Dioxinas e Furanos: Formação

GREENPEACE

Agosto de 1999

Dioxinas e Furanos: Formação

Por Darryl Luscombe, PhD, MRACI
Greenpeace
Agosto de 1999

1.1 DE ONDE VEM A DIOXINA? 3
1.2 FORMAÇÃO DE DIOXINA E QUÍMICA DO CLORO 3
1.3 FORMAÇÃO DA DIOXINA NA PRODUÇÃO DE PVC 5
1.4 A DIOXINA E O MITO DOS TRAÇOS QUÍMICOS NA TEORIA DA COMBUSTÃO 6
1.5 CONCLUSÃO 7
1.6 REFERÊNCIAS 8

Greenpeace Brasil
Rua dos Pinheiros, 240 conjunto 12
05422-000 São Paulo – SP
fax: (0xx11) 282 5500
email: greenpeace.brazil@dialb.greenpeace.org
telefone para novos sócios: 0800 11 2510
internet: www.greenpeace.org.br

1.1 DE ONDE VEM A DIOXINA?

As Dioxinas são primariamente um subproduto do mundo industrial moderno. A prova disto é o aumento significativo de dioxina no meio ambiente desde a virada deste século. A agência "Environment Canada" concluiu que:

> *"O registro monitorado indica de forma clara e consistente que embora fontes naturais possam contribuir com um aumento de PCDDs e PCDFs, estes não podem ser responsáveis:*
>
> - *pelo grande aumento das concentrações medidas em vários meios ambientais desde o início desse século e nem:*
> - *pelas concentrações mais elevadas medidas nos diversos meios industrializados, em contraponto às áreas não industrializadas.*
>
> *Com base na revisão de informações conclui-se que as principais fontes contemporâneas de PCDDs e PCDFs são antropogênicas. Portanto, a concentração destas substâncias medidas no ambiente resulta predominantemente de atividades humanas"* [1]

Uma série de condições pode contribuir para formação de Dioxinas e daí uma variedade de processos industriais. As seguintes condições foram identificadas como facilitadoras na formação de dioxinas/furanos em processos térmicos: [2]

- presença de organoclorados ou outros compostos contendo Cloro;
- temperaturas no processo entre 200 - 400°C; e
- equipamento de controle de poluição operando entre 200 - 400 °C.

A condições citadas são ótimas para formação de Dioxinas. Além dessas, temperaturas entre 800 - 1200°C podem conduzir igualmente à formação de Dioxinas. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*USEPA*) menciona três possibilidades para explicar a presença de Dioxinas em processos de combustão: [3]

- as Dioxinas já estariam presentes no material alimentado e seriam destruídas de modo incompleto, no processo de combustão;
- compostos clorados precursores estariam presentes na fonte (i.e. substâncias químicas que se assemelham à Dioxina, tais como Hidrocarbonetos Aromáticos Clorados, por exemplo Fenóis Clorados e Cloro Benzeno) que sofrem reestruturação química para formar Dioxinas; e
- as Dioxinas seriam formadas em processo de síntese *de novo* - isto é, envolvendo combinações de substâncias químicas totalmente não relacionadas entre si, que se combinam para formar Dioxina.

1.2 FORMAÇÃO DE DIOXINA E QUÍMICA DO CLORO

O súbito aumento na emissão de Dioxina, durante os últimos cinqüenta anos, parece não estar relacionado a "fontes naturais". O aumento de Dioxinas, no meio ambiente, coincide com o aumento de produção industrial de substâncias com base em Cloro, ou Cloreto, desde os anos quarenta (1940).

De fato, a química do Cloro não existia, em escala comercial, até início do século XX. Entretanto, a produção do Cloro deu-se de forma limitada, até a Primeira Guerra Mundial, quando o Cloro e substâncias químicas relacionadas foram usadas como armamento. Depois da Segunda Guerra Mundial, a indústria química buscou novos mercados para produtos baseados no Cloro. A produção de Cloro expandiu-se rapidamente, dobrando a cada década. Atualmente, a produção da indústria química de Cloro é de, aproximadamente, 40 milhões de toneladas por ano.

O campo da química de Cloro industrial engloba uma cadeia de oportunidades para síntese de Dioxina, na qual é possível apontar a presença dos três fatores para formação de Dioxina.

- A formação da Dioxina começa com a produção do Cloro Gasoso, em uma planta de Cloro-Álcali, onde uma grande quantidades de eletricidade é utilizada para transformar uma solução de salmoura (cloreto de sódio) em Cloro Gasoso, Hidróxido de Sódio, e Hidrogênio elementar.
- Oportunidades para síntese da Dioxina têm continuidade através do uso de Cloro nos processos Industriais ou Municipais, onde o gás de Cloro, *por si,* cria o ambiente reativo.
- Formação adicional de Dioxina ocorre quando organoclorados são usados em ambientes reativos, reciclados por combustão, ou eliminados por incineração. Uma vez lançadas no ambiente natural ou humano, substâncias químicas orgânicas cloradas estão sujeitas a processos de transformação adicionais que podem produzir Dioxinas, incluindo fotólise, incêndios em florestas, e incêndios em edifícios.
- Assim sendo, a Dioxina parece ser formada em algum ponto do ciclo vital de quase todos produtos e processos Cloro-Alcalinos (ver Tabela 2). [15]

Em última instância, o fator causal previsível na formação de Dioxina é a presença do Cloro, como matéria prima na subsequente incorporação à Dioxina. Todas as diferentes rotas propostas para a geração da Dioxina requerem: uma fonte de Cloro, uma fonte de matéria orgânica e um ambiente térmico ou quimicamente reativo em que os materiais citados possam se combinar.

