

PEDRO LUIZ SOLDÁ

**A IMPORTÂNCIA DA AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE
DIOXINAS NA ATMOSFERA CAUSADA POR
VEÍCULOS AUTOMOTORES MOVIDOS A GASOLINA
E A DIESEL**

SÃO CAETANO DO SUL
2007

PEDRO LUIZ SOLDÁ

**A IMPORTÂNCIA DA AVALIAÇÃO DA EMISSÃO DE
DIOXINAS NA ATMOSFERA CAUSADA POR
VEÍCULOS AUTOMOTORES MOVIDOS A GASOLINA
E A DIESEL**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA A ESCOLA
DE ENGENHARIA MAUÁ DO CENTRO
UNIVERSITÁRIO DO INSTITUTO MAUÁ DE
TECNOLOGIA, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Linha de Pesquisa: Impacto Ambiental de Processos
Químicos

Orientador: Prof. Dr. Márcio J. Estefano Oliveira

SÃO CAETANO DO SUL
2007

Soldá, Pedro Luiz

A importância da avaliação da emissão de dioxinas na atmosfera causada por veículos automotores movidos a gasolina e a diesel/ Pedro Luiz Solda. -- São Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 2007.

52 p.

Orientador: Prof. Dr.Márcio J. Estefano Oliveira

Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2007.

1. Dioxina – Emissão. 2. Automóveis – Dissertação. I. Prof. Dr. Oliveira, Márcio J. Estefano. II. Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. III. Título.

Prudência e Sobriedade

Vigiai, pois, com cuidado sobre a vossa conduta: que ela não seja conduta de insensatos, mas de sábios que aproveitam ciosamente o tempo, pois os dias são maus. Não sejais imprudentes, mas procurai compreender qual seja à vontade de Deus.

Efésios 5, 15 – 17

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcio J. Estefano Oliveira, pela amizade, confiança, apoio, paciência, pela orientação e empenho na elaboração deste trabalho.

A Margareth, secretária da Pós-Graduação, pela sua presteza, disponibilidade e amizade.

A Inês, técnica do laboratório de instrumentação da EEM, pelo apoio e incentivo.

A meu irmão Vagner pela disposição em digitar as tabelas e pelo incentivo.

A meu sobrinho Vinicius e minha sobrinha Daniela pela tradução de alguns itens do trabalho.

A Regiane pela valiosa ajuda na revisão e correção do trabalho.

A todos os meus amigos e conhecidos que de alguma maneira ajudaram no desenvolvimento do meu trabalho.

**A minha esposa Mirian, dedico este trabalho
pelo apoio, incentivo e pela paciência em todos os
momentos.**

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 METODOLOGIA	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1 CARACTERÍSTICAS	7
4.2 FONTES DAS DIOXINAS	9
4.3 FONTES EMISSORAS PRINCIPAIS	9
4.4 ESTIMATIVA DE EMISSÃO	10
4.5 ROTA DE EXPOSIÇÃO	11
4.6 EFEITOS DAS DIOXINAS	12
4.6.1 Efeitos na reprodução, no desenvolvimento e no sistema imunológico	13
4.6.2 Toxicidade no desenvolvimento	14
4.6.3 Toxicidade reprodutiva	14
4.6.4 Carcinogenicidade	15
4.7 ESTUDOS DAS DIOXINAS NO BRASIL	16
5 POLUIÇÃO VEICULAR	17
5.1 GASES DE ESCAPE – EMISSÕES	18
5.2 MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO E CICLO DIESEL	19
5.3 COMPOSIÇÃO DA GASOLINA	19
5.3.1 Principais substâncias encontradas na gasolina	20
5.3.2 Aditivos da gasolina	21
5.4 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DIESEL COMBUSTÍVEL	22
5.4.1 Principais componentes do óleo diesel	23
5.4.2 Aditivos do óleo diesel	23
6 DIOXINAS NA POLUIÇÃO VEICULAR	25
6.1 TESTES REALIZADOS NOS VEÍCULOS AUTOMOTORES	25
6.2 INVENTÁRIO DAS EMISSÕES DE DIOXINAS VEICULARES	28
6.3 O TRANSPORTE EM SÃO PAULO	31
6.4 SIMULAÇÃO DE EMISSÃO DE DIOXINAS POR VEÍCULOS AUTOMOTORES NA R.M.S.P	33
7 DISCUSSÃO	35
8 CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS	39
ANEXO – 1	45

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1	Estrutura das dioxinas/furanos: As posições 1 a 8 podem ligar-se com hidrogênio ou cloro.	7
FIGURA 4.2	Vias de entrada e dose média de dioxinas e furanos recebida por norte americano (%)	12
FIGURA 6.1	Padrões de TCDFs em escapamentos de carros abastecidos com gasolina com chumbo (A), em partículas do ar de Göteborg sob condições inversas (B) e em gases emitidos pelo incinerador do aterro municipal de Umeå (C).	28
FIGURA 6.3	Estimativa da frota de automóveis – 2005	32

LISTA DE QUADROS

QUADRO 4.1	Dioxinas/furanos do sistema I-TEQ (Internacional Toxic Equivalent do 2, 3, 7, 8, PCDD).	8
QUADRO 4.2	Características de alguns dos principais incineradores instalados no Brasil	16
QUADRO 5.1	Diferença do funcionamento dos motores nos quatro ciclos de funcionamento.	19
QUADRO 6.1	Descrição e Resultado de Estudo Testando a Emissão de CDDs e CDFs em Veículos.	45
QUADRO 6.2	Fator de Emissões de Congêneres CDD/CDF em Automóvel a Diesel.	46
QUADRO 6.3	Fator de Emissão de Congêneres CDD/CDF em caminhão a Diesel.	47
QUADRO 6.4	Fator de Emissão de Congêneres CDD/CDF em Automóvel a Gasolina com Chumbo.	48
QUADRO 6.5	Fator de Emissão de Congêneres CDD/CDF em Automóvel a Gasolina sem Chumbo (Sem Conversor Catalítico).	49
QUADRO 6.6	Fator de Emissão de Congêneres CDD/CDF em Automóvel a Gasolina (Com Conversor Catalítico).	50
QUADRO 6.7	Resultado do Teste de Estudo em Túnel na Europa.	51
QUADRO 6.8	Estudo no Túnel Harbor Baltimore de Emissão Estimados para Veículos Pesados (HD) a Diesel.	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1	Estimativa anual da emissão de dioxinas/furanos em Portugal, baseada nas informações do <i>European Dioxin Inventory</i> .	10
TABELA 4.2	Porcentagem estimada de varias fontes na contribuição da emissão anual total de dioxinas nos EUA em 1994	11
TABELA 5.1	Parâmetros da gasolina Convencional e Modelo Complexo	22
TABELA 6.1	TCDD-equivalente na emissão de veículos leves abastecidos com gasolina com chumbo.	26
TABELA 6.2	TCDD-equivalente de veículos leves abastecidos com gasolina sem chumbo.	26
TABELA 6.3	Níveis de PCDDs e PCDFs em escapamentos de veículos leves e de análises de óleos lubrificantes de motor semi-sintético após o ciclo de teste.	27
TABELA 6.4	Emissões de PCDD/PCDF por setor e país. Ano de referência aproximado 1995. Fluxo em g I- TEQ/a.	30

ABREVIATURAS

1, 2, 3, 4, 7,8 HCDF- Hexaclorodibenzenofuranos

1, 2, 3, 7,8 PCDF - Policlorodibenzeno-para-furanos

2, 3, 4, 7,8 PCDF- Policlorodibenzeno-para-furanos

2, 3, 7,8 TCDD tetraclorodibenzeno-para-dioxina

2, 3, 7,8 TCDF -Tetraclorodibenzenofuranos

ANFAVEA - Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores

CONAMA - Instituído pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente

EPA - Environmental Protection Agency

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

ETBE - Éter Etil-Terbutílico

HAPs - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

I – TEF – Internacional Toxic Equivalent Faktor

I - TEQ – Internacional Toxic Equivalente Value

ID - Índice de Desempenho

IP - Índice de Permanência

IU - Índice de utilização

MMT - Metilciclopentadienil Magnésio Tricarbonilo

MTBE - Éter Metil-Terbutílico

OMS - Organização Mundial de Saúde

PCB - Policlorobifenis

PCDDs - Policlorodibenzeno-para-dioxinas

PCDFs - Policlorodibenzeno-para-furanos

POPs - Compostos Orgânicos Persistentes

PROCONVE - Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

RMSP - Região Metropolitana de São Paulo

SO₂ - Óxido de Enxofre

TDI - Ingestão Diária Tolerável

WHO - World Health Organization

UNIDADES DE MEDIDAS

° C – Grau Celsius

g - Grama

mg - Miligrama - 10^{-3} g

µg - Micrograma - 10^{-6} g

ng - Nanograma - 10^{-9} g

pg - Picograma - 10^{-12} g

ppm – Partes por milhão

RESUMO

Os veículos automotores desempenham em todo mundo um papel fundamental dentro do contexto ambiental, visto que suas emissões são prejudiciais à saúde e ao bem estar do homem.

A Região Metropolitana de São Paulo, que abrange a capital e mais 38 municípios vizinhos, apresenta uma frota estimada em torno de 8 milhões de veículos automotores que circulam diariamente, e como qualquer conglomerado urbano de porte mundial, possui uma intensa atividade econômica desenvolvida nesses pólos, que gera um número elevado de viagens, provocando congestionamentos que têm alcançado uma média de 200 quilômetros de extensão.

Os congestionamentos refletem um gasto excessivo de combustível em veículos automotores movidos a gasolina e veículos automotores movidos a diesel. Este problema reflete na elevação dos padrões de poluição do ar. Seus efeitos se fazem sentir não apenas em um local, mas em nível regional e global, podendo agravar-se com o passar do tempo.

O problema da poluição do ar por veículos automotores não se restringe apenas aos poluentes convencionais que são emitidos em grandes quantidades. Segundo Marklund e outros, foram identificados em experimentos a emissão de Policlorodibenzeno-para-dioxinas (PCDD) e Policlorodibenzenofuranos (PCDF) em escapamentos de veículos automotores que usavam gasolina e diesel. O termo dioxinas é usado para denominar uma família de compostos aromáticos constituída por três grupos principais, que são: Policlorodibenzeno-para-dioxinas (PCDD), Policlorodibenzenofuranos (PCDF) e Policlorobifenis (PCB).

As dioxinas são essencialmente subprodutos dos processos industriais, são produzidos a partir de materiais não diretamente relacionados a esses compostos (ex: produtos do petróleo em geral, hidrocarbonetos clorados, íons cloreto inorgânico e plástico). Para que haja produção das dioxinas são necessários certos fatores, como a presença de compostos orgânicos do tipo fenol, cloro, um catalisador (como o cobre), e uma temperatura de reação entre os 200 e os 600°C.

A entrada de PCBs e outros poluentes como dioxinas e furanos na atmosfera ocorre, principalmente, devido à combustão e volatilização de material organoclorado, possibilitando o seu transporte mesmo para áreas remotas. Segundo a Organização Mundial de Saúde, existem aproximadamente 419 substâncias do tipo dioxinas, sendo que apenas cerca de 30 congêneres são considerados como tendo toxicidade significativa.

Com o resultado da expansão das pesquisas na última década, o grande espectro de conseqüências à saúde, agora creditadas às dioxinas e furanos, inclui cânceres, efeitos

reprodutivos e no desenvolvimento dos indivíduos, deficiências imunológicas, disrupção endócrina, incluindo diabetes Mellitus, níveis de testosterona e do hormônio da tiróide.

Não se encontra nenhuma literatura que mostre a realidade atual referente à emissão de dioxinas e furanos em veículos automotores na Região Metropolitana de São Paulo, sendo necessário usar valores estimados de estudos realizados em outros países.

Conhecer a emissão total de uma dada região e a participação das diversas fontes neste total é de grande importância na determinação do risco a que as pessoas e outros receptores estão expostos e para estabelecimento de políticas públicas de controle desses poluentes.

Palavra – chave: Dioxina, Poluição, Emissão, tóxico, Automóveis.

ABSTRACT

The automobile vehicles basic act over the world inside the environmental context, due to the fact that yours emissions are harmful to health and for welfare of human.

The metropolitan region of Sao Paulo that include the Capital and more 38 neighboring cities have a fleet esteemed around 8 millions of automobile vehicles that circulate daily. Like any urban conglomerate of worldwide scale, the intense economic activity develop in this pole create a high number of travels cause traffic jams that measured around 200 kilometer of extension.

The stern traffic jam reflects a spend in excess of fuel by automobile vehicles driven with gasoline and diesel. This problem reflects in elevation of air pollution templates. Yours results effect itself feeling not only in one place, but in regional and global level, may aggravate during the time.

The problem with air pollution by automobile vehicles isn't restrict only to conventional pollutants issuing in large quantity, according to Marklund and others, were identified in experiences the emission of Polyclorobenzo-to-dioxins (PCDD), Polyclorodibenzofurans (PCDF) on automobile vehicle's exhaust pipe that use gasoline and diesel.

The ordinary characteristic is the presence of chlorine in this group of substances. However, maybe there are bromide versions of PCDD and PCDF where the chlorine atom is substituted by a bromide.

The dioxins are essentially subproducts of industries processes. They are produced by materials that are not related to these components (ex: petrol products, chlorined hydrocarbon, not organic chloret ions and plastic). The production of dioxins is made by certain factors like the presence of organics composite as phenol, chlorine, a catalytic convert (copper) and a reaction temperature between 200 and 600°C substances.

The entry of PCB's and others pollutants like dioxins and furans in the atmosphere happens principally due the combustion and volatilization of this organic-chlorine material, making possible yours transportation even to distant areas. According to the World Health Organization exist approximated 419 substances like dioxins, but only around 30 substances are considerate toxic.

With the result of the expansion of the research in the last decade, the great specter of consequences to the health now credited to the dioxins and furans includes cancers, reproductive effect and in the development, immunological deficiencies, endocrinal disrepair including diabetes mellitus, levels of testosterone and the hormone of the tiróide.

No literature does not meet that shows to the referring current reality to the emission of dioxins and furans in automobile vehicles in the Region Metropolitan of San Paulo, being necessary to use values esteem of studies carried through in other countries.

Know the totally emission of one single region and the participation of many sources in this total have a big importance on determination of risk to that people and others receptors are exposed and to the establishment of public politicians to control this pollutants.

Key – words: Dioxins, Pollution, Emission, Toxic, Automobile.

1 INTRODUÇÃO

Os veículos automotores contribuem para a contínua deterioração da qualidade do ar, especialmente nos grandes centros urbanos. Tanto os veículos movidos a gasolina como a diesel produzem gases, vapores e material particulado que são emitidos para o ar.

A emissão de poluentes varia de acordo com o tipo de veículo, com o ano-modelo, com o tipo de combustível utilizado (que tem um impacto significativo na constituição dos gases de escape), com a relação ar/combustível do processo de combustão, com a rotação do motor, com a geometria da câmara de combustão. Além disso, devido também ao grande número de veículos circulando nas cidades brasileiras, mais de 23 milhões, (principalmente em São Paulo, responsável pela maior frota, com um total aproximado de 35% dos veículos circulantes no Brasil), todos esses fatores contribuem para os problemas da poluição.

Além dos poluentes tradicionais (hidrocarbonetos não queimados, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de enxofre, gás carbônico e aldeídos), foram desenvolvidos por Marklund et al. (1987), uma série de experimentos que detectaram a presença de Policlorodibenzeno-para-furanos (PCDFs) e Policlorodibenzeno-para-dioxinas (PCDDs) em escapamentos de automóveis a gasolina e a diesel. Em todos os testes foram identificados Policlorodibenzeno-para-furanos (2, 3, 4, 7,8 PCDF).

Pesquisas têm mostrado que esses compostos Policlorodibenzeno-para-furanos (PCDFs) e Policlorodibenzeno-para-dioxinas (PCDDs) não ocorrem naturalmente. São frutos principalmente da era industrial, em especial no século XX, formados como subproduto não intencional de vários processos. A característica comum é a presença de cloro que se liga aos anéis benzênicos, possibilitando a formação de um grande número de congêneres neste grupo de substâncias (Assunção J. V. e Pesquero C. R., 1999).

Como resultado da expansão das pesquisas na última década, o grande espectro de conseqüências à saúde, agora creditadas às dioxinas, inclui cânceres, efeitos reprodutivos e no desenvolvimento, deficiência imunológica, disfunção endócrina, incluindo diabetes Mellitus, níveis de testosterona e do hormônio da tiróide alterados, danos neurológicos, incluindo alterações cognitivas e comportamentais em recém-nascidos de mães expostas à dioxina, danos ao fígado, elevação de lipídios no sangue, o que se constitui em fator de risco para doenças cardiovasculares e danos à pele (APHA, 1995).

No Brasil, existem poucos estudos com medições de dioxinas e furanos, principalmente com relação à emissão dessas substâncias por veículos automotores, não existindo nenhum trabalho que mostre a realidade atual, por isso, usa-se valores estimados em outros países. Conhecer a emissão total de uma dada região e a participação das diversas fontes neste total é de

grande importância na determinação do risco à saúde das pessoas e de outros receptores expostos e para estabelecimento de políticas públicas de controle desses poluentes.

2 OBJETIVO GERAL

O trabalho tem por objetivo demonstrar a necessidade de se avaliar a emissão de dioxinas produzidas pela combustão de gasolina e diesel em veículos automotores na região Metropolitana de São Paulo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Apontar e estabelecer relações entre os componentes dos combustíveis e a produção de dioxinas.

Conhecer os prováveis impactos causados pelas dioxinas no meio ambiente.

Citar os possíveis efeitos na saúde dos indivíduos expostos a dioxinas.

3 METODOLOGIA

Na realização desta pesquisa, foi necessário fazer um levantamento de base bibliográfica que permitisse conhecer e trabalhar com diferentes características e informações em relação à emissão de dioxinas na atmosfera causada por veículos automotores movidos a gasolina e a diesel.

A emissão de gases e material particulado pelo tubo de escapamento dos veículos é devida às reações químicas associadas ao processo de combustão que ocorre no motor, variando de acordo com o tipo de veículo, com tipo de combustível e o tipo de motor. (Azuaga, D. 2000).

