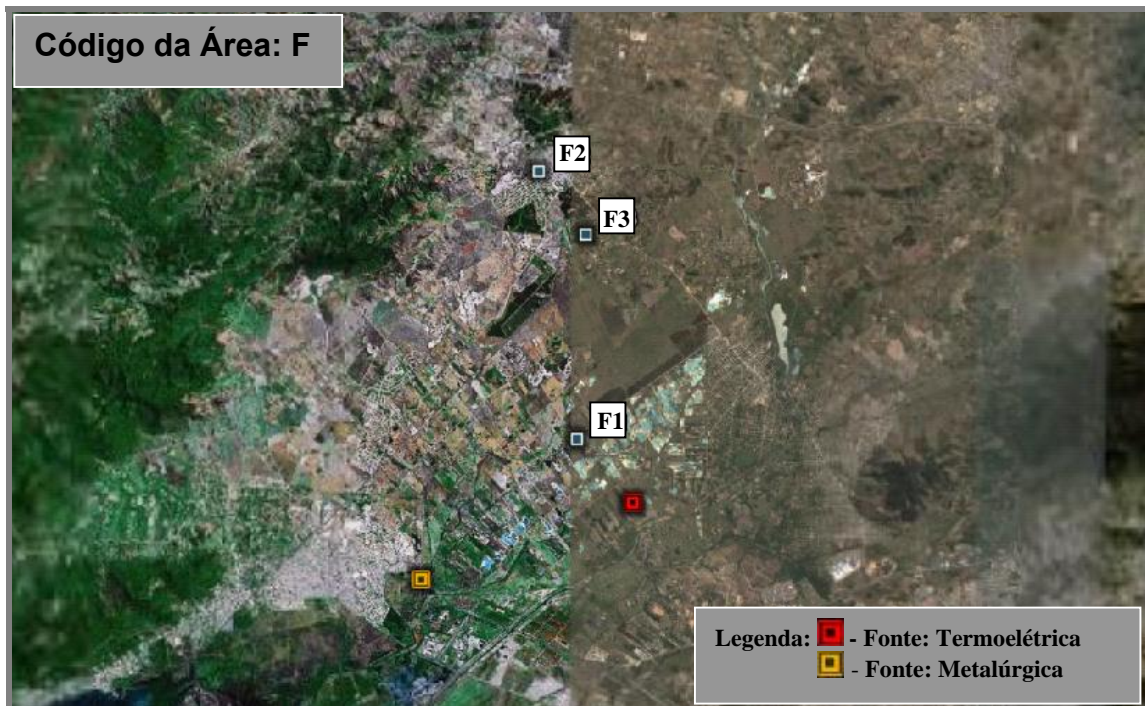
## Anexo 5: Mapas dos pontos de coleta das amostras

Obs: todos os mapas estão em escalas diferentes



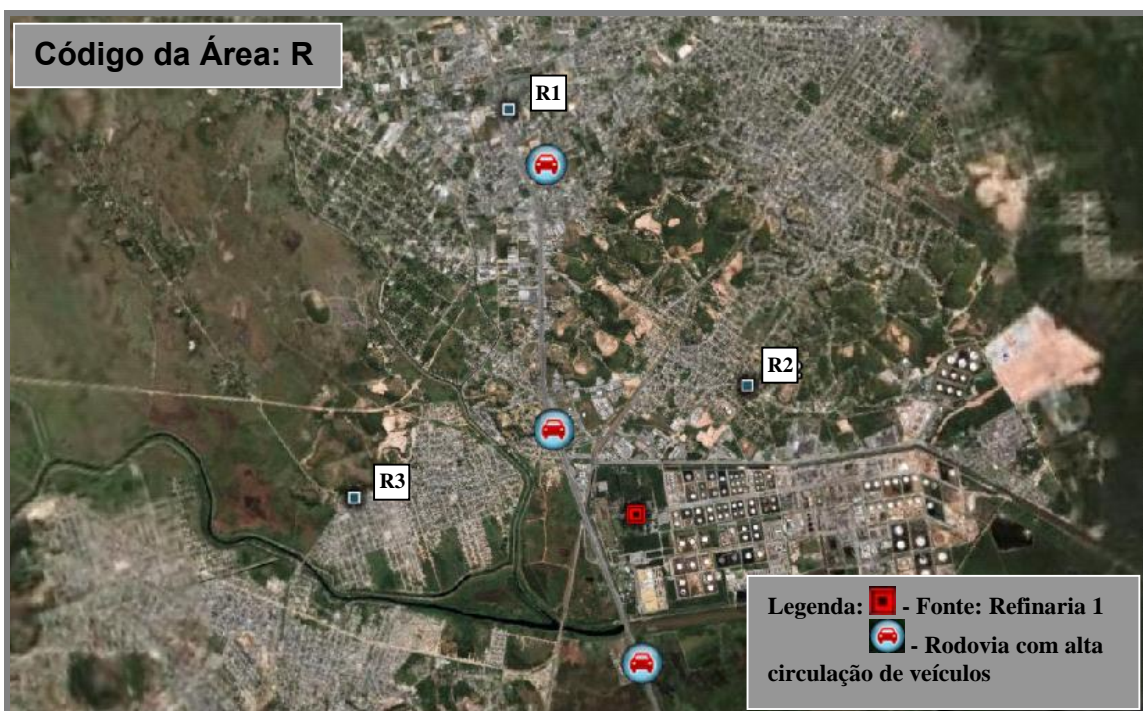


**Anexo 5: Mapas dos pontos de coleta das amostras (cont.)**





**Anexo 5: Mapas dos pontos de coleta das amostras (cont.)**



**Anexo 5: Mapas dos pontos de coleta das amostras (cont.)**





**Anexo 6: Mapa do Estado do Rio de Janeiro com as áreas de coleta**