A presença de “doadores de Cloro” é o fator que converte o processo industrial, sob condições reativas, em fonte de Dioxina. Portanto, os materiais clorados constituem o foco apropriado para os esforços preventivos.

- Evidências esmagadoras indicam que as fontes de Dioxinas são provenientes dos detritos ou dos produtos da Química do Cloro industrial.
- A produção de Cloro sintético é o único fator previsível na geração da Dioxina, dada a ubiqüidade dos produtos orgânicos e comum ocorrência de ambientes reativos, como incêndios e processos industriais.

A formação da Dioxina parece ser tão onipresente, uma vez que a química do Cloro e de seus produtos tornaram-se tão difundidos.

Tabela 1: RESUMO DAS FONTES DE DIOXINA E SEUS EMISSORES DE CLORO.

Processos Formadores de Dioxinas	*Emissor primário de Cloro*
Incineração do lixo hospitalar	*PVC*
Fusão dos Metais ferrosos	*PVC, queima de óleos com base em Cloro, Solventes clorados*
Incineração de resíduos perigosos	*Solventes gastos, detritos da indústria química, pesticidas*
Fundição secundária do cobre	*Cabos cobertos com PVC, PVC em telefones e equipamento eletrônico, solventes clorados/ óleos queimados*
Fundição secundária de Chumbo	*PVC*
Produção química	*Uso de Cloro ou organoclorados como reagente*
Moinho de trituração	*Alvejantes com base em Cloro*
Incêndios residenciais e edifícios	*PVC, Pentaclorofenol, PCBs, solventes clorados*
Incêndios em veículos	*PVC , Óleos clorados queimados*
Queima de combustível de veículos	*Aditivos clorados*
Incineração do lixo municipal	*PVC, papel alvejado, lixo doméstico danoso*
Incêndios em Florestas	*Pesticidas, deposição de organoclorados aerógenos*
Incineração de lodo de esgoto	*Subprodutos da Cloração*
Queima de madeira (indl. Residl.)	*PVC, Pentaclorofenol, ou químicos*

1.3 FORMAÇÃO DA DIOXINA NA PRODUÇÃO DE PVC

A formação da Dioxina na indústria de PVC está fundamentada por extensa evidência científica. [4] A produção de Dioxina foi identificada em vários processos da produção do PVC na fábrica da ICI em Runcorn, Grã-Bretanha, em investigação conduzida pela Agência Ambiental do Reino Unido. Os processos incluem: [5]

Processo	**Fluxo dos Detritos de Dioxina**
Eletrólise de baterias de Mercúrio	Efluentes líquidos
Oxicloração	Lavadores de gases Catalisadores usados EDC cru
Purificação de EDC	Fração pesada Fração leve

A associação entre os altos níveis de contaminação por Dioxina e a eletrólise nas células de mercúrio foi claramente demonstrada por pesquisa realizada na Suécia [6] Depósitos de Grafite nas baterias de eletrólise de mercúrio, achados abandonados em um aterro, foram analisados e encontrada a concentração de 650 000 pg/g de PCDFs. Os autores também relataram a contaminação por Dioxina decorrente de Cloreto de Ferro comercial, sugerindo que produção de Cloreto Férrico também possa ser uma fonte de contaminação por Dioxina.

Outros processos industriais, associados com fabricação de PVC, podem gerar Dioxinas. A incineração de qualquer resíduo organoclorado levará inevitavelmente à geração da Dioxina, através de gases exalados, água para lavagem e resíduos sólidos. [7] De modo semelhante, a Agência Ambiental do Reino Unido cita a produção de Carbonato de Cálcio e o uso de recuperadores de mercúrio para remover Mercúrio de filtros de carbono, como fonte potencial adicional de Dioxina na produção de PVC. [8]

1.4 A DIOXINA E O MITO DOS TRAÇOS QUÍMICOS NA TEORIA DA COMBUSTÃO

É possível interrogar se a Dioxina possa ser formada na queima de uma região com pouca vegetação (tipo serrado/ semi-árida) ou em queimadas. No fim das contas, parece, à primeira vista, que o necessário para a formação da Dioxina no ambiente é uma fonte de Cloro e Carbono e as condições adequadas de temperatura.

A "Dow Chemical Company" sustentou, em 1980, a posição de que a Dioxina ocorre naturalmente no meio ambiente e sempre esteve conosco "desde o advento do fogo". [9]. Com esta teoria, chamada de "Traços Químicos da Combustão", a Dow alegou que a Dioxina é formada em qualquer processo de combustão, inclusive fogos em floresta, vulcões, e fogões domésticos, devido à presença de sais naturais de cloreto, tais como o sal de cozinha e o do mar. A importância da "Dioxina natural" ainda é reivindicada pelos representantes da indústria química, que consideram ineficazes as políticas que enfocam as fontes industriais de Dioxinas.

Entretanto, a Teoria dos Traços Químicos foi demonstrada como sendo falsa. Uma revisão recente estabelece que *"não há nenhuma evidência experimental para apoiar a produção natural abundante de PCDD/F".* Identicamente, as agências ambientais do Canadá e dos Estados Unidos concluíram que as Dioxinas são de natureza predominantemente antropogênica. [10] [11]

Várias evidências indicam que a contaminação por Dioxinas é devida à fabricação e dispersão de substâncias orgânicas cloradas e não devida à presença natural de sais de Cloro.

- Se qualquer Dioxina for produzida naturalmente, as quantidades são desprezíveis. A USEPA demonstra que mais de 99% de toda a Dioxina nos EUA vem de fontes industriais e que o inventário global indica que, no máximo, 3% da deposição de Dioxina é proveniente da queima da "biomassa", incluindo a combustão de madeira contaminada por pesticidas e outros materiais