A formação de dioxinas está ligada, principalmente, a processos industriais, processos de combustão e outros. A sua formação em geral exige a presença dos compostos orgânicos e um catalisador a uma temperatura de reação entre 200 a 600 ° C. (European Standard, 1996 apud Düwel et al 1999), (Ross et al, 1989 apud Düwel et al 1999).

A composição dos combustíveis (gasolina e diesel) mais os aditivos que são acrescentados é um fator que pode ter um impacto direto nas emissões veiculares com relação às dioxinas.

A avaliação dos índices de dioxinas que são emitidas ao meio ambiente está ligada, principalmente, aos seus efeitos tóxicos causados aos organismos que absorvem essas substâncias. (Grassman et al., 1998).

A Organização Mundial de Saúde recomendou uma Ingestão Diária Tolerável (TDI) de dioxinas e furanos de 1 a 4 pg TEQ/kg de peso corporal/dia, devendo ser considerada esta margem de ingestão máxima tolerável em bases provisórias, sendo a meta final reduzir em níveis mais baixos, por essas substâncias terem características muito tóxicas. (World Health Organizations, apud Luscombe, 1999).

No Brasil os estudos realizados ficam restritos a emissão de dioxinas nos processos de incineração de lixo urbano e lixo hospitalar, na agricultura com a queima da palha da cana. (Assunção e Pesquero).

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) por ser um dos grandes conglomerados urbanos do mundo, com uma intensa atividade econômica e um número elevado de viagens padece com a elevação dos padrões de poluição do ar, causados principalmente pelo elevado número de automóveis e conseqüentemente problemas de congestionamento, apresentando no horário de pico um índice de permanência (I.P.) com média de 149 mil veículos, em conseqüência o gasto de combustível chega aproximadamente a 105 mil litros de gasolina por hora e 2.500 litros de diesel por hora, podendo verificar que são gastos anualmente em média 198 milhões litros de gasolina e 3,6 milhões de litros de diesel. (IPEA/ANTP, 1997).

Segundo Hutzinger et al. (1992), em estudos realizados na Alemanha, em condições operacionais normais com combustíveis comerciais em banco de teste, foram obtidos os seguintes resultados: gasolina com chumbo, emissão de 72 a 1.417 pg TEQ_{DF} – WHO98/L; gasolina sem chumbo (sem catalisador), emissão de 102 a 181 pg TEQ_{DF} – WHO98/L; gasolina sem chumbo (com catalisador), emissão de 9,6 a 28,0 pg TEQ_{DF} – WHO98/L; diesel (carros) 12 a 140 pg TEQ_{DF} – WHO98/L; diesel (caminhões) 79 a 82 pg TEQ_{DF} – WHO98/L.

Aplicando-se o resultado de Hutzinger et al. (1992) ao consumo de combustível diário e anual dos veículos automotores da Região Metropolitana de São Paulo, é possível estabelecer uma estimativa de emissão onde fica enfatizado o problema da emissão de dioxinas e furanos em relação às questões ambientais e à saúde dos seres humanos e produza conhecimento científico específico.

Cabe ressaltar que pesquisar esse tema constitui tarefa de considerável dificuldade, por não se encontrar estudos científicos que abordem a emissão de dioxinas por veículos automotores no Brasil, principalmente na Região Metropolitana de São Paulo. Por este motivo foi necessário recorrer a estudos científicos de outros países para se obter parâmetro do problema.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atividades comerciais e industriais há muito tempo influenciam o Meio Ambiente, principalmente pelas substâncias tóxicas, como Compostos Orgânicos Persistentes (POPs) que incluem os organoclorados, (dioxinas, furanos, pesticidas e hidrocarbonetos poliaromáticos, etc.) e Metais Pesados (cádmio, mercúrio, chumbo, níquel, cobre, arsênico, etc.). Dentre as substâncias tóxicas, compostos orgânicos persistentes e metais pesados que atualmente estão sendo estudados, são encontradas as dioxinas (dibenzo-para-dioxinas policloradas), um grupo composto de 75 congêneres, na maioria de elevada toxicidade. Não podendo evitar totalmente o problema, os responsáveis desenvolvem estratégias que têm por finalidade reduzir o teor dessas substâncias em valores aceitáveis, sem prejudicar a produção e a economia.

A primeira dioxina clorada foi sintetizada em 1872 por Merz e Weith, mas sua estrutura só ficou conhecida a partir de 1957. (Bordado,J; Ferreira,H; Gomes, J.1999).

Os efeitos das dioxinas em grande escala sobre a saúde começaram em 1949, com a exposição ocorrida em uma indústria química de Montese, Itália, onde se fabricava o herbicida 2, 4,5 triclofenol.(Bordado,J; Ferreira, H; Gomes, J. 1999).

Em 1968, em Yusho, Japão, 2000 pessoas sofreram envenenamento pelo consumo de azeite de arroz contaminado por dioxina. (Masuda, Y. 1994).

O caso mais crítico aconteceu em Seveso, Itália, onde houve um vazamento formando uma nuvem tóxica que matou 73.000 animais e provocou a evacuação imediata de mais de 700 habitantes. (Mocarelli, P. et al, 1991).

Agente Laranja, uma mistura de dois herbicidas usados durante a Guerra do Vietnã, utilizado como agente desfoliante, tem como componente principal, a dioxina 2,4,5 – T, causadora de câncer nos indivíduos que tomaram contato com o produto.(Catalá, J.1999), (Association of Birth defect Children, 1999).

Em fevereiro de 1999, na Bélgica, aparece um novo caso relacionado com a contaminação de alimento destinado ao consumo humano, “As dioxinas nos ovos”.(Bernard, A et al 1999).

Em todos os casos citados, o padrão de presença das diferentes dioxinas é muito similar: Tetraclorodibenzenofuranos (2, 3, 7,8 TCDF); Policlorodibenzeno-para-furanos (1, 2, 3, 7,8 PCDF); Policlorodibenzeno-para-furanos (2, 3, 4, 7,8 PCDF); Hexaclorodibenzenofuranos (1, 2, 3, 4, 7,8 HCDF) e tetraclorodibenzeno-para-dioxina (2, 3, 7,8 TCDD). Todos os compostos têm cloro nas posições 2, 3,7 e 9. (Bernard, A, et al. 1999.).

Depois de conhecido o perigo das dioxinas, nos anos 80 os países industrializados começaram a investigar processos de formação e conseqüentemente a importância das fontes de setores industriais. Nos anos seguintes, os cientistas e autoridades implantaram modificações nos

processos industriais, adaptações nos equipamentos de tratamento de gases do processo, com isso, minimizando o impacto ambiental causado pelas dioxinas. (Assunção, J. V. e Pesquero, C.R., 1999).

4.1 CARACTERÍSTICAS

O termo dioxina é usado para denominar uma família de compostos aromáticos tricíclicos, de função éter, com estrutura quase planar e que possuem propriedades físicas e químicas semelhantes, constituída por três grupos principais, que são: Policlorodibenzeno-para-dioxinas (PCDD), Policlorodibenzofuranos (PCDF) e Policlorobifenis (PCB). (Assunção, J e Pesquero, C.1999).

A característica comum é a presença de átomos cloro que se ligam aos anéis benzênicos, possibilitando a formação de um grande número de congêneres neste grupo de substâncias: 75 para dioxinas e 135 para furanos, totalizando 210 compostos. No entanto, podem existir versões bromadas das PCDD's e PCDF's, em que o átomo de cloro está substituído por um de bromo. Nas dioxinas, dois anéis benzênicos são ligados com dois átomos de oxigênio, os furanos têm uma ligação com o oxigênio e uma ligação direta entre átomos de carbono. Como mostra a figura 4.1, ambos os grupos têm 8 posições para ligar-se com átomos de hidrogênio ou cloro (ou com outros halogênios). Para ter a possibilidade de identificação dessas 8 posições específicas, elas são marcadas com números de 1 a 9.

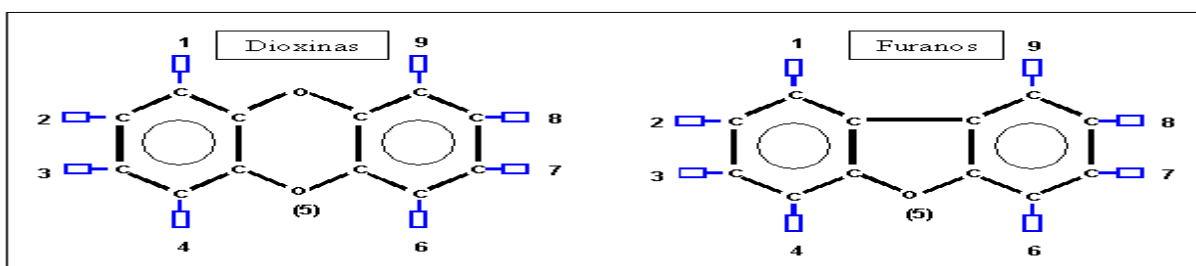


Figura 4.1- Estrutura das dioxinas/furanos: As posições 1 a 9 podem ligar-se com hidrogênio ou cloro.

FONTE: Düwel, U; Herrman, T; Pöpke, O., 1999.

A toxicidade depende, por um lado, do número dos átomos de cloro substituindo o hidrogênio (posição de 1 a 9) e por outro lado, da posição dos átomos de cloro na molécula (posições 1 a 9). A dioxina mais tóxica e mais perigosa é a 2, 3, 7, 8, - tetraclorodibenzeno-para-dioxina (2, 3, 7, 8 – TCDD). Nas extensas investigações, como mostra o quadro 4.1, verificou-se que a toxicidade das outras dioxinas/furanos, também se pode provar, principalmente, com as congêneres com cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Mas como as toxicidades dos congêneres específicas são diferentes (relação de 1 a 1000), existe um sistema de valorização

internacional.(European Standard). Devido à toxicidade, a quantidade dos congêneres, verificados no processo de análise laboratorial, é multiplicada com o fator correspondente à tabela (I – TEF – Internacional Toxic equivalent Faktor). Com o resultado da multiplicação soma-se uma quantia, que representa a toxidade de todos os congêneres determinados em relação do 2, 3, 7, 8, - tetraclorodibenzeno-para-dioxina (I- TEQ – Internacional Toxic Equivalente Value). A grande diferença na toxicidade entre os grupos dioxinas/furanos exige métodos especiais para análise laboratorial. O nível das dioxinas medido segundo os dois fatores, o TEF e o TEQ são baseados em estudos “in vivo e in vitro” da toxidade aguda, tendo em conta que há um mecanismo mediado por receptores comuns a estes compostos. Assim há um TEF com valor 1 para o congêneres mais tóxico deste grupo, o 2, 3, 7, 8 - TCDD, tendo todos os outros congêneres valores de TEF inferiores a este. Assim, por exemplo, quando temos uma intoxicação com 1 pg de TCDD, para uma substância deste grupo que tenha um TEF de 0, 5, são necessários 2 pg dessa mesma substância para que seja produzida a mesma toxidade.(Düwel. U, Pöpke. O e Herman. T, 1999).

QUADRO 4.1 - Dioxinas/furanos do sistema I-TEQ (Internacional Toxic Equivalent do 2, 3, 8, PCDD). 7

dioxinas		furanos	
Congéneres	I-TEF	Congéneres	I-TEF
2, 3,7, 8-TCDD	1	2, 3,7, 8-TCDF	0,1
		2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0,5
1, 2, 3, 7, 8-TeCDD	0,5	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0,05
1, 2, 3, 4, 7, 8-HeCDD	0,1	1, 2, 3, 4, 7, 8-HeCDF	0,1
1, 2, 3, 7, 8, 9- HxCDD	0,1	1, 2, 3, 7, 8, 9- HxCDF	0,1
1, 2, 3, 6, 7, 8 – HxCDD	0,1	1, 2, 3, 6, 7, 8 – HxCDF	0,1
		2, 3, 4, 6, 7, 8 -HxCDF	0,1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDD	0,01	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDF	0,01
		1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 - HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

FONTE: Grossi, 1993.

Em 1990, a Organização Mundial de saúde (OMS) recomendou como limite uma Ingestão Diária Tolerável (TDI) para dioxinas e furanos de 10 picogramas TEQ por quilograma de peso corporal por dia (10 pg TEQ/kg/dia). (World Health Organization, 1998).

Em 1998, a OMS reexaminou novos dados epidemiológicos, particularmente os efeitos sobre o desenvolvimento neurológico e sobre o sistema endócrino, e estabeleceu uma nova Ingestão Diária Tolerável da ordem de 1 a 4 pgTEQ/kg de peso corporal/dia, sendo que a meta final é reduzir os níveis de ingestão humano para baixo de 1 pg TEQ/kg de peso corporal/dia. (World Health Organization, 1998).

4.2 FONTES DAS DIOXINAS

Pesquisas têm mostrado que esses compostos não ocorrem naturalmente, são frutos principalmente da era industrial, em especial no século XX, formados como subproduto não intencional de vários processos envolvendo o cloro ou substâncias e/ou materiais que o contenham, como a produção de diversos produtos químicos, em especial os pesticidas, branqueamento de papel e celulose, incineração de resíduos, incêndios, processos de combustão (incineração de resíduos de serviços de saúde, incineração de lixo urbano, incineração de resíduos industriais, veículos automotores) e outros. (Assunção & Pesquero, 1999).

A formação das dioxinas/furanos exige em geral a presença dos compostos orgânicos do tipo fenol, do cloro, de um catalisador a uma temperatura de reação entre 200 a 600 ° C. (European Standard, 1996 apud Düwel et al), (Ross et al, 1989 apud Düwel et al).

4.3 FONTES EMISSORAS PRINCIPAIS

Segundo Bordado e Gomes (1999), historicamente, as fontes emissoras de dioxinas furanos classificam-se em três categorias principais:

a) Fontes Industriais:

- processos da indústria química
- processos da indústria de celulose e papel
- processos metalúrgicos e siderúrgicos
- desengorduramento de metais
- fabrico de retardantes de chama contendo bromo e/ou cloro

b) Processos de combustão:

b.1) Fontes estacionárias:

- incineradoras de resíduos municipais
- incineradoras de resíduos tóxicos e perigosos
- incineradoras de resíduos hospitalares.
- incineradoras de resíduos tóxicos em cimenteiras
- combustão de lamas de depuração de Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETARs)
- processos de reciclagem de metais

b.2) fontes móveis:

- exaustão de gases de veículos automóveis
- incêndios controlados em atividades agrícolas

- fumo de cigarros

b.3) fontes acidentais:

- combustão de PCB, PVC, incêndios envolvendo outros materiais plásticos, etc.

- incêndios florestais

c) Fontes secundárias:

- exaustão de gases provenientes de aterros e áreas contaminadas

- aplicações decorrentes da utilização de lamas de depuração de Estação de tratamento de águas residuais (ETARs).

4.4 ESTIMATIVAS DE EMISSÃO

Conhecer a emissão total de uma dada região e a participação das diversas fontes neste total, como mostra a tabela 4.1 e 4.2 é de grande importância na determinação do risco a que as pessoas e outros receptores estão expostos, e para estabelecimento de políticas públicas de controle desses poluentes.

TABELA 4.1 - Estimativa anual da emissão de dioxinas/furanos em Portugal, baseada nas informações do *European Dioxin Inventory*.

Atividade Emissão	(g I – TEQ/ano)
Combustão residencial (madeira)	59.80
Combustão residencial (carvão)	0.03
Combustão em caldeiras industriais	0.54
Unidades de sinterização	4.00
Produção secundária de alumínio	0.04
Produção de cimento	1.20
Pasta de papel	0.14
Produção de aço em fornos elétricos	0.72
Fundição de metais não ferrosos	0.06
Preservação de madeira	9.90
Transporte rodoviário	2.88
Incineração de resíduos urbanos	1.58
Incineração ilegal de resíduos urbanos	3.00
Incineração de resíduos industriais	0.20
Incineração de resíduos hospitalares	36.00
Cremação	0.02
Processo de combustão não controlada	9.80
Incêndios florestais	10.12
Consumo de cigarros	0.01
TOTAL	139.06

FONTE: Quab e Fermann, 1997.

De acordo com a tabela 4.1 e 4.2 a economia é um fator de variação nos índices de dioxinas podendo variar entre as regiões e até entre países. Um cálculo da Agência de Proteção Ambiental do EUA (EPA) mostra a contribuição de várias fontes para um total de emissão anual de dioxinas. (Rigo, 1994).

TABELA 4.2 - Porcentagem estimada de várias fontes na contribuição da emissão anual total de dioxinas nos EUA em 1994

FONTE	%
Outras incinerações biológicas	60,9
Veículos motorizados	20,5
Produção de metais	5,2
Pesticidas e herbicidas	4,2
Incineração de lixo municipal	3,1
Geração de eletricidade	2,0
Queima de madeira	1,3
Produção de papel e celulose	1,1
Incineração de resíduos de serviços de saúde	1,0
Produção de cimento	0,4
Incineração de resíduos perigosos	0,3
TOTAL	146,7

FONTE: Rigo, 1994.

No Brasil, existem poucos estudos com medições de dioxinas e furanos, por isso, usam-se valores estimados em outros países (Assunção e Pesquero, 1999).

4.5 ROTA DE EXPOSIÇÃO

A dispersão atmosférica, deposição e subsequente acumulação através da cadeia alimentar têm sido a principal rota de exposição da população em geral. (Assunção J. V. e Pesquero C. R., 1999).

Como mostra a figura 4.2, estudos feitos nos EUA, têm mostrado que a maior via de contaminação de dioxina é a da alimentação. Como a dioxina é lipossolúvel, ela bioacumula na cadeia alimentar e é encontrada principalmente na carne e no leite e seus derivados. A dose diária total média recebida pelos norte-americanos é de cerca de 100 pg TEQ/Dia (pg=10⁻¹²g) (Usepa/SAB, 1995 apud Assunção e Pesque).

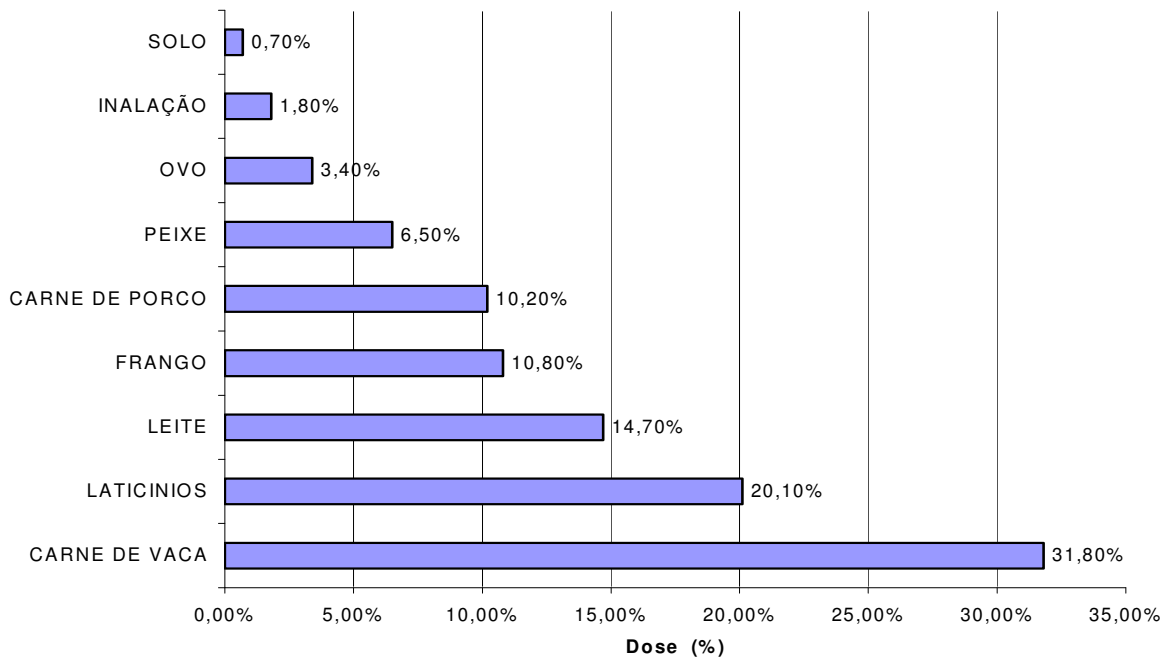


FIGURA 4.2: Vias de entrada e dose média de dioxinas e furanos recebida por norte americano.

FONTE: USEPA , 1994.

Os estudos mostram que as dioxinas se acumulam através da parte gordurosa dos animais, podendo atingir o topo da cadeia alimentar. A principal via parece ser ar-vegetais até atingir os humanos ou outros animais. Nos peixes, a principal rota de exposição é a água. Plantas e animais são expostos principalmente através de particulados no ar. As partículas sedimentam na vegetação que pode servir de alimento para animais. (Assunção J. V.e Pesquero C. R., 1999)

4.6 EFEITOS DAS DIOXINAS

Em relação aos efeitos tóxicos, toma-se como base estudos realizados para a TCDD (tetraclorodibenzeno-para-dioxina), visto que são semelhantes os efeitos provocados pelas outras dioxinas, apenas diferindo as doses necessárias para a intoxicação, usando-se os fatores TEF (Toxic Equivalente Faktor) e TEQ (Toxic Equivalente Value). Alguns dos efeitos tóxicos são: danos ao nível do sistema imunitário, devido a lesões do timo, enquadrando-se os jovens num quadro de maior sensibilidade a este fato; danos renais, hepáticos, do trato digestivo e da reprodução, como esterilidade e aborto; malformações congênitas, incluindo efeitos neurológicos; efeitos carcinogênicos e, finalmente, cloroacne (erupções persistentes da pele), freqüentemente acompanhada de desfiguração severa, irritabilidade, dores articulares, dores de cabeça e fadiga crônica. (Goldstein & Safe, 1989; Silbergeld & Mattison, 1987; Silbergeld, 1989; DOE, 1989).

Os efeitos das dioxinas são produzidos pela ligação a um receptor específico, o receptor Ah (Arl hidrocarbono). A função é ligar-se a muitos contaminantes naturais, como toxinas de plantas e compostos organoclorados. (Silbergeld & Gasie Wicz, 1989).

Se esta substância química se unir ao receptor Ah (Arl hidrocarbono), outra proteína chamada transferase nuclear, também atuará reciprocamente com este receptor para formar um complexo que pode unir-se ao DNA (Ácido Desoxirribonucléico) e ativar a expressão de genes específicos (Swanson e Bradfield, 1993 apud Allsopp 1994). Por exemplo: pode ativar um gene codificador do complexo enzimático citocromo p450 (enzimas que ativam a desintoxicação de substâncias químicas no organismo). Também existem evidências que afetam a diferenciação e crescimento celular. (Peterson, 1993). Com isso, conclui-se que as dioxinas podem causar diferentes efeitos sobre o organismo.

Os efeitos adversos das dioxinas estão bem estabelecidos em estudos com modelos de experimentação em animais e populações humanas altamente expostas. Destas investigações, surgiu a atual concepção de que as dioxinas são agentes tóxicos potentes capazes de produzir uma grande quantidade de diferentes efeitos biológicos. (Grassman et al., 1998)

A evidência mostra que em peixes, aves, mamíferos e seres humanos, os embriões ou os fetos em desenvolvimento parecem ser muito sensíveis aos efeitos tóxicos da dioxina. Os estudos em seres humanos demonstraram que alguns dos efeitos, como por exemplo, alterações celulares no sistema imunitário, alteração no nível do hormônio masculino testosterona e alterações em outras enzimas e hormônios, podem estar ocorrendo nos níveis atuais de carga corporal de dioxinas encontradas na população em geral dos países industrializados. Os efeitos biológicos das dioxinas parecem depender mais da concentração presente no órgão-alvo durante um período de tempo crítico do que da dose. (McGregor et al., 1998)

4.6.1 Efeitos na reprodução, no desenvolvimento e no sistema imunitário

As evidências a partir de experimentação animal e de incidentes de exposição acidental ou ocupacional à dioxina em seres humanos, mostram que as dioxinas têm efeitos prejudiciais sobre o desenvolvimento, a reprodução e a função do sistema imune. Experimentos recentes indicam que as dioxinas podem afetar os níveis de certos hormônios e enzimas, bem como células do sistema imunitário em níveis próximos aos atualmente encontrados na população humana dos países industrializados. (DeVito et. Al. 1995).

Outro efeito é a indução de algumas enzimas, como as enzimas hepáticas (citocromo p450), cuja função é desintoxicar o corpo com a eliminação de agentes químicos. Verificou-se que as alterações nos níveis de certas células do sistema imunológico ocorrem em animais após

exposição crônica a baixas doses de dioxina. Membros da população que foram expostos a níveis mais altos de dioxina, por exemplo, originários de consumo elevado de peixe e mamíferos marinhos, têm maior chance de sofrer efeitos adversos da dioxina. (US EPA, 1994).

4.6.2 Efeitos da dioxina no desenvolvimento

A exposição às dioxinas causa efeitos tóxicos prejudiciais nos estágio de desenvolvimento da vida em peixes, aves e mamíferos.(USEPA, 1994).

Foi relatado que as toxicidades da dioxina causam efeitos prejudiciais durante o desenvolvimento em mamíferos, como crescimento reduzido, malformações estruturais, alterações funcionais e mortalidade pré-natal. As alterações funcionais são as mais sensíveis, incluindo efeitos neurocomportamentais em macacos. Efeitos prejudiciais semelhantes foram relatados em seres humanos expostos a altos níveis de dioxinas. (Peterson, 1993).

Também foi demonstrados que a exposição ao TCDD está correlacionada, de forma dose-dependente, com o desenvolvimento de cérebros visivelmente assimétricos, em galinhas. (Henshel, 1997). Este tipo de assimetria foi anteriormente notado em espécies de vida selvagem (garça, corvo-marinho e águia). A frequência e grau de diferenças inter-hemisférica direito-esquerdo foram correlacionadas com os níveis de fatores de equivalência tóxica (TEFs) de dibenzo-para-dioxina policlorada em ovos do mesmo ninho (garça, corvo-marinho). (Henshel, 1995), (Henshel, 1997).

Em estudos com crianças, cujas mães foram expostas a dioxinas, os pesquisadores encontraram crianças com disfunções neurofisiológicas. Os resultados indicam que a exposição ao TCDD *in útero* e no período pós-natal induz à disfunção neurofisiológica bilateralmente nos lobos frontais com hemisfério esquerdo sendo mais desviado que o direito. (Cantor, et. al., 1993)

4.6.3 Toxicidade reprodutiva

Nos animais de laboratório sexualmente maduros, os efeitos do TCDD nos sistema reprodutivo foram observados apenas em doses relativamente altas, que são geralmente tóxicas ao animal. O sinal mais sensível de toxidade reprodutiva em mamíferos é uma espermatogênese reduzida e a capacidade de engravidar e manter a gravidez. (Peterson, 1993). Outros efeitos incluem diminuição do peso dos testículos e dos órgãos sexuais acessórios, estrutura anormal dos testículos, fertilidade reduzida, diminuição da síntese de testosterona testicular e outros efeitos sobre os hormônios sexuais. Nas fêmeas, foram relatadas fertilidades reduzidas, redução do

número de filhotes e efeitos sobre as gônadas femininas e o ciclo menstrual. (Peterson, 1993). Nos seres humanos, a redução da contagem de espermatozoides da magnitude semelhante àquelas observadas em estudos em ratos implica em redução da fertilidade em seres humanos, porque o número de espermatozoides produzidos por ejaculação é próximo ao necessário para a fertilização. Portanto, é possível que indivíduos mais fortemente expostos da população humana estejam sob risco de redução da contagem de espermatozoides. (US EPA, 1994). As dioxinas também foram detectadas no fluido reprodutivo humano (folicular) em níveis que demonstradamente exerciam efeitos nos estágios embrionários iniciais em ratos. (Tsutsumi, et. al., 1998).

4.6.4 Carcinogenicidade

O TCDD é o congênere mais carcinogênico até hoje testado para roedores. (Skene, et. al., 1989). Estudos em animais forneceram evidências conclusivas que o TCDD é um carcinógeno de múltiplos estágios, aumentando a incidência de tumores em locais distantes dos locais de tratamento. (Luscombe, 1999).

A Agência internacional de Pesquisa do câncer (IARC) em fevereiro de 1997, reavaliou as dibenzo-p-dioxinas policlorada, bem como os dibenzofuranos policlorada por representarem possíveis riscos carcinogênicos para os seres humanos. (Douglas, 1998).

Estudos epidemiológicos que utilizaram amostras relativamente grandes e algumas medidas diretas de dioxina no sangue ou tecidos para estimar a exposição ao TCDD em trabalhadores demonstrou um aumento global na mortalidade por todos os cânceres combinados e por câncer de pulmão. (Fingerhut, et. al., 1991), (Hooiveld, et. al. 1996) (Ott e Zorber, 1996) Flesch-Janys, et. al. 1995). Os dados de vários outros estudos também sugeriram que sarcomas de tecidos moles podem estar associados com a exposição a PCDD/Fs.(Hardell e Sandstrom, 1979). (Mukerjee, 1998).

Com relação às avaliações de risco de câncer, a US EPA estima que as exposições basais atuais poderiam ser causa de 3% de todos os cânceres nos Estados Unidos. Estimativas a partir de modelos sugerem que as exposições basais atuais a dioxinas e compostos relacionados estão em níveis de 1 para 10.000 até 1 em 1000 de risco de câncer. (US EPA, 1994).

4.7 ESTUDOS DAS DIOXINAS NO BRASIL

Os estudos realizados no Brasil basicamente avaliaram a emissão de poluentes provenientes da incineração do lixo urbano incluindo-se a incineração de lixo hospitalares e resíduos perigosos, e também avaliações nas cidades do interior, como Araraquara, onde avaliaram a poluição provocada pela queima da palha da cana. (Assunção J. V.e Pesquero C. R., 1999).

Esta preocupação em avaliar principalmente a poluição causada pela incineração do lixo, está ligada ao uso de equipamentos já obsoletos ou de operação e manutenção inadequada, dando um conceito de poluidor, nocivo à saúde e prejudicial ao meio ambiente. (Menezes e Gerlach, 2000).

A incineração no Brasil, como mostra o quadro 4.2 , ainda se caracteriza pela existência de grande quantidade de incineradores de porte muito pequeno espalhados pelo Brasil.

No Rio de Janeiro, a partir de 1950, começaram a surgir incineradores residenciais prediais, mas foram banidos entre 1969 e 1970 por emitir uma grande quantidade de poluentes sem controle. A partir de 1970, foi iniciada a implementação de incineradores especificamente desenvolvidos para o tratamento de resíduos especiais, como: aeroportuários, hospitalares, industriais e outros perigosos e também instalados incineradores de indústria química, como a Ciba, a Basf, etc. ('Dia a Dia', 1999)

Dados levantados pela Cetesb afirmam que o Brasil gera em média cerca de 2,7 milhões de toneladas de resíduos perigosos, entretanto, o valor real deve ser várias vezes superiores a este, segundo a afirmação de muitos técnicos. A maior parte destes equipamentos, com algumas exceções está hoje desativada ou incinerando de forma precária, em geral com emissões bastante elevadas. ('Dia a Dia', 1999)

QUADRO 4.2 - Características de alguns dos principais incineradores instalados no Brasil

Planta	Projeto / Tecnologia	Tipo	Capac. t/ano	Resíduos processados	Tratamento dos gases	Controle de emissões	Efluentes e cinzas
BASF Guaratinguetá – SP	Inter-Uhde	Rotativo	2.700	R.S.L.P., exceção de ascaréis.	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: O ₂ , CO e SO _x .	Cinzas: em aterro terceirizado
BAYER Belfort Roxo – RJ	Inter-Uhde	Rotativo	3.200	R.S.L.P. incluindo Difenilas policl.	Lavadores ácido e alcalino, separador de gotículas.	Contínuo: O ₂ CO.	Cinzas: aterro ind.próprio. Líquidos: ETE
CETREL Camaçari – Bahia	Sulzer	Rotativo	10.000	Resíduos líquidos organoclorados	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: O ₂ , CO ₂ e NO _x	Cinzas: depositadas em aterro próprio.

Planta	Projeto / Tecnologia	Tipo	Capac. t/ano	Resíduos processados	Tratamento dos gases	Controle de emissões	Efluentes e cinzas
ISO 14.001							
CETREL Camaçari – Bahia ISO 14.001	Andersen 2000	Rotativo	4.500	Resíduos sólidos Classe I	Coletor de pó tipo ciclone, lavadores ácido e alcalino.	Contínuo: CO, O ₂ , CO ₂ , NO _x , SO ₂ , opacidade.	Cinzas: depositadas em aterro próprio.
CIBA Taboão da Serra – SP	Inter-Uhde	Rotativo	3200	Res. Ind. org. e inorg. Exc. ascarel e radioativos.	Lavadores ácido e alcalino, demister e ciclone.	Contínuo: NO _x , SO _x , O ₂ , CO, temp. vazão, MP.	Aterro próprio para 10.000 m ³ de cinzas e escórias.
CINAL Marechal Deodoro – AL	CBC / Nittetu Chemical Engineering (Japão)	Câmara horizontal c/leito recíprocante	11.500	R.S.L.P. incl. PCBs e organoclorados	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: CO, CO ₂ , O ₂ , NO _x , SO _x , MP.	Aterro próprio
CLARIANT Suzano – SP ISO 14.001	Inter-Uhde	Rotativo	2.700	Resíduos sólidos e pastosos	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: CO, CO ₂ , O ₂ , NO _x , SO _x , MP.	Cinzas e escórias: aterro industrial em Resende (RJ) e ETE 300 m ³ /h
ELI LILLY Cosmópolis – SP	Inter-Uhde	Rotativo	10.400	Resíduos sólidos, líquidos e pastosos.	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: O ₂ , CO, CO ₂	Aterro próprio classe I
KOMPAC Fortaleza – Ceará	Kompac	Câmara horizontal c/leito recíprocante	10.950	Resíduos de serviços de Saúde e Industriais	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: CO ₂ , CO, O ₂ Periódico: SO _x , NO _x , HCl, HF, Cl ₂	Efl. líquidos não descartados. Cinzas e escórias: aterro industrial
RHODIA (Cubatão – SP)	Rhone-Poulanc	Rotativo	18.000	R.S.L.P., incluindo. Organoclorados	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: O ₂ , CO, CO ₂ e NO _x	Aterro industrial classe I
SILCON Paulínea – SP	Hoval	Leito fixo, pirolítico.	3.600	Resíduos de serviços de Saúde	Lavadores ácido e alcalino	Contínuo: O ₂ , CO, CO ₂ e NO _x	Aterro industrial classe I

FONTE: (R.S.L.P. – Resíduos Sólidos, líquidos e pastosos) Cerqueira e Alves, 1999; Sanches, 2000.

5 POLUIÇÃO VEICULAR

Os veículos automotores contribuem para a contínua deterioração da qualidade do ar, especialmente nos grandes centros urbanos devido a dois fatores; a crescente demanda de veículos motorizados e com isso, o aumento de consumo de combustível e, em segundo lugar, a qualidade

dos combustíveis usados. Tanto os veículos movidos a diesel como aqueles movidos a gasolina produzem gases, vapores e material particulado que são emitidos para o ar.

A emissão de gases e material particulado pelo tubo de escapamento dos veículos é devida às reações químicas associadas ao processo de combustão que ocorre no motor, variando de acordo com o tipo de veículo, leve ou pesado, com o ano-modelo, com o tipo de combustível utilizado, com a relação ar/combustível do processo de combustão, com a rotação do motor, com a geometria da câmara de combustível e com a existência de equipamentos de controle da emissão.

5.1 GASES DE ESCAPE - EMISSÕES

Nos motores em geral, o processo de combustão oxida uma parcela dos componentes que são admitidos no interior do cilindro. O combustível, principalmente os derivados de petróleo, é na realidade, uma mistura de hidrocarbonetos que contém também outros materiais, tais como enxofre, vanádio, sódio, potássio, etc. Por outro lado, o ar, utilizado como comburente, é uma mistura de gases diversos. O oxigênio contido no ar é o que realmente interessa ao processo de combustão. Os demais gases ao se combinarem com alguns outros componentes do combustível podem produzir compostos indesejáveis, os quais são lançados na atmosfera, misturando-se ao ar. No entanto, pesquisas têm demonstrado que algumas das substâncias naturalmente presentes ou adicionadas ao combustível, ou produzidas quando o combustível é queimado, podem estar causando um impacto negativo na saúde e no meio ambiente. (Azuaga,D., 2000)

Considerando os milhões de motores que existem no planeta, emitindo milhões de toneladas de compostos, sendo alguns prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, atualmente é objeto de preocupação mundial.

No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que controla as emissões veiculares no Brasil, exercido através do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE – (através da Portaria N° 18 /1985), estabeleceu a obrigatoriedade da Certificação de Conformidade dos motores aos níveis de emissão prescritos para controle dos níveis de emissões desses poluentes. (Azuaga,D,2000)

Em janeiro de 1987, Marklund e outros informaram a respeito de uma série de experimentos nos quais ambos PCDDs e PCDFs foram identificados em escapamentos de automóveis que usavam gasolina com chumbo e sem chumbo e carros movidos a diesel.

A composição dos combustíveis é um fator que pode ter um impacto direto nas emissões veiculares através dos gases provenientes do escapamento.

5.2 MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO E CICLO DIESEL

Os motores de combustão internos têm diferença de funcionamento segundo o tipo de combustível que utilizam, como mostra o quadro 5.1, e são classificados como: motores do ciclo Otto e motores do ciclo Diesel. (Samahá, 1999).

Motores do ciclo Otto são aqueles que aspiram a mistura ar-combustível preparada antes de ser comprimida no interior dos cilindros com uma pressão que varia entre 60 a 80 kgf/cm². A combustão da mistura é provocada por centelha produzida numa vela de ignição. No motor Otto de injeção o combustível é injetado na válvula de admissão ou diretamente na tomada de ar do cilindro antes do término da compressão. (Samahá, 1999).

Motores do ciclo diesel são aqueles que aspiram ar, que após ser comprimido no interior dos cilindros, recebe o combustível sob pressão, que varia entre 65 e 130 kgf/cm², superior àquela em que o ar se encontra. A combustão ocorre por auto-ignição quando o combustível entra em contato com o ar aquecido pela pressão elevada. Pela elevada taxa de compressão e pelas características do combustível, o motor diesel obtém rendimento elevado, o que reflete o baixo consumo. (Samahá, 1999).

QUADRO 5.1- Diferença do funcionamento dos motores nos quatro ciclos de funcionamento.

Ciclos de funcionamento	Ciclo Otto (Gasolina)	Ciclo Diesel
1- admissão	aspiração da mistura Ar-combustível	aspiração e enchimento dos cilindros apenas com ar
2- compressão	compressão da mistura numa taxa em torno de 9:1 (gasolina)	compressão do ar puro, numa taxa acima de 20:1
3- combustão	ignição por centelha da vela e explosão da mistura	injeção do óleo diesel, auto-ignição pelo calor da compressão, combustão à medida em que é injetada
4- escapamento	saída dos gases	Saída dos gases

FONTE: Samahá, 1999.

5.3 COMPOSIÇÃO DA GASOLINA.

A gasolina contém mais de 500 hidrocarbonetos, podendo ter entre 3 a 12 átomos de carbono. A tendência atual é desenvolver combustíveis mais oxigenados para promover a octanagem necessária e reduzir a quantidade de aromáticos e olefinas presentes no combustível.

Um combustível para atender as necessidades do mercado contém entre 24% a 45% de aromáticos, e entre 0% a 26% de olefinas, o resto de sua composição é constituído, principalmente, de compostos saturados como naftalenos e alcanos, além de aditivos para melhorar o desempenho e a durabilidade dos motores para manter as especificações da qualidade do combustível durante o transporte e o armazenamento. (Schafer F., VanBasshuysen R., 1995).

5.3.1 PRINCIPAIS SUBSTÂNCIAS ENCONTRADAS NA GASOLINA

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos, com quantidades pequenas de matéria inorgânica, que são agregadas na refinaria ou estão presentes como impurezas arrastadas pelo processo de extração.

Hidrocarbonetos são compostos que contêm átomos de hidrogênio e carbono. As formas como os átomos de hidrogênio e carbono se unem determina o grupo de hidrocarbonetos. São quatro as estruturas de hidrocarbonetos presentes na gasolina: parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos:

- As parafinas ou alcanos têm ligações simples e são denominados saturados porque não podem absorver hidrogênio adicional. Os hidrocarbonetos saturados são os componentes principais da gasolina, são estáveis e se queimam com o oxigênio formando uma chama limpa. As parafinas mais simples são: o metano, o etano, o propano e o butano. (Rideout G. et al, 1999).
- As olefinas ou alcenos são hidrocarbonetos que contêm pelo menos uma ligação dupla, e se denominam insaturados. Estes hidrocarbonetos podem ser convertidos em hidrocarbonetos saturados mediante a agregação de um átomo de hidrogênio à dupla ligação. Os hidrocarbonetos insaturados são instáveis e muito reativos, e queimam com o oxigênio formando uma chama não muito límpida. As principais olefinas são: o propileno, o butileno, onde os carbonos estão agregados linearmente. Tanto as parafinas como as olefinas podem ser derivadas de várias maneiras. (Rideout G. et al, 1999).
- O nafteno ou cicloalcano é hidrocarboneto cíclico saturado. Normalmente, seus anéis contêm de cinco a seis hidrocarbonetos, e podem formar muitos anéis interligados. O ciclohexano e o ciclopentano constituem a proporção mais alta de naftenos no petróleo cru. (Schafer, F., VanBasshuysen, R. 1995)
- Os aromáticos são anéis de carbono nos quais os átomos de carbono são unidos alternando ligações simples e duplas. O aromático mais simples é o benzeno. Muitos dos aromáticos encontrados na gasolina, como o tolueno e o xileno, são

compostos em que os átomos de hidrogênio na estrutura anelar são substituídos por um grupo mais complexo. Antigamente, os aromáticos compreendiam mais de 50% da composição da gasolina, gradualmente foram sendo reduzidos para 25% em algumas áreas. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) têm um alto ponto de ebulição e estão presentes em pequenas quantidades na gasolina. Contêm anéis benzênicos unidos. O HAPs mais simples são os naftalenos. Os HAPs de anéis múltiplos são muito tóxicos e estão presentes na gasolina. (Castro, R. sem data).

Os oxigenados são compostos nos quais os átomos de hidrogênio dos hidrocarbonetos são substituídos por um grupo de oxidrila (-OH). Os oxigenados têm propriedades físicas significativamente distintas a dos hidrocarbonetos, e sua estrutura promove uma combustão mais completa. Por ser um bom substitutivo dos aromáticos, os oxigenados de alto octanagem também podem reduzir o potencial de formação de gases tóxicos. (Greg, R. et al, 1999).

O MTBE (éter metil-terbutílico) tem sido utilizado como um componente de mistura da gasolina desde 1979. Originalmente foi utilizado como promovedor de octanagem, mas atualmente também é utilizado para elevar a quantidade de oxigênio da gasolina, reduzindo a quantidade de monóxido de carbono e dos hidrocarbonetos não queimados. (Schafer F., VanBassuhuisen R. 1995). O ETBE (etil-terbutílico) tecnicamente é superior ao MTBE. Tem um valor de octanagem igual ou maior que o MTBE, menor pressão de vapor, maior ponto de ebulição e maior resistência pela absorção da água, capacidade de reduzir a emissão de CVOs (Composto Orgânicos Voláteis), a formação de ozônio. (Schafer F., VanBassuhuisen R. 1995).

- O álcool também é utilizado na gasolina como um aditivo, as concentrações variam, dependendo do País, entre 5% e 30%. Pode ser utilizado nos motores sem precisar mudar suas características, podendo haver uma diminuição na economia, porque, diminui a energia produzida. O álcool é o oxigenado mais utilizado atualmente no Brasil. (Rideout G. et al, 1999).

O metilciclopentadienil magnésio tricarbonilo, (MMT), é utilizado como provedor de octanagem e agente antigolpeante na gasolina substituindo o chumbo. É um composto organometálico com problemas graves de contaminação ambiental, por formar óxido de magnésio. (Meek, F.G., sem data).

5.3.2 Aditivos da gasolina

Os aditivos são substâncias químicas agregadas em pequenas concentrações (<1%) ao combustível para melhorar o desempenho, melhorar as suas características desejáveis e reduzir os

efeitos indesejáveis de sua característica. As indústrias petrolíferas não podiam satisfazer a demanda crescente da gasolina só com hidrocarbonetos de destilação primária, e isto, promoveu a produção de aditivos. Alguns aditivos típicos utilizados na gasolina:

- Aditivos promovedores de octanagem (melhoram as qualificações de octanos).
- Antioxidantes (inibem a formação de goma, e melhoram a estabilidade).
- Desativadores de metais (inibem a formação de goma, melhoram a estabilidade).
- Tensoativos (previnem a formação de gelo, e melhoram a vaporização, inibem os depósitos, reduzem a emissão de NOx).
- Depressores do ponto de congelamento (previnem a formação de gelo).
- Inibidores de corrosão (previnem a corrosão do tanque de gasolina).
- Tinturas (Acrescentam corante na gasolina por segurança e para identificar o tipo de gasolina).

A TABELA 5.1 mostra os limites estabelecidos pelo Conselho de recurso do Ar limpo (Air Resources Board – CARB), instituído em Maio de 1997 pela Lei do Ar limpo dos Estados Unidos da América. (UOP: “The Challenge Of Reformulated Gasolina”, 1995).

TABELA 5.1 - Parâmetros da gasolina Convencional e Modelo Complexo

Parâmetro Gasolina Convencional	Gasolina modelo Complexo
Benzeno (vol. %)	0,8 – 1,20
Oxigênio	0 – 3,5
Enxofre (ppm)	30 – 80
Olefinas (vol. %)	4,0 – 10,0
Pressões de vapor Riam (psi)	6,9 – 8,1

FONTE: CARB, May 2003.

5.4 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DIESEL COMBUSTÍVEL

O óleo diesel combustível é refinado do petróleo cru. Seu ponto de ebulição (normalmente entre 250 a 390°C) geralmente está compreendido entre o ponto de ebulição da gasolina (mistura de hidrocarbonetos leves) e do petróleo pesado residual, sendo definido como um combustível destilado médio. (Schafer F., VanBassuhysen R. 1995).

O diesel contém aproximadamente 20 vezes mais enxofre que a gasolina, porque o composto de enxofre está naturalmente concentrado nos componentes mais pesados do petróleo cru. O enxofre é reconhecido como um grande problema, tanto para a gasolina como para o diesel. No diesel, o enxofre é emitido como óxido de enxofre (SO₂ e SO₃), que se condensa nas emissões particuladas e tende a aumentar a massa do material particulado. As substâncias encontradas no diesel são as parafinas em torno de 65%, os aromáticos em torno de 32% e as olefinas e enxofre

compõem os 3% restantes. Os combustíveis variam de acordo com a localização geográfica e o seu uso.(Schafer F., VanBassuhysen R. 1995).

5.4.1 Principais componentes do óleo diesel

O óleo diesel é composto de três tipos primários de hidrocarbonetos: parafinas, cicloparafinas e aromáticos. Os três grupos se identificam por suas distintas estruturas moleculares, suas propriedades físicas e químicas, influenciando o processo de combustão. (Weaver, Christopher S. e Miller, Graig, 1984).

Os hidrocarbonetos do combustível diesel diferem em seu ponto de ebulição, no qual, está estritamente relacionado com seu peso molecular afetando assim as emissões. Os hidrocarbonetos de menor peso molecular são mais voláteis em menor temperatura. O ponto de ebulição de uma amostra de combustível aumentará com o aquecimento prolongado, fazendo com que os componentes mais leves de hidrocarbonetos se queimem primeiro. Isto promove uma maneira útil de caracterizar a mistura dos pesos moleculares de um combustível. O ponto de ebulição inicial é especificado em “T10” (temperatura na qual, 10% da massa entra em ebulição; 20%, etc., até o ponto “T95”), o ponto é o ponto no qual o combustível se evapora.(Weaver, Christopher S. e Miller, Graig, 1984).

O ponto de ebulição inicial baixo, no valor T10 e o ponto alto, no valor T95 como temperatura final, são considerados indesejáveis. No primeiro caso porque podem levar ao bloqueio de vapor no sistema de combustível e a um mau arranque no frio. No segundo caso formar depósitos no motor, formar humo de escape e desgaste do motor. (Weaver, Christopher S. e Miller, Graig, 1984).

Em termos de efeitos das temperaturas altas T95 nas emissões, o estudo europeu encontrou que, diminuindo o ponto T95 incrementava-se as emissões de formaldeídos e acetaldeídos em veículos leves, e emissões de hidrocarbonetos e monóxido de carbono em motores pesados, e as emissões de NOx de veículos leves.(European Programme on Emissions)

5.4.2 Aditivos do diesel

Os aditivos agregam benefícios em termos de melhorar a qualidade do combustível, mas também agregam custos. Uma consideração importante com respeito ao uso eficaz de aditivos, é que, o petróleo cru, de diferentes partes do mundo tem distintas características, ao mesmo tempo, a mistura requerida, varia de país para país. Para satisfazer a demanda, as companhias petrolíferas misturam os destilados para fazer combustíveis de diferentes tipos e os processam de forma

distinta para satisfazer o mercado. Outras considerações a tomar, são as características desejadas dos combustíveis, que variam de acordo com o desenho do motor. (Garret T.K., sem data).

Os aditivos disponíveis são os melhoradores de cetanos, melhoradores para clima frio, antioxidante, melhoradores de combustão, melhoradores de fluxo em frio, inibidores de corrosão, detergentes, reodorizadores, antiespumantes, estabilizadores, desativadores de metais, biocidas, inibidores de formação de gelo, e desmulsificante. Também se utilizam aditivos antiestático para facilitar o armazenamento, o manejo e a distribuição. (Rideout G. et al, 1999).

- Melhoradores de cetanos são aditivos que aumentam o número de cetanos de um combustível, diminuindo o período de demora entre a injeção do combustível e sua queima. Os aditivos melhoradores de cetanos incluem: alquil-nitrato, nitrato de éter, compostos nitrosos e peróxidos. Com o nitrato de iso-octilo, possibilita obter melhores números de cetanos, aproximadamente 2 a 5 números. Também se utiliza o nitrato de isopropilo, amilo, octil e o de hexilo. (Rideout G. et al, 1999)
- Melhoradores de combustão são compostos organometálico, tal como bário, cálcio, magnésio e ferro e tem ação catalisadora. Os compostos de bário podem ser tóxicos. Atualmente usa-se, principalmente, o composto de magnésio e cobre. (Rideout G. et al, 1999).
- Melhoradores para climas frios (melhoradores de fluxo) são aditivos inibidores de assentamento de cristais de ceras ou então modifica suas formas. Estes aditivos incluem acetato etileno vinilo, éster poliolefinico e poliamidas. (Rideout G., et al, 1999)
- Aditivos dispersantes têm a função de restringir o tamanho das partículas formadas dentro do combustível e também extrair da superfície evitando, assim, o entupimento dos filtros. Existem modificadores de dispersantes na forma de detergentes, tais como, as poliamidas, o poliisobutano, cuja função é manter as superfícies das câmaras de combustão e as entradas dos injetores limpas. Seu uso em excesso pode formar gomas. (Rideout G. et al, 1999).
- Inibidores de corrosão servem para proteger os componentes do sistema de combustível, dutos de transporte, como também os tanques, tanto do automóvel quanto o de armazenamento nos postos. A substância mais utilizada é o fosfato de alquila, mas também podem ser usados ésteres e sais de amina, ácidos alquifosfóricos e ácidos arilsulfônicos. (Schafer F., VanBassuhuysen R. 1995).
- Os detergentes são usados para extrair depósitos de carbono e gomas do sistema de injeção de combustível, evitando assim, a redução da taxa de fluxo do

combustível. A taxa de tratamento para controlar os depósitos e limpar os injetores varia entre 100 e 200 ppm. (Rideout G. et al, 1999).

- Os antiespumantes evitam a formação de espumas no combustível, evitando o derramamento do combustível fora do tanque. Normalmente, estes aditivos são tensoativos de silício, aplicados em quantidades que variam, aproximadamente, entre 10 e 20 ppm. (Rideout G. et al, 1999).

Os reodorizantes são usados para alterar o odor persistente e desagradável característico do diesel. A taxa de tratamento é de aproximadamente 10 a 20 ppm. (Rideout G. et al, 1999).

6 DIOXINAS NA POLUIÇÃO VEICULAR

Em todo mundo, os veículos automotores desempenham um papel fundamental dentro do contexto ambiental, visto que suas emissões são prejudiciais à saúde e ao bem estar do homem. Seus efeitos se fazem sentir não apenas em um local, mas em nível regional e global, podendo agravar com o passar do tempo. (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1997, pp109).

O Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículo Automotor (PROCONVE) instituído pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), restringe sua pesquisa apenas aos poluentes que são emitidos em quantidades grandes na atmosfera, como monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos, óxido de nitrogênio, óxido de enxofre e aldeídos, mas, segundo Marklund e outros foram identificados em experimentos a emissão de Policlorodibenzeno-para-dioxinas (PCDD), Policlorodibenzofuranos (PCDF) em escapamentos de automóveis que usavam gasolina e diesel com e sem chumbo, além do óleo lubrificante do motor.

6.1 TESTES REALIZADOS NOS VEÍCULOS AUTOMOTORES

Os testes foram realizados em veículos pesados a diesel e veículos leves a gasolina, sendo nestes últimos, utilizadas gasolina com e sem chumbo (Haglund1988). A gasolina utilizada era um combustível comercial normal. A concentração de chumbo era de 0,15g/litro. A gasolina sem chumbo era uma Blend 5 especificada pela Volvo e feita especialmente para se ajustar às especificações do US-EPA para certificação de escapamentos. O diesel era CEC – combustível de referência feito pela Nynas. As análises foram executadas no Laboratório de Emissões de Automóveis em Nyköping e no Departamento de Química Orgânica da Universidade de Umeå. (Haglund1988).

Em todos os teste com veículos leves foram identificados dioxinas do tipo 2,3,7,8- TCDF (Tetraclorodibenzofuranos). Nenhum PCDD ou PCDF foi detectado nos testes com veículos pesados a diesel, mas o óleo diesel testado era um combustível não comercial. Na tabela 6.1, são apresentados os equivalentes de TCDD (tetraclorodibenzeno-para-dioxina) encontrados a partir dos experimentos com gasolina com chumbo (Bingham, 1989).

TABELA 6.1 - TCDD-equivalente na emissão de veículos leves abastecidos com gasolina com chumbo.

Veículo	Óleo Lubrificante	Ponto de teste	TDCC-equivalente			
			Eadon-TEFs Pg/km	pg/L.	I-TEFs/89 pg/km	pg/L.
Usado	Novo	Antes do Silencioso	18,3	180	6,3	60
Usado	Novo	No fim do tubo	3,3	30	1,1	10
Novo	Novo	Antes do Silencioso	6,9	63	2,4	21
Novo	Novo	No fim do tubo	7,7	70	2,6	23

FONTE: Bingham, 1989.

Na tabela 6.2, são apresentados os equivalentes de TCDD (tetraclorodibenzeno-para-dioxina) sem chumbo (Bingham, 1989).

TABELA 6.2 - TCDD-equivalente de veículos leves abastecidos com gasolina sem chumbo.

Veículo	Óleo Lubrificante	Ponto de teste	TDCC-equivalente			
			Eadon-TEFs pg/km	pg/L.	I-TEFs/89 pg/km	pg/L.
Carburador	Usado	Antes do Silencioso	1,2	11	0,36	3,5
Carburador	Novo	Antes do Silencioso	1,2	11	0,36	3,5
IC	Novo	Antes do Silencioso	1,3	11	0,39	3,5
IC CC	Novo	Depois do Silencioso	1,2	11	0,36	3,5
IC CC	Novo	Depois do Silencioso#	1,2	11	0,36	3,5

FONTE: Bingham, 1989.

LEGENDA TABELA 6.2: IC = Injeção de Combustível, CC = Conversor Catalítico, (#) = No final do tubo.

Segundo os resultados apresentados pelo estudo desenvolvido por Marklund e outros, as emissões de Policlorodibenzeno-para-dioxinas (PCDD), Policlorodibenzofuranos (PCDF) de motores parecem ser dependentes da concentração de cloro no combustível. Entretanto, veículos antigos emitem mais que os novos, provavelmente devido a maior contribuição do óleo lubrificante de motor. Na tabela 6.3, são apresentados os níveis de PCDDs e PCDFs em escapamentos de veículos leves e de análises de óleos lubrificantes de motor semi-sintético após o ciclo de teste.

TABELA 6.3 - Níveis de PCDDs e PCDFs em escapamentos de veículos leves e análises de óleos lubrificantes de motor semi-sintético após o ciclo de teste.

Isômeros	Escapamento de veículos a gasolina		Óleo lubrificante de motor	
	Com chumbo	Sem chumbo	Com chumbo	Sem chumbo
	pg/km	pg/km	ng/L	ng/L
2378 TCDD	<1,6	<0,5	1,7	0,2
Soma TCDD	580	13	31	3,7
2378 TCDF	48	6,4	4,1	2,2
Soma TCDF	1700	170	37	16
12378 PeCDD	<4	<0,3	<1	<0,9
Soma PeCDD	<40	<3	<16	<55
12378 PeCDF	2,4	<0,7	1,2	1,2
2378 PeCDF	4,8	<0,7	2,4	4,8
Soma PeCDF	270	<7	30	12
HxCDD	<6	<4	<2	<2
Soma HxCDD	<60	<40	<20	<20
HxCDF	<6	<4	<2	<2
Soma HxCDF	<60	<40	<20	<20
1234678-HpCDD	<6	<4	7,8	6,3
Soma HpCDD	<10	<10	13	10
1234678 HpCDF	<6	<4	5,3	<3
1234789 HpCDF	<6	<4	6	<3
Soma HpCDF	<30	<20	18	<10
OCDD	<10	<5	18	24
OCDF	<10	<7	7,9	<6

FONTE: Bingham, 1989.

Em outro estudo realizado, como mostra a figura 6.1, demonstra que o padrão de isômeros de Tetra-CDFs nos escapamentos de carros abastecidos com gasolina com chumbo (A), em ambientes ao ar livre (B) e em fumaça de incinerador de aterro municipal de Umeå. (C), apresenta um padrão isométrico bastante similar para as três fontes (Rappe et al, 1989)

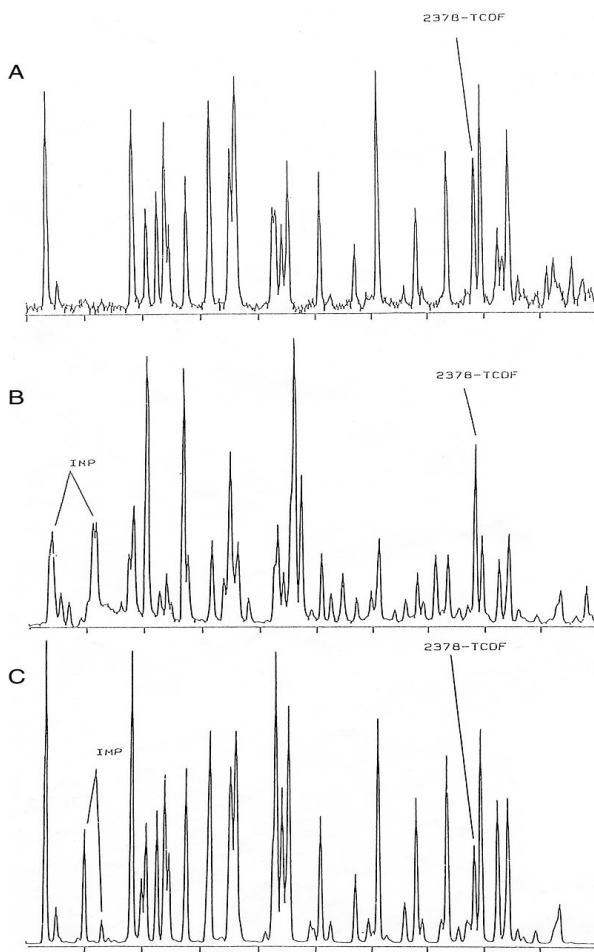


FIGURA 6.1 - Padrões de TCDFs em escapamentos de carros abastecidos com gasolina com chumbo (A), em partículas do ar de Göteborg sob condições inversas (B) e em gases emitidos pelo incinerador do aterro municipal de Umeå (C).

FONTE: (Rappe1989)

6.2 INVENTÁRIO DAS EMISSÕES DE DIOXINAS

No relatório são apresentadas as liberações de dibenzo-para-dioxinas e dibenzofuranos (PCDD/PCDF) obtidos de inventários nacionais de quinze países. Estas estimativas foram calculadas no período de 1993 – 1997, apenas o Japão forneceu dados mais atualizados no período de 1998. Os dados são baseados no ano referência de 1995 e são divididos por países, fontes e setores, obtendo-se a emissão global. Foram comparadas as fontes mais importantes de PCDD/PCDF, categorizadas em nove setores principais:

- Ferro e Aço: Ferro e usinas de aço inclusive fundições, fábricas de carvão coque (em muitos países é produzido carvão coque exclusivamente para uso de usinas de aço).

- Metais não-ferreros: Usinas primárias e secundárias para a geração de cobre, alumínio, zinco e chumbo.
- Usina de força: Movida com combustível à base de carvão, gás, óleo cru, madeira.
- Usinas de combustão industrial: Unidades industriais de combustão a base de carvão, gás, óleo cru, lodo e biomassa em uso local.
- Pequenas unidades de combustão: Fogões, principalmente domésticos, chaminés de incineração de carvão, óleo e gás.
- Incinerador de lixo: Incineração de lixo municipal, incluindo a incineração de lixos perigosos (lixo hospitalar, lado tóxicos) e crematórios.
- Transporte por estradas: Carros de passageiros, ônibus, caminhões, movidos a gasolina com ou sem chumbo e óleo diesel.
- Produtos de produção mineral: Geração de cimento, copos, tijolos, etc.
- Outros: Indústrias fragmentadoras, fabricação de asfalto, madeireira, indústria química, fogo accidental, etc.

A identificação das fontes emissoras de dioxinas/furanos através de inventários determina quais os processos responsáveis pela contaminação direta. Neste inventário percebe-se que os grandes produtores são os processos de combustão e co-combustão e fica evidenciado que os países mais industrializados apresenta um grande fluxo global na emissão.

Tabela 6.4 - Emissões de PCDD/PCDF por setor e país. Ano de referência aproximado 1995. Fluxo em g I-TEQ/a

FONTE/SETOR	A	AUST	BELG	SUI	CAN	ALEM	DIN	FRAN	HUNG	JAP	PB	SUÉ	RE	RU	USA	FLUXO GLOBAL
Ferro e Aço	10.36	10.0	59.6	9.2	53.6	181	7.63	420	12.2	250	26	2.01	7.83	34		1
Metais não-ferreros		1.0	107	1.9	0.2	91.6		27	0.7		4	4.43	1.17	5.0	560	804
Usina de força			2.31		4.6	5.3	2		13.1		16.7		6.82	6.4		57
Usin. de comb. Indus.	1.5	35.5	7	1.6	15.6	6.2		23			2.7				111	204
Peque. unid de comb.	16.7	15.1	122	27.4	42.7	7.1	3.17		27.2			4.25		25.4	62.5	354
Incinerador de lixo	0.179	1.70	303	127	156	32.1	25.3	402	46.5	3645	402	3.01	26	483	1589	7,241
Transp. por estradas	0	0.35	1.7	0.9	8.7	4.8	0.2	1	0.27	0.07	7	0.88	0.35	1.0	39.8	67
Prod de produ mine.		0.18	54.2	0.7	2.8	2.4	0.08					2.86	0.04	0.3	171	234
Outros	0.024	86.5	4.66	12.7	5.7	2.9	0.26		12.32	86.2	27.5	4.82	0.19	14.6	211	470
Soma	28.8	150	661	181	290	334	38.7	38.7	112	3981	486	22.3	42.4	569	2744	10,514

FONTE: UNEP, 1999.

Legenda:

A - Áustria **AUS** - Austrália **BELG** - Bélgica **SUI** - Suíça **CAN** - Canadá

DIN - Dinamarca **FRAN** - França **HUNG** - Hungria **JAP** - Japão **PB** - Países Baixos

RE - República Eslovaca **RU** - Reino Unido **USA** - Estados Unidos da América

ALEM - Alemanha **SUE** - Suécia

Desde 1986 vêm sendo elaborados estudos para se estimar a concentração de CDD/CDF emitidos por veículos automotores leves e pesados. No QUADRO 6.1, ver anexo 1, é apresentado a descrição dos resultados de Marklund et al. (1987) e os estudos subsequentes apresentados em ordem cronológica. Nos QUADRO 6.2 e 6.3, ver anexo 1, são apresentados os resultados dos estudos da emissão usando óleo diesel para carros e caminhões respectivamente, mostrando-se quais os congêneres e quantidade emitida. No QUADRO 6.4 e, ver anexo 1, é apresentado os resultados dos estudos usando-se gasolina com chumbo, mostrando-se quais os congêneres e a quantidade emitida. Nos QUADROS 6.5 e 6.6, ver anexo 1, são apresentados os resultados dos estudos com gasolina sem chumbo, mostrando-se quais os congêneres e a quantidade emitida.

Vários estudos também foram feitos para se avaliar a presença de CDD/CDF no ar presente dentro dos túneis. Estes estudos foram feitos na Europa e mais recentemente nos Estados Unidos. No QUADRO 6.7, ver anexo 1, é apresentado os estudos feitos na Europa mostrando os autores, os países, o grupo de congêneres e as concentrações encontradas. No QUADRO 6.8, ver anexo 1, é mostrado a estimativa de emissão e os congêneres que foram encontrados no túnel Baltimore Harbor, Maryland, por veículos que usam óleo diesel, estudado por Gertler et al. (1996, 1998) nos Estados Unidos.

6.3 O TRANSPORTE EM SÃO PAULO

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é um dos maiores conglomerados urbanos do mundo, abrangendo a capital do estado e mais de 38 municípios vizinhos.

Como qualquer conglomerado urbano de grande porte, a intensa atividade econômica desenvolvida nesses pólos gera um número bastante elevado de viagens. Neste contexto, os congestionamentos são problemas crescentes. (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1997).

Os congestionamentos da metrópole paulista têm alcançado em média até 200 quilômetros de extensão nos horários de pico da tarde. O conceito de congestionamento está vinculado aos de capacidade da via e de nível de serviço. (IPEA, 1997)

Como resultado, a RMSP há uma redução da velocidade média do trânsito nas vias principais da cidade, maior gasto de combustível e ocasionando uma elevação dos padrões de poluição do ar (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1997).

Segundo o Anuário Estatístico da Indústria Automobilística Brasileira, publicado em 2005 pela ANFAVEA (Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores), como mostra a figura 6.3, estima-se que a frota brasileira de automóveis está em torno de vinte um milhões de veículos. Desse total, 35,91% está no estado de São Paulo.

	Mil unidades / Thousand units				
	Automóveis Cars	Comerciais leves Light commercials	Caminhões Trucks	Ônibus Buses	Total Total
Brasil	18.370	2.912	1.373	368	23.023

Distribuição em porcentagem da frota de autoveículos por unidade da Federação
Distribution of vehicle fleet by state - percentage

São Paulo	37,29	31,72	27,55	31,42	35,91
Minas Gerais	10,16	10,88	11,43	11,09	10,34
Rio de Janeiro	9,19	6,47	4,96	9,65	8,60
Paraná	8,29	8,59	11,37	6,51	8,49
Rio Grande do Sul	8,54	7,37	9,25	7,45	8,42
Santa Catarina	5,18	4,65	6,40	3,68	5,16
Goiás	2,83	4,13	3,88	2,89	3,05
Bahia	2,66	3,81	3,47	5,34	2,90
Pernambuco	2,24	2,57	2,85	2,85	2,33
Distrito Federal	2,44	1,84	0,86	2,18	2,26
Ceará	1,72	2,36	2,04	2,25	1,83
Espírito Santo	1,54	1,90	2,45	2,38	1,65
Mato Grosso do Sul	1,17	1,99	1,94	1,09	1,32
Mato Grosso	0,95	2,26	2,62	1,20	1,22
Outros Estados	5,80	9,47	8,97	10,01	6,52
BRASIL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fontes/Sources: Estimativa da frota, Anfavea; distribuição da frota (dezembro/2005), Denatran. / Fleet estimate, Anfavea; fleet distribution (December, 2005), Denatran (National Traffic Dept.).

FIGURA 6.3 - Estimativa da frota de automóveis – 2005

No Estado de São Paulo encontra-se uma frota estimada em torno de 10,3 milhões de veículos, sendo que na Região Metropolitana de São Paulo, responde por cerca de 53% dessa frota no Estado. (www.planejamento.sp.gov.br, 2006)

O primeiro dado relevante para se entender as condições médias de trânsito nas cidades refere-se à utilização das vias pelos veículos. Esta utilização é medida pelo Índice de utilização (IU), que é a multiplicação, em um determinado trecho, do volume de veículos que por ele passa em uma determinada hora pelo comprimento do trecho. Analogamente, o Índice de Permanência (IP) é a multiplicação do volume de veículos naquela hora pelo tempo de percurso. O quociente entre os dois índices produz o Índice de Desempenho (ID), que reflete a velocidade média ponderada no sistema pesquisado. (IPEA/ ANTP, 1997).

Na Região Metropolitana de São Paulo, observa-se no caso dos automóveis, que o Índice de Utilização (IU) chega a um máximo de 3 milhões de veículos por km. O Índice de Permanência (IP) na hora de pico apresenta uma média de 149 mil veículos. Com este volume de veículos, o Índice de Desempenho (ID), que reflete a velocidade média ponderada, apresenta valores de 17 km/h. (IPEA/ANTP, 1997).

O congestionamento severo reflete um gasto em excesso de combustível pelos automóveis de 105 mil litros de gasolina por hora e 2.500 litros de diesel por hora, podendo-se verificar que são gastos, anualmente em São Paulo, em média 198 milhões de litros pelos veículos movidos a gasolina e 3,6 milhões de litros pelos veículos movidos a diesel. (IPEA/ANTP, 1997)

6.4 Simulação de Emissão de Dioxinas por veículos automotores na Região Metropolitana de São Paulo

Os índices de emissão aqui apresentados foram obtidos em um estudo realizado na Alemanha, em condições operacionais normais com combustíveis comerciais em banco de testes e apresentados por Hutzinger et al. (1992). A unidade de medida $TEQ_{DF} - WHO_{98}/L$, foram estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde em 1998. O subscrito D e F referem-se a dioxinas e furanos e o subscrito 98 o ano em que foram atualizados os valores para o fator tóxico de cada congêneres.

Segundo Hutzinger et. al. (1992), foram obtidos os seguintes resultados:

- Gasolina com chumbo: 72 a 1.417 $pg TEQ_{DF} - WHO_{98}/L$;
- Gasolina sem chumbo (sem catalisador): 102 a 181 $pg TEQ_{DF} - WHO_{98}/L$;
- Gasolina sem chumbo (com catalisador): 9,6 a 28,0 $pg TEQ_{DF} - WHO_{98}/L$;
- Diesel (carros): 12 a 140 $pg TEQ_{DF} - WHO_{98}/L$;
- Diesel (caminhões): 79 a 82 $pg TEQ_{DF} - WHO_{98}/L$;

A emissão de dioxinas em um congestionamento pode ser estimada utilizando-se os dados obtidos por Hutzinger et. al. (1992), e os dados obtidos pelos estudos do IPEA/ANTP. (1997), referentes ao gasto de combustível (gasolina e diesel), por hora (aproximadamente 105 mil litros de gasolina e 2.430 mil litros de diesel), anual (aproximadamente 198 milhões de litros de gasolina e 3,6 milhões de litros de diesel)

Determinando-se que a gasolina consumida anualmente em congestionamento não tem a presença de chumbo e os automóveis têm conversor catalítico pode-se chegar a valores aproximados de 1,9 a 5,5. 10^9 $pg TEQ_{DF}$ de emissão de dioxinas por ano. Utilizando-se o critério de que o trânsito mais pesado é o de caminhões, a emissão de dioxinas no diesel é de aproximadamente 2,84 a 2,95. 10^8 $pg TEQ_{DF}$ por ano.

Utilizando-se o critério de que gasolina consumida por hora em congestionamento, não tem presença de chumbo e os automóveis têm conversor catalítico, os valores aproximados são 1,0 a 2,94. 10^6 $pg TEQ_{DF}$ por hora. A emissão de dioxinas no diesel chega aproximadamente a 1,91 a 1,99. 10^5 $pg TEQ_{DF}$ por hora.

A simulação apresentada tem efeito apenas especulativo, por falta de dados mais precisos.

Segundo os especialistas da OMS (Organização Mundial da Saúde), a ingestão máxima diária (TDI) de 4 $pg TEQ/kg$ de peso corporal, considerada a ingestão máxima tolerável em bases provisórias, mostra um quadro alarmante em relação ao índice de emissão de dioxinas por automóveis, que ultrapassa os níveis já estabelecidos.

Nesta simulação fica evidenciado a necessidade de se avaliar melhor a emissão de dioxinas por automóveis na região metropolitana de São Paulo, pois as altas toxidades das dioxinas produzem uma grande quantidade de diferentes efeitos biológicos; carcinogênese, efeitos no sistema imunitário, impactos no desenvolvimento fetal, desenvolvimento sexual alterado, toxidade do aparelho reprodutor feminino, e outros .

7 DISCUSSÃO

A simulação de emissão de dioxinas em congestionamento na Região Metropolitana de São Paulo apresenta os seguintes resultados:

Gasolina sem chumbo e automóveis com conversor catalítico - valores aproximados de 1,9 a $5,5 \cdot 10^9$ pg TEQ_{DF} de emissão de dioxinas por ano.

Diesel (caminhões) - valores aproximados de 2,84 a $2,95 \cdot 10^8$ pg TEQ_{DF} de emissão de dioxinas por ano.

Gasolina sem chumbo e automóveis com conversor catalítico - valores aproximados de 1,0 a $2,94 \cdot 10^6$ pg TEQ_{DF} de emissão de dioxinas por hora.

Diesel (caminhões) - valores aproximados de 1,91 a $1,99 \cdot 10^5$ pg TEQ_{DF} de emissão de dioxinas por hora.

As condições para se determinar esses valores foram tiradas de estudos efetuados por Hutzinger et al. (1992), na Alemanha, em condições normais com combustíveis comerciais em banco de testes e estudos do IPEA/ANTP (1997), referentes ao gasto de combustível (gasolina e diesel) na Região Metropolitana de São Paulo e uma frota de veículos estimada, em cerca de quatro milhões que circulam diariamente e que provocam congestionamentos diários de aproximadamente 200 km.

A falta de dados mais precisos em relação à Região Metropolitana de São Paulo mostra a necessidade de se fazer um estudo mais profundo para se obter valores que mostrem a realidade em relação à emissão de dioxinas e furanos.

Estes fatos mostram em primeiro lugar a necessidade de se estabelecer estudos em relação à composição química dos combustíveis automotores e a sua influência na formação das dioxinas. Em estudos realizados por Marklund e outros foram identificados em experimentos à emissão de dioxinas e furanos em escapamentos de veículos automotores que usavam gasolina e veículos automotores que usavam diesel.

As pesquisas têm mostrado que algumas das substâncias naturalmente presentes e as adicionadas nos combustíveis, como os aditivos, ou produzidas quando o combustível é queimado, podem estar causando um impacto negativo na saúde e no meio ambiente. (Azuaga, D., 2000).

A formação das dioxinas e furanos, neste caso, encontram condições propícias, pela presença dos compostos orgânicos encontrados nos combustíveis e um ambiente térmico, devido ao processo de combustão.

Nos inventários nacionais de quinze países em relação à emissão de dioxinas e furanos que foram calculados no período de 1993 a 1998, sendo divididos por países, fontes mais

importantes de emissões de PCDD/PCDF e categorizada em nove setores principais, fica evidenciado que as principais emissões vem de processo de combustão, sendo o transporte feito por veículos automotores uma das fontes emissoras destas substâncias.

Em segundo lugar, devido aos grandes problemas causados pela emissão de dioxinas por veículos automotores é essencial a gestão dos riscos, quer numa perspectiva de saúde humana quer dos ecossistemas.

A concepção de que as dioxinas são agentes tóxicos potentes capazes de produzir uma grande quantidade de diferentes efeitos biológicos, estão bem estabelecidos em estudos com modelos de experimentação em animais e populações humanas. Estes estudos mostraram efeitos de toxicidade no desenvolvimento, na reprodutiva, sobre o sistema imunitário e carcinogenicidade. (Grassman et al., 1998).

A natureza complexa das misturas de dioxinas e furanos complica a avaliação de riscos para seres humanos. Com esta finalidade, foi desenvolvido o conceito de fatores de equivalência tóxica (TEFs) para obter uma estimativa da toxicidade relativa de cada congêneres e a Quantidade de Toxicidade Equivalente (TEQ), para se estabelecer a estimativa da toxicidade de fontes contendo misturas de congêneres PCDD e PCDF. (Düwel, U., Pöpke, O. E Herman, T., 1999)

As principais rotas de exposição têm sido a água, atingindo os peixes, e particulados do ar, onde plantas e animais ficam mais expostos. As dioxinas incorporam fortemente aos solos e sedimentos e são extremamente estáveis sob muitas condições ambientais. Por serem lipossolúveis tende a bioacumula na cadeia alimentar (assunção e Pesquero, 1999).

Estes dois fatos: a quantidade de congêneres; e a contaminação da cadeia alimentar, fez com que a Organização Mundial de Saúde recomendasse uma ingestão diária tolerável (TDI) para baixo de 1 pg TEQ/kg de peso corporal/dia, para se minimizar a exposição humana à dioxina e furanos. (World Health Organization, 1998 apud Luscombe, 1999).

A Região Metropolitana de São Paulo é um dos maiores aglomerados urbanos do mundo apresentando características que a insere no rol das metrópoles mundiais com fatores que a torna bastante competitiva e ao mesmo tempo apresentando os mesmos problemas já citados em relação às dioxinas e furanos. Devido a estes fatos, a determinação dos níveis de exposição é um elemento fundamental para o conhecimento dos riscos, o que obriga uma avaliação cuidadosa das fontes de produção dos resíduos e dos meios em que estão presentes; analisando os que por eles resultam contaminados, as transformações físicas e químicas que sofrem ao longo do tempo, os padrões de distribuição temporal e espacial, e finalmente, como atingem cada indivíduo e o meio ambiente.

8 CONCLUSÃO

A Região Metropolitana de São Paulo, sendo um dos maiores aglomerados urbanos do mundo, apresenta as mesmas características de desenvolvimento humano e industrial de países bem desenvolvidos, apresentando também os mesmos problemas em relação à emissão de dioxinas e furanos por veículos automotores. Estes fatos mostram a grande necessidade de se fazer um estudo mais profundo, avaliando-se o aspecto econômico, os aspectos físicos, aspectos demográficos e o transporte por veículos automotores, obtendo-se um quadro geral dos impactos já produzidos e dos futuros em relação ao meio ambiente e aos seres humanos.

A apresentação dos resultados em relação à emissão de dioxinas e furanos obtidas de outros países, através do inventário, mostra a degradação da qualidade ambiental que estas substâncias, mesmo em quantidades pequenas, podem causar. Convém observar que os resultados obtidos nos inventários de emissão de dioxinas levaram em conta o setor industrial e a economia, sendo o processo de combustão o de maior participação na emissão de dioxinas e furanos.

A urbanização acelerada e o crescimento econômico que se verifica na Região Metropolitana de São Paulo gera um número bastante elevado de viagens de veículos automotores leves e pesados, gerando impactos relacionados aos congestionamentos, que têm alcançado até 200 km de extensão, refletindo num maior gasto de combustível e aumento de emissões de poluentes como as dioxinas e furanos.

Em relação à importância da emissão de dioxinas e furanos em fontes estacionárias na exposição humana, verifica-se que ocorre a contaminação através das partículas num raio de 20 km, atingindo também animais e plantas. Os veículos automotores são fontes móveis de contaminação de dioxinas e furanos, aumentando assim, a área do impacto.

A avaliação do conjunto de possíveis efeitos tóxicos sobre a saúde humana, resultante da exposição a dioxinas e furanos, garante informações mais seguras do complexo processo de interação entre produção de contaminantes e a exposição efetiva nos órgãos alvo.

A produção de contaminantes está ligada principalmente aos combustíveis usados. A avaliação do combustível recai sobre dois aspectos importantes: sua qualidade e os produtos agregados na sua formulação. Outro fator importante é a qualidade dos veículos automotores, seus componentes, processo de combustão e sistema de escape dos gases.

A estimativa de emissão de dioxinas na Região Metropolitana de São Paulo demonstrada neste trabalho, não apresenta informações concretas acerca dos níveis de dioxinas e furanos emitidos pelos veículos automotores, são apenas projeções para estimular conhecimento da situação real, devendo ser realizadas análises e medições para uma identificação de exposições

que envolvem o ar, o solo, a água ou os alimentos contaminados que atingem o organismo para ter em conta os aspectos ambientais significativos.

Com a avaliação dos riscos, espera-se informações objetivas, de natureza científica, capaz de determinar as ações políticas, que minimizem os custos para o meio ambiente e para os seres humanos, garantindo condições de riscos aceitáveis.

REFERÊNCIAS

ALLSOPP, M.; THORNTON, J.; COSTNER, P. **Cero Dioxinas: Una estrategia de urgencia para la eliminación progresiva de las dioxinas.** Greenpeace Internacional. Octubre.1994.

ASSUNÇÃO, J.V. & PESQUERO, C.R. **Dioxinas e furanos: origens e riscos.** Revista Saúde Pública volume 33 nº 05. São Paulo, out.1999.

AZUAGA, D. **Danos Ambientais Causados por Veículos Leves no Brasil.** Rio de Janeiro, 168p. out. 2000.

BERNARD, A; HERMANS, C; BROECKAERT, F; DE POOTER, G; DE COCK, A; HOUINS, G. **Food contamination by PCBs and dioxins.** *Nature*. 401 231-232 ,1999.

BINGHAM, A.G., EDMUNDS, C.J., GRAHAM, B. W.L., JONES, N.T. **Determination of PCDDs and PCDFs in Car Exhaust.** *Chemosphere* 19, 669-679.1989.

BORDADO, J; FERREIRA, H; GOMES, J. **Dioxinas e dibenzofuranos no meio ambiente.** Departamento de Engenharia Química. Instituto Superior Técnico. Av.Rovisco. Pais, 1906 Lisboa Codex.1999.

CANTOR, D.S. et al. **“In-Utero and Postnatal Exposure to 2,3,7,8 TCDD in Times Beach, Missouri: 2. Impact on Neurophysiological Functioning,”** presented at **Dioxin’93**, Vienna, Austria, September, 1993

CARB - Califórnia Air Resources Board. **The California Reformulated Gasoline Regulations. Title 13, California Code of Regulations.** Section 2250 – 2273 as May, 2003 <[www.arb.ca.gov.Acesso](http://www.arb.ca.gov/Acesso)> em 14 de fev.2004

CERQUEIRA, L. & ALVES, F. **Incineração e Co-Processamento: Alternativa para a gestão de resíduos perigosos.** Revista Saneamento Ambiental n. ° 59 Jul. /Ago.1999.

_____. **“Tecnologia Francesa – Modelo de Gestão em Resíduos Naturais”**, Saneamento Ambiental, nº 61, Nov/Dez.1999.

DE VITO, M.J., et al. **Comparisons of Estimated Human Body Burdens of Dioxinlike Chemicals and TCDD Body Burdens in Experimentally Exposed Animals.** *Environmental Health Perspectives*, Volume 103, nº 09, Sep.1995.

“Dia-a-Dia” – **“Incineração de resíduos é tema de publicação”** Saneamento Ambiental nº 57, Mai/Jun.1999.

DOUGLAS, B., et al. **An IARC Evaluation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans as Risk Factors in Human Carcinogenesis.** *Environ Health Perspect* 106 (Suppl 2): 755-760 (1989).

DÜWEL, UWE; HERRMAN, THOMAS; PÄPKE, OLAF; **Dioxinas e furanos no âmbito das medições e o impacto ambiental**: ERGO Forrschungsgesellschaft mbH,1999.

EPA/600/P- 00/001Bb. Draft Final Report.**Exposure and Human Health Reassessnt of 2, 3, 7, 8 – Tetrachlorodibenzo – p – Dioxin (TCDD) and Related Compounds**. Part I: Estimating Exposure to Dioxins – Like Compounds. Volume 2: Source of Dioxin – Like Compounds in the United States. Washington DC, September 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume2/chap4.pdf>>. “Acesso em:” 6/2/04.

EPG.“**Sources of furans and dioxins in Australia: Air emissions**”. Environment Australia’s Environment Protection Group (EPG). Commonwealth of Australia, Report 432b. 1998.

EUROPEAN SDART: CEN/EN1948. **Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of PCDD/PCDFs, Part 1: Sampling**. Sep.1996.

EUROPEAN SDART: CEN/EN1948. **Stationary source emissions- Determination of the mass concentration of PCDD/PCDFs, Part 3: Sampling**. September (1996).

“**EUROPEAN PROGRAMME ON EMISSIONS, FUELS AND ENGINE TECHNOLOGIES**” ACEA. (Sem data)

FLESCH-JANYNS, D., et al. **Exposure to polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F) and mortality in a cohort of workers from a herbicide-producing plant in Hamburg, Federal Republic of Germany**. Am J Epidemiol 142:165-1176. 1995.

FINGERHUT, M.A., et al. **Cancer mortality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin**. New Engl,1991. J Med 324:212-218.

FORMOSINHO, S.J. et al: **Comissão Científica Independente de Controle e Fiscalização Ambiental da Co-incineração: Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos**. Mai. 2000.

GARRET, T.K., “**Automotive Fuel Systems –Fuel, Tanks, Fuel Delivery, Metering, Air Charge Augmentation, mixing, Combustion and Environmental Considerations**”, Volume 2, Society of Automotive Engineers Inc. Pentech Press. (Sem data).

Goldstein, J. A. and S. Safe. **Mechanism of action and structure-activity relationship for the chlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds**. In: Kimbrough, R. D. and A. A. Jensen, Ed. *Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Napthalenes, Dibenzodioxins and Related Products*. pp. 239-293. Elsevier, Amsterdam.1989.

Governo do Estado de São Paulo. **Por um transporte Sustentável – Diretrizes e propostas Preliminares de Anteprojeto de Lei de Política de Controle da poluição Veicular e Transporte Sustentável**. Documento de Pública. São Paulo, SMA, 1997.

GRASSMAN, J.A. et al. **Dioxins and Furans: Epidemiological Assessment of Cancer Risks and Other Human Health Effects**, *Environmental Health Perspective*. Volume 106, Supplement 2, April 1998.

GROSSI, M.G. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico, através de determinação de metais pesados e substâncias orgânica tóxicas**. São Paulo, 1993.

HAGLUND, P., EGEBAÄCK, K., JANSSON, B. **Analysis of Polybrominated Dioxins and Furans in Vehicle Exhausts**. *Chemosphere* 17, 2129-2140. 1988.

HARDELL, L., SANDSTROM, A. **Care-control study: soft tissue sarcoma and exposure to phenoxyacetic acids or chlorophenols**. *Br. J. Cancer* 39:711-717. 1979.

HENSHEL, D.S.; MARTIN, J.W.; DeWitt, J.C. **Brain asymmetry as a potential biomarker for developmental TCDD intoxication: a dose-response study**. *Environ Health Perspect.* 105(7): 718-25; Jul. 1997.

_____. et al. **Morphometric abnormalities in brains of great blue heron hatchlings exposed in the wild to PCDDs** *Environ Health Perspect.* 103 Suppl 4:61-6; May, 1995.

HOOIVED, M., HEEDERIK, D., BUENO de MESQUITA, H.B. **preliminary results of second follow-up of a Dutch cohort of workers occupationally exposed to phenoxy herbicides, chlorophenols and contaminants**. *Organohalogen Compounds* 30:185-189. 1996.

LIMA, L.M.Q. **Tratamento de Lixo**, São Paulo, 2ª edição Hemus Editora. 1991.

MARKLUND, S., RPPER, C., TYSKLIND, M., EGEBAÄCK, K.E. **Identification of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Exhausts from Cars Run on Leaded Gasoline**. *Chemosphere* 16, 29-36. 1987.

MASUDA, Y. **Dioxins and Health**. Vol.1 (Ed. Schechter, A.) 633-659 Plenum, New York, 1994.

MEEK, M.E., **“Methylcyclopentadieny Manganese Tricarbonyl: An Assessment of the Human Health Implications of its use as Gasoline Additive”**, Environmental Health Directorate, Health Protections Branch, Department of Health and Welfare, Ottawa. (Sem data).

MENEZES, R.A.A.; GERLACH, J.L.; MENEZES, M.A. **Estagio Atual da Incineração no Brasil**. ABLP-Associação Brasileira de Limpeza Pública. VII Seminário Nacional de resíduos Sólidos e Limpeza Pública 3 a 7 de Abril, Parque Barigui – Curitiba, 2000.

MCGREGOR, D.B. et al: **An IARC Evaluation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans as Risk Factors in Human Carcinogenesis**. *Environ Health Perspect* 106 (Suppl 2): 755-760, 1998.

_____. et al: **An IARC Evaluation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans as Risk Factors in Human Carcinogenesis. Dioxins and furans: Epidimiologic Assessment of Cancer Risk and Other Human Health Effects, Environmental Health Perspectives**, Volume 106, Supplement 2, April,1998.

MOCARELLI P, NEEDHAM L., MAROCCHI A., PATTERSON D. JR., BRAMBILLA P., GERTHOUX P., MEAZZA L., CARRERI V.: **Serum concentrations of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and test results from selected residents of Seveso, Italy. J. Toxicol. Environ. Health**, 32, 357. 1991.

MUKERJEE, D. **Health impact of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins: A critical Review**, J. Air & Waste Manage. Assoc. 48:157-165. 1998.

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** 53:606-612 (1996).

PETERSON, R.E., **Developmental and reproductive toxicity of dioxins and related compounds: cross species comparisons [review]. Critical Reviews in Toxicology** 23 (3): 283-335. 1993.

RAPPE, C., MARKLUND, S., KJELLER, L.O., LINDSKOG, A. **long-range Transport of PCDDs and PCDFs on Airborne Particles. Chemosphere** 18, 1283-1290. 1989.

RIDEOUT, G. et al. **La influencia de Los Combustibles de Vehiculos en Las Emisiones Atmosfericas. Informe Ambiental ARPEL n° 06**, Jun.1999.

RIGO, G. **Emisiones Al Aire: Fuentes de Dixinas en el Medio Ambiente, Waste Recovery Report**. p. 2, dez.1994.

ROSS, B.J.; NAIKWADI K.P.; KARASEK F.W. **Effect of Temperature, Carrier Gas and Precursor Structure on PCDD and PCDF formed from Precursors by Catalytic Activity of MSW Incinerator Fly Ash. Chemosphere**, 19, Nos. 1-6 pp. 291-298.1989.

SANCHES, W. **Informações enviadas sob consulta**, Grande Moravia, 2000.

SILBERGELD, E.K e MATTISON. **Experimental and clinical studies on the reproductive toxicology of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Am J Ind Med.** 1987;11(2):131-44. Review.

SILBERGELD, EK and GASIEWICZG, T.A.: **Dioxins and the Ah receptor. Amer. J. Indust. Med.** 16:455-474, 1989.

SCHAFFER, F., VANBASSHUYSEN, R., **“Reduced Emissions and Fuel Consumption in the Automobile Engine”**. Society of Automotive Engineers, pagina 191. 1995.

SECRETARIA DE ESTADO DOS TRANSPORTES METROPOLITANOS. 1997.
<<http://www.stmsp.com.br/>> Acesso em: 13 de Fev. 2004.

SKENE, S.A., DEWHURST, I.C., GREENBERG, M. **Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and polychlorinated Dibenzofurans: the risk to human health.** A review. *Human. Toxicol.* 8: 173-203. 1989.

SWANSON, H.I.; BRADFIELD, C.A. **The AH-receptor: genetics, structure and function.** *Pharmacogenetics* 3 (5): 213-230. 1993.

TSUTSUMI, O. et al. **Presence of Dioxins in Human Follicular Fluid: possible stagespecific action on the development of preimplantation mouse embryos.** *Biochem Biophys Res Commun*, 18; 250(2): 498-501, Sep. 1998.

UOP: **"The Challenge of Reformulated Gasoline: An Update on the Clean Air Act and the Refining Industry"**, 1995.

USEPA. **Interim Procedures for Estimating Risks Associated with Exposures to Mixtures of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (CDDs and CDFs) and 1989 Update. Risk Assessment forum, EPA/625/3-89/016.** National Technical Information Service, Springfield, VA. 1985.

_____. **Risk Characterization of Dioxin and Related Compounds-draft.** Washington, D.C.: Bureau of National Affairs. May 3. 1994.

_____. **Health assessment document for 2, 3, 7, 8- tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds.** Washington (DC): USEPA; (EPA/600/BP-92/001). 1994.

_____. **Health assessment document for 2, 3, 7, 8- tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. External Review Draft** Volume III of III. Washington DC 204 60: USEPA; (EPA/600/BP-92/001c). Jun.1994.

_____. **Estimating exposure to dioxin-like compounds.** Washington (DC): USEPA; v. 1: Executive summary. (EPA/600/6-88/005Ca). 1994.

_____. **Emissions inventory of section 112 (c) (6) pollutants: polycyclic organic matter (POM), 2, 3, 7, 8- tetrachlorodibrnzo-p-dioxin (TCDD) /2, 3, 7, 8- tetrachlorodibenzo furan (TCDF), polychlorinated biphenyl compounds (PCBs), hexachlorobenzene, mercury, and alkylated lead.** Research Triangle Park. Washington (DC). 1997.

_____/SAB. **Science Advisory Board. Dioxin reassessment review.** Washington (DC): USEPA; 1995. Available from [URL:/www.epa.gov/docs/SAB-Reports/Dioxin.txt.html](http://www.epa.gov/docs/SAB-Reports/Dioxin.txt.html). Aug 31, 1997.

_____. **The inventory of Sources of Dioxins in the USA.** EPA/600/P-98/002Aa. US Environmental Protection Agency. 1998.

_____. **Final Technical Support Document For HWC MACT Standards- Volume IV- Compliance with the HWC MACT Standards.** US Environmental Protection Agency. 1999d.

WEAVER, C.S.; MILLER, G., **“Particulate Control Technology and Particulate Emissions Standards for Heavy-Duty Diesel Engines”**, Energy and Resource Consultants Inc. Boulder CO, 1984.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), **Environmental Health Criteria for PCBs end PCTs; International Register of toxic Chemicals**: Switzerland p2, 1990.

_____. **Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake TDI**, WHO Consultation, European Centre for Environment and Health, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland. May 25-29, 1998.

_____. **Experts Re-Evaluate Health Risks from Dioxins**, Press Release, WHO/45, June 3, 1998.

<www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume2/chap4.pdf>. Acesso em:06 de fev.2004

<www.ipea.gov.br/pub/livros/transportes.pdf>. Acesso em: 13 de fev.2004

<www.planejamento.sp.gov.br>. Acesso em: 3de Abril de 2007

QUADRO 6.1: Descrição e Resultado de Estudo Testando a Emissão de CDDs e CDFs em Veículos

Estudo	País	Tipo de Combustível	Escavadeira ^a	Equipado com Catalisador	Numero de Veículos Testados	TEQ Fator de Emissão ^g (pg/km dirigidos)	Ciclo de Direção; Localização de Amostragem
CARB (1987a); Lew (1996)	Estados Unidos	Diesel (Caminhão)	Não	NA	1	676-1,325 ^b [597-1,307]	6-hr teste de dinamômetro aos 50 km/hr
Marklund (1987)	Suécia	Sem Chumbo	Não	Sim	2	não detectado (<13)	A10 (2 ciclos); Abafador de Exaustão
		Com Chumbo	Sim	Não	4	aproximado 20-220	A10 (2 ciclos); Abafador de Exaustão
Bingham (1989)	Nova Zelândia	Sem Chumbo	Não	NA	1	não detectado (<20)	A10 (3 ou 4 ciclos); Abafador de Exaustão
		Com Chumbo	Sim	NA	4	1-39	A10 (3 ou 4 ciclos); Abafador de Exaustão
Marklund (1990)	Suécia	Sem Chumbo	Não	Não	2	0.36-0.39	FTP-73 ciclo de teste; Antes do Abafador
		Com Chumbo	Sim	Não	2	2.4-6.3	FTP-73 ciclo de teste; Antes do Abafador
		Sem Chumbo	Não	Sim	1	0,36	FTP-73 ciclo de teste; no escapamento
		Com Chumbo	Sim	Não	2	1.1-2.6 ^e	FTP-73 ciclo de teste; no escapamento
Hagenmaier (1990)	Alemanha	Diesel (Caminhão)	Não	NA	1	não detectado (<18) ^b	U.S. Federal modo 13 ciclo; Antes do Abafador
		Sem Chumbo	Não	Não	1	5.1 ^u [6.0]	Comparável com FTP-73 ciclo de teste; no escapamento
		Com Chumbo	Sim	Sim	1	0.7 ^b [0.8]	Comparável com FTP-73 ciclo de teste; no escapamento
		Diesel (carro)	Sim	Não	1	108 ^b [129]	Comparável com FTP-73 ciclo de teste; no escapamento
Oehme (1991) (Estudo em Túnel)	Noruega	---	---	---	(c)	520 ^a	carros movimentando ladeira a cima (3.5% active) aos 60 km/hr
		---	---	---	---	38 ^a	carros movimentando ladeira abaixo (3.5% declive) aos 70 km/hr
		---	---	---	---	avg = 280	carro médio
		---	---	---	---	9,500 ^a	caminhões movimentando ladeira a cima (3.5% active) aos 60 km/hr
Schwind (1991) Hutzinger (1992)	Alemanha	Sem Chumbo	Não	Não	1	720 ^a	caminhões movimentando ladeira abaixo (3.5% declive) aos 70 km/hr
		Com Chumbo	Sim	Não	1	avg = 5,100	Caminhão médio
		Sem Chumbo	Não	Não	1	5.2-118 ^b [7.2-142]	Varias condições de teste (i.e., Pesados e Velozes)
		Sem Chumbo	Não	Não	1	9.6-17.7 ^b [10.2-18.1]	Varias condições de teste (i.e., Pesados e Velozes)
		Diesel (carro)	Não	Sim	1	1.0-2.6 ^b [1.0-2.8]	Varias condições de teste (i.e., Pesados e Velozes)
Gertler (1996, 1998) (Estudo em Túnel)	Estados Unidos	Diesel (Caminhão)	Não	Não	1	1.0-13 ^b [1.2-14]	Varias condições de teste (i.e., Pesados e Velozes)
		Diesel (Caminhão)	Não	Não	1	13-15 ^u [14-15]	Varias condições de teste (i.e., Pesados e Velozes)
		---	---	---	(f)	media = 172	Media de Sete 12-horas amostra
Gullett e Ryan (1997)	Estados Unidos	Diesel (Caminhão)	Não	---	1	media = 29.0	Media de cinco amostras de percurso

- A - Dicloroetano e dibromoetano, exceto para Marklund (1987), usado como escavadeira.
- B - Resultado apresentado esta em unidades de pg TEQ/litro de combustível. Para a determinação desta tabela, o fator economia de combustível usado por Marklund (1990), 10 Km/L ou 24 milhas/Gal, foi usado para converter a taxa de emissão para unidades de pg TEQ/Km dirigido para os carros. Para caminhões abastecidos com Diesel, o fator de economia apresentado em CARB (1987 a) para um caminhão 1984 diesel longo, 5.5 Km/L (ou 13.2 milhas/Gal), foi usado.
- C - Os testes foram conduzidos em 4 dias, com uma taxa de tráfego de 8,000 - 14,000 veículos/dia. Veículos longos (definido como veículos com mais de 7 metros de comprimento) representavam de 4-15% do total.
- D - Fatores de emissão são apresentados em unidades de pg Nordic TEQ/Km dirigido; os valores em unidades de I-TEQ_{DF} /km eram esperados para ser próximo de 3 a 6 percento maior.
- E - Tabela reflete o registro do resumo do resultado em Marklund (1990); Contudo, o congenero-especifico resulta em uma única corrida apresentada indicando uma taxa de emissão de aproximadamente 7.3 pg I-TEQ_{DF}/Km
- F - Testes foram conduzidos por 5 dias com taxa de veículos longo de 1,800-8,700 veículos por 12-horas amostra acontecida. Veiculos longos contaram de 21-28 percento de todos os veiculos.
- G - Os valores listados são em unidades de I-TEQ_{DF}. Valores entre parenteses são em unidades de TEQ_{DF}-WHO₉₈
- NA = Não Apresentado

QUADRO 6.2: Fator de Emissao de Congeneres CDD/CDF em Automóvel a Diesel.

Congeneres / Grupo de Cogeneres	Resultado do Estudo de Emissao no Escapamento de Automoveis				Significado dos Fatores de Emissao	
	63 km/hr (Ref. A) (pg/L)	Ponto Morto (teste no.25) (Ref.B) (pg/L)	57 km/hr (teste no. 24) (Ref. B) (pg/L)	57 km/hr (carga total) (teste no. 28) (Ref. B) (pg/L)	Supondo ND = ½ limite detectado (pg/L)	Supondo ND = ½ limite detectado (pg/L)
2,3,7,8-TCDD	7,9	13,1	2,4	22	11,4	11,4
1,2,3,7,8,-PeCDD	9,0	6,3	4,1	23	10,6	10,6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND (5.1)	21,4	1,0	7,8	7,6	8,2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ND (5.1)	36	1,4	21	14,6	15,2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ND (5.1)	28	2,0	10	10,0	10,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	44,1	107	22,9	166	85,0	85,0
OCDD	440	635	525	560	540	540
2,3,7,8-TCDF	20,5	79	18,1	236	88,4	88,4
1,2,3,7,8-PeCDF	ND (5.1)	171	1,8	11	71,0	71,6
2,3,4,7,8-PeCDF	7,1	58,7	3,4	85	38,6	38,6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6,5	121	4,1	68	49,9	49,9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6,7	75	3,0	55	34,9	34,9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND (5.1)	17,1	0,8	4,7	5,7	6,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND (5.1)	52	ND (0,4)	31	20,8	21,4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	40,7	159	18,9	214	108,2	108,2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8,5	11,9	7,1	7,8	8,8	8,8
OCDF	94,4	214	101	305	178,6	178,6
Total 2,3,7,8-CDD	501,0	846,8	558,8	809,8	679,1	681,0
Total 2,3,7,8-CDF	184,4	958,7	158,2	1117,5	604,7	606,7
Total I-TEQDF (ND = zero)	20,8	100,7	10,4	129,6	65,4	
Total I-TEQDF (ND = ½ limite detectado)	22,2*	100,7	10,4	129,6		65,7
Total TEQDF WHO98 (ND = zero)	24,8	103,1	11,9	140,4	70,0	
Total TEQDF WHO98 (ND = ½ limite detectado)	26,2	103,1	1,9	140,4		70,4
Total TCDD	37,4	317	31	394	195	195
Total PeCDD	19,7	214	22	228	121	121
Total HxCDD	23,6	256	20	164	116	116
Total HpCDD	88,5	187	77	356	177	177
Total OCDD	440,5	635	525	560	540	540
Total TCDF	76,7	436	58	3.093	916	916
Total PeCDF	39,3	821	36	1.205	525	525
Total HxCDF	25,6	556	26	472	270	270
Total HpCDF	80,6	321	72	241	179	179
Total OCDF	94,4	214	101	305	179	179
Total CDD/CDF (ND = zero)	926,3	3,957	968	7,018	3,217	
Total CDD/CDF (ND = ½ limite detectado)	926,3	3,957	968	7,018		3,217

ND = NÃO DETECTADO; Valor em parenteses representa o limite detectado.

* = Um I-TEQ DF fator de emissao 236 pg/L é apresentado na ref. A; Contudo, um I-TEQ DF fator de emissao 22,2 pg/L e' calculado baseado na apresentacao do nivel de congeneres.

Ref. A: Hagenmaier (1990)

Ref. B: Schwind (1991); Hutzinger (1992).

QUADRO 6.3: Fator de Emissão de Congeneres CCD / CDF em Caminhão a Diesel

Congeneres / Grupo de Cogeneres	Resultado do Estudo em Escapamento de Caminhao			Significado dos Fatores de Emissao	
	50 km/hr (teste no.40) (Ref. A) (pg/L)	90 km/hr (carga total) (teste no.42) (Ref.A) (pg/L)	50 km/hr (Ref. B) (pg/L)	Supondo ND = zero (pg/L)	Supondo ND = ½ limite detectado (pg/L)
2,3,7,8-TCDD	25	16	ND (560)	13,7	107
1,2,3,7,8,-PeCDD	5	18	ND (1,340)	7,7	231
1,2,3,4,7,8-HxCDD	14,0	5,7	ND (2,160)	6,6	367
1,2,3,6,7,8-HxCDD	28	6	ND (1,770)	11,3	307
1,2,3,7,8,9-HxCDD	14	6	ND (2,640)	6,7	446
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	119	74	116,000	38,731	38,731
OCDD	1,355	353	344,400	115,369	115,369
2,3,7,8-TCDF	87	53	ND (605)	46,7	148
1,2,3,7,8-PeCDF	45	34	ND (4,750)	26,3	819
2,3,4,7,8-PeCDF	18	51,0	ND (5,190)	23,0	887
1,2,3,4,7,8-HxCDF	56	29	ND (8,210)	28,3	1,397
1,2,3,6,7,8-HxCDF	84	31	ND (6,480)	38,3	1,119
1,2,3,7,8,9-HxCDF	4,7	5,1	13,400	4,469	4,469
2,3,4,6,7,8-HxCDF	63	23	ND (7,780)	28,7	1,325
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	375	71	73,460	24,636	24,636
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	40	5,4	ND (11,700)	15,1	1,960
OCDF	397	104	140,400	46,981	46,981
Total 2,3,7,8-CDD	1,560	478,7	460,400	154,146	155,558
Total 2,3,7,8-CDF	1,170	406,5	227,300	76,292	83,739
Total I-TEQDF (ND = zero)	81	70	3,720	1,290	
Total I-TEQDF (ND = ½ Limite Detectado)	81	70	7,290		2,480
Total TEQDF WHO98 (ND = zero)	82	79	3,280	1,150	
Total TEQDF WHO98 (ND = ½ Limite Detectado)	82	79	7,190		2,450
Total TCDD	200	208	ND (3,760)	136	762
Total PeCDD	32	117	ND (3,020)	49,7	553
Total HxCDD	130	67	ND (45,300)	65,7	7,620
Total HpCDD	200	155	203,300	67,892	67,892
Total OCDD	1355	353	344,000	115,252	115,252
Total TCDF	763	694	25,000	8,831	8,831
Total PeCDF	230	736	47,900	16,294	16,294
Total HxCDF	524	268	169,200	56,670	56,670
Total HpCDF	509	76	150,700	50,414	50,414
Total OCDF	397	104	140,300	46,932	46,932
Total CDD/CDF (ND = zero)	4,340	2,778	1.080,500	362,538	
Total CDD/CDF (ND = ½ Limite Detectado)	4,340	2,778	1.104,700		370,596

ND = NÃO DETECTADO; Valor em parenteses sao o limite detectado.

Ref. A: Schwind (1991); Hutzinger (1992).

Ref. B: Lew (1993, 1996)

QUADRO 6.4: Fator de Emissão de Congeneres CDD/CDF em Automóvel a Gasolina com Chumbo

Congeneres / Grupo de Cogeneres	Resultado do Estudo da Emissao em Escapamento de Automoveis							Significado dos Fatores de Emissao	
	FTP ciclo	63 km/hr	Ponto Morto (teste no.12)	(Carga Total) (teste no. 13)	64 km/hr (teste no. 14)	Velocidade Maxima (teste no. 15)	FTP ciclo (teste no. 22)	Supondo	Supondo
	(Ref. A) (pg/L)	(Ref.B) (pg/L)	(Ref.C) (pg/L)	(Ref. C) (pg/L)	(Ref. C) (pg/L)	(Ref. C) (pg/L)	(Ref. C) (pg/L)	ND = zero (pg/L)	ND = ½ Limite Detectado (pg/L)
2,3,7,8-TCDD	ND (14.4)	128	NA	60	141	NA	5	67	68
1,2,3,7,8,-PeCDD	ND (36)	425	43	106	468	40	73	165	168
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND (54)	188	17	15	206	16,0	41,0	69	73
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ND (54)	207	32	35	228	30	62	85	89
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ND (54)	188	NA	NA	206	NA	35	107	114
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND (54)	503	119	136	554	111	518	277	281
OCDD	ND (90)	498	380	513	549	1.166	2	670	676
2,3,7,8-TCDF	432	1,542	NA	678	1,697	78	214	774	774
1,2,3,7,8-PeCDF	21.6	1,081	49	367	1,190	45	218	425	425
2,3,4,7,8-PeCDF	43.2	447,0	26,0	156	492	24	225	202	202
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND (54)	856,0	33	70	942	31	381	330	334
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND (54)	856,0	22	60	942	20	375	325	329
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND (54)	ND (76)	NA	NA	NA	NA	85,0	28	50
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND (54)	273	NA	25	301	NA	1	326	332
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND (54)	4,051	170	NA	4,460	158	2	1.857	1.861
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND (54)	ND (76)	NA	NA	NA	NA	109,0	36	58
OCDF	ND (90)	230	1.115	NA	253	447	1	529	536
Total 2,3,7,8-CDD	ND	2,137	≥ 591	≥ 865	2,352	≥ 1,363	2,3	1,440	1,469
Total 2,3,7,8-CDF	496.8	9,336	≥ 1,415	≥ 1,356	≥ 10,277	≥ 803	6,1	4,832	4,900
Total I-TEQDF (ND = zero)	65.9	1,075	≥ 52	≥ 300	≥ 1,184	≥ 56	419,0	≥ 450	
Total I-TEQDF (ND = ½ Limite Detectado)	102,0	1,080	≥ 52	≥ 300	≥ 1,184	≥ 56	419,0		≥ 456
Total TEQDF WHO98 (ND = zero)	65.9	1,287	≥ 72	≥ 352	≥ 1,417	≥ 75	454,0	≥ 532	
Total TEQDF WHO98 (ND = ½ Limite Detectado)	111,0	1,291	≥ 72	≥ 352	≥ 1,417	≥ 75	454,0		≥ 539
Total TCDD	5,220	4,555	517	8,134	5,012	4,558	921	4,131	4,131
Total PeCDD	ND (360)	3,338	658	2,161	3,675	6,389		2,369	2,394
Total HxCDD	ND (540)	1,868	354	623	2,056	1,973	996	1,124	1,163
Total HpCDD	ND (90)	1,164	194	297	1,281	2,374	988	900	906
Total OCDD	ND (90)	498	380	513	549	1,166	2	670	676
Total TCDF	15,300	50,743	2,167	20,513	55,857	29,353	4	25,460	25,460
Total PeCDF	2,430	11,591	452	3,608	12,757	10,580	3	6,369	6,369
Total HxCDF	ND (540)	6,308	192	477	6,947	12,553	3	4,230	4,268
Total HpCDF	ND (270)	5,642	170	NA	6,210	4,767	3	3,285	3,307
Total OCDF	ND (90)	230	1,115	NA	253	447	1	529	536
Total CDD/CDF (ND = zero)	22,950	85,937	6,199	≥ 36,326	94,597	74,160	19,480	≥ 49,066	
Total CDD/CDF (ND = ½ Limite Detectado)	23,940	85,937	6,199	≥ 36,326	94,597	74,160	19,480		≥ 49,212

NA = Não Apresentado

ND = NÃO DETECTADO; Valor em parenteses representa o limite detectado.

Ref. A: Marklund (1990); Valores na Tabela foram calculados com base nas unidades apresentadas de pg/km para pg/L usando uma economia de combustível de 9 Km/l para gasolina com chumbo como apresentado em Marklund (1990)

Ref. B: Hagenmaier (1990)

Ref. C: Schwind (1991); Hutzinger (1992)

QUADRO 6.5: Fator de Emissão de Congeneres CDD/CDF em Automóvel a Gasolina sem Chumbo (Sem Conversor Catalítico)

Congeneres / Grupo de Cogeneres	Resultado do Estudo da Emissao no Escapamento de Automovies						Significado dos Fatores de Emissao	
	FTP ciclo (Ref. A) (pg/L)	63 km/hr (Ref.B) (pg/L)	FTP ciclo (teste no. 21) (Ref. C) (pg/L)	64 km/hr (teste no. 17) (Ref. C) (pg/L)	64 km/hr (teste no. 20) ND = ½ limite detectado (pg/L)	64 km/hr (teste no. 31/2) (Ref. C) (pg/L)	(teste no. 22) ND = zero (pg/L)	Supondo ND = ½ limite detectado (pg/L)
2,3,7,8-TCDD	ND (5)	2.6	24	44	7	8.9	14.4	14.8
1,2,3,7,8,-PeCDD	ND (3)	19.1	14	31	11	14.1	14.9	15.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND (40)	16.6	24,0	26	25,0	16.3	18.0	21.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ND (40)	17.1	84	28	42	60.1	38.5	41.9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ND (40)	17.6	15	29	23	17.1	17.0	20.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND (40)	40.4	192	66	121	197.8	103	106
OCDD	ND (50)	176	868	280	685	2,634	774	778
2,3,7,8-TCDF	64	44.0	70	71	77	295.2	104	104
1,2,3,7,8-PeCDF	ND (7)	44.5	40	72	69	161.8	64.6	65.1
2,3,4,7,8-PeCDF	ND (7)	20.7	30	34	184	135.2	67.3	67.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND (40)	41.9	68	68	88	129.1	65.8	69.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND (40)	21.2	62	34	35	113.2	44.2	47.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND (40)	37.8	47,0	61	ND (1)	36.9	30.5	33.9
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND (40)	54.3	55	88	42	82.1	53.6	56.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND (40)	27.9	278	45	22	418.0	132	135
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND (40)	16.6	ND (1)	27	24,0	54.5	20.4	23.8
OCDF	ND (70)	119	374	194	288	991	328	334
Total 2,3,7,8-CDD	ND	289.4	1,221	504	914	2,948	979	998
Total 2,3,7,8-CDF	64	427.9	1,024	694	829	2,417	909	936
Total I-TEQDF (ND = zero)	6.4	50.9	96.4	122	144	177	99.5	
Total I-TEQDF (ND = ½ Limite Detectado)	26.2	50.9	96.4	122	144	177		103
Total TEQDF WHO98 (ND = zero)	6.4	60.2	102	138	148	181	106	
Total TEQDF WHO98 (ND = ½ Limite Detectado)	26.9	60.2	102	138	148	181		109
Total TCDD	13	435	429	706	500	304	398	398
Total PeCDD	ND (3)	481	837	784	542	170		469
Total HxCDD	ND (40)	305	484	496	563	114	327	330
Total HpCDD	ND (10)	93	392	147	225	301	193	194
Total OCDD	ND (5)	176	868	280	685	2,634	774	774
Total TCDF	170	569	718	923	478	6,379	1.540	1.540
Total PeCDF	ND (7)	931	531	1,513	437	1,969	897	897
Total HxCDF	ND (40)	378	165	615	258	1,226	440	444
Total HpCDF	ND (20)	476	278	773	445	1,088	510	512
Total OCDF	ND (7)	119	374	194	288	991	328	328
Total CDD/CDF (ND = zero)	183	3,963	5,076	6,431	4,421	15,176	5.875	
Total CDD/CDF (ND = ½ Limite Detectado)	249	3,963	5,076	6,431	4,421	15,176		5.886

ND = NÃO DETECTADO; Valor em parenteses representa o limite detectado.

Ref. A: Marklund (1990); O valor do pg/L na tabela foi calculado com base nas unidades de pg/km assumindo uma economia de combustível de 10 km/l para gasolina sem chumbo.

Ref. B: Hagenmaier (1990)

Ref. C: Schwind (1991); Hutzinger (1992)

QUADRO 6.6: Fator de Emissão de Congeneres CDD/CDF em Automóvel a Gasolina sem Chumbo (Com Conversor Catalítico)

Congeneres / Grupo de Cogeneres	Resultado do Teste de Estudo da Emissao em Escapamento de Automovel				Significado dos Fatores de Emissao	
	63 km/hr (Ref.A) (pg/L)	64 km/hr (teste no. 29) (Ref. B) (pg/L)	64 km/hr (teste no. 30/2) (Ref. B) (pg/L)	64 km/hr (teste no. 18) (Ref. B) (pg/L)	Supondo ND = zero (pg/L)	Supondo ND = ½ Limite Detectado (pg/L)
2,3,7,8-TCDD	1.6	3.0	ND (7.9)	14	4.7	5.6
1,2,3,7,8,-PeCDD	1.6	2.6	ND (7.9)	4	2.1	3.0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.4	5.3	ND (7.9)	1	2.2	3.2
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3.5	6.0	6.4	2	4.5	4.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3.1	6.0	ND (7.9)	2	2.8	3.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	15.3	27.8	78.1	14	33.8	33.8
OCDD	170	275	427	197	267	267
2,3,7,8-TCDF	4.3	10.6	12.7	35	15.7	15.7
1,2,3,7,8-PeCDF	3.3	8.7	5.1	13	7.5	7.5
2,3,4,7,8-PeCDF	2.4	7.2	6.2	6	5.5	5.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.8	10.6	4.5	5	6.2	6.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6.3	9.1	3.9	7	6.6	6.6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.2	ND (3.8)	2.1	5,0	1.8	2.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.6	18.1	8.2	ND (1)	7.7	7.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	16.3	54.3	154.2	51	69.0	69.0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND (0.2)	ND (3.8)	7.9	1	2.2	2.7
OCDF	27.9	38	106	140	78.0	78.0
Total 2,3,7,8-CDD	197.5	325.7	511.5	234	317	321
Total 2,3,7,8-CDF	70.1	156.6	310.8	263	200	201
Total I-TEQDF (ND = zero)	7.2	16.0	10.1	26.3	14.9	
Total I-TEQDF (ND = ½ Limite Detectado)	7.2	16.2	16.8	26.4		16.6
Total TEQDF WHO98 (ND = zero)	7.8	17.1	9.6	28.0	15.6	
Total TEQDF WHO98 (ND = ½ Limite Detectado)	7.8	17.3	18.3	28.1		17.9
Total TCDD	28.6	51	13	82	43.7	43.7
Total PeCDD	25.5	51	ND (15)	101	44.4	46.3
Total HxCDD	26.3	56	36	50	42.1	42.1
Total HpCDD	38.7	50	163	25	69.2	69.2
Total OCDD	170	275	427	197	267.3	267.3
Total TCDF	52.6	152	79	332	153.9	153.9
Total PeCDF	53.4	122	29	84	72.1	72.1
Total HxCDF	33.3	71	60	39	50.8	50.8
Total HpCDF	27.1	62	174	83	86.5	86.5
Total OCDF	27.9	38	106	140	78.0	78.0
Total CDD/CDF (ND = zero)	483.4	928	1,095	1,133	910	
Total CDD/CDF (ND = ½ Limite Detectado)	483.4	928	1,087	1,133		945

ND = NÃO DETECTADO; Valor em parenteses representa o limite detectado.

Ref. A: Hagenmaier (1990)

Ref. B: Schwind (1991); Hutzinger (1992)

QUADRO 6.7: Resultado do Teste de Estudo em Túnel na Europa

Congeneres / Grupo de Cogeneres	Ar no Tunel Alemanha (Ref. A) (pg/m3)	Ar no Tunel Alemanha (Ref. A) (pg/m3)	Ar no Tunel Belgica (Ref. B) (pg/m3)	Ar no Tunel Noruega (Dia de Trabalho) ^a (Ref. C) (pg/m3)	Ar no Tunel Noruega (Fim de Semana) ^a (Ref. C) (pg/m3)
2,3,7,8-TCDD	ND (0.01)	0.06	0.002	0.02	0.02
1,2,3,7,8,-PeCDD	0.31	0.28	0.025	0.18	0.04
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.37	ND (0.17)	0.025	0.06	0.03
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.19	0.66	0.042	0.29	0.03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.44	ND (0.17)	0.030	0.25	0.06
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.9	2.0	0.468	1.41	0.16
OCDD	6.3	6.4	2.190	0.10	0.50
2,3,7,8-TCDF	0.17	0.72	0.013	0.58	0.07
1,2,3,7,8-PeCDF	0.40	0.36	0.143	0.83	0.75
2,3,4,7,8-PeCDF	0.19	NA	0.039	0.78	0.58
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.26	0.13	0.073	0.79	0.34
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.16	0.15	0.093	0.62	0.31
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND (0.04)	ND (0.05)	0.143	0.04	0.03
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.12	ND (0.05)	0.004	0.74	0.13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.2	0.98	0.499	1.78	0.93
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND (0.16)	ND (0.17)	0.074	0.22	0.14
OCDF	ND (1.3)	ND (1.0)	0.250	1.62	2.54
Total 2,3,7,8-CDD	10.51	9.40	2.782	2.31	0.84
Total 2,3,7,8-CDF	2.50	2.34	1.330	7.98	5.82
Total I-TEQ _{DF} (ND = zero)	0.58	0.42	0.096	0.91	0.48
Total I-TEQ _{DF} (ND = ½ Limite Detectado)	0.59	0.44	0.096	0.91	0.48
Total TEQ _{DF} WHO ₉₈ (ND = zero)	0.73	0.55	0.106	1.00	0.49
Total TEQ _{DF} WHO ₉₈ (ND = ½ Limite Detectado)	0.74	0.58	0.106	1.00	0.49
Total TCDD	0.23	0.22	NA	0.26	0.16
Total PeCDD	2.5	1.3	NA	1.78	0.41
Total HxCDD	7.8	2.7	NA	1.32	0.12
Total HpCDD	3.4	3.4	NA	1.31	0.23
Total OCDD	6.3	6.4	NA	0.10	0.50
Total TCDF	3.5	6.2	NA	13.20	1.70
Total PeCDF	3.6	4.1	NA	10.17	7.91
Total HxCDF	2.0	1.1	NA	6.42	2.08
Total HpCDF	1.9	1.2	NA	2.62	1.41
Total OCDF	ND (1.3)	ND (1.0)	NA	1.62	2.54
Total CDD/CDF (ND = zero)	31.2	26.6	NA	38.80	17.06
Total CDD/CDF (ND = ½ Limite Detectado)	31.9	27.1	NA	38.80	17.06

ND = NÃO DETECTADO; Valor em parenteses é o limite detectado.

NA = NÃO APRESENTADO

Ref. A: Rappe (1988)

Ref. B: Wevers (1992)

Ref. C: Oehme (1991)

^a Valores listados são as diferenças entre as concentrações na entrada e saída das faixas do túnel no limite norte.

QUADRO 6.8: Estudo no Túnel Harbor Baltimore : Fatores de Emissão Estimados para Veículos Pesados (HD) a Diesel.

Congeneres / Grupo de Congeneres	Fatores de Emissao em Corridas Especificas							Significado dos Fatores de Emissao (pg/km)
	Corrida No. 2 (pg/km)	Corrida No. 3 (pg/km)	Corrida No. 5 (pg/km)	Corrida No. 6 (pg/km)	Corrida No. 8 (pg/km)	Run No. 9 (pg/km)	Corrida No. 10 (teste no. 22)	
2,3,7,8-TCDD	24.5	61.6	0.0	21.2	37.8	40.1	54.9	34.3
1,2,3,7,8-PeCDD	40.2	20.6	15.4	5.6	38.4	0.0	83.0	29.0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	18.2	25.2	46.5	8.3	64.5	0.0	123	40.8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	37.5	28.2	64.3	19.6	153	71.1	186	80.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	53.6	56.5	91.6	48.4	280	126	370	147
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	401	729	111	2,438	963	2,080	960
OCDD	0	3,361	3,382	1,120	9,730	5,829	7,620	4,435
2,3,7,8-TCDF	0	94.3	67.6	152.8	155.8	73.4	61.7	86.5
1,2,3,7,8-PeCDF	0	48.9	72.6	23.6	53.3	0.0	43.3	34.5
2,3,4,7,8-PeCDF	24.5	75.7	131	46.6	85.0	63.9	108	76.4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	15.4	139	204	93.8	124	164	166	129
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.3	75.1	73.7	51.0	61.3	54.4	95.5	58.8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	27.7	14.8	75.6	0.0	20.6	37.2	63.5	34.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	15.2	82.5	152	55.7	93.0	86.8	111	85.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	12.6	280	445	154	313	354	308	267
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	58.5	60.8	31.1	25.0	2.3	34.9	30.4
OCDF	0	239	401	175	416	534	370	305
Total 2,3,7,8-CDD	174	3,954	4,328	1,335	12,743	7,028	10,515	5,725
Total 2,3,7,8-CDF	95.7	1,108	1,684	784	1,347	1,371	1,362	1,107
Total I-TEQ _{DF}	73.8	175	170	96	235	153	303	172
Total TEQ _{DF} -WHO ₉₈	93.8	182	175	97	245	147	337	182
Total TCDD	245	0	140	165	311	109	97.3	152
Total PeCDD	110	21.9	83.3	35.6	174	0.0	165	84.2
Total HxCDD	677	0	753	54.5	2,009	1,666	2,971	1,162
Total HpCDD	0	802	1,498	142	5,696	1,933	4,377	2,064
Total OCDD	0	3,361	3,382	1,120	9,730	5,829	7,620	4,435
Total TCDF	0	901	1,314	656	2,416	1,007	687	997
Total PeCDF	124	119	1,152	78.4	1,055	282	626	491
Total HxCDF	136	319	852	67.6	444	719	619	451
Total HpCDF	0	223	814	144	513	354	637	384
Total OCDF	0	239	401	175	416	534	370	305
Total CDD/CDF	1,291	5,987	10,390	2,638	22,766	12,434	18,168	10,525
HD veiculos como % do total de veiculos	21.2	22.0	22.6	34.0	28.8	24.2	27.4	25.7

Fonte: Gertler . (1996, 1998)

Notas:

- 1) Valores listados são baseados na diferença calculada entre a massa química entrando no túnel e a massa existente no túnel.
- 2) Todos os fatores de emissão negativo foram igualados a zero.
- 3) Todas as emissões de CDD/CDF foram assumidas como resultado de veículos pesado a diesel. O QUADRO mostra na ultima linha o percentual de veículos pesados que foram do tráfego total de veículos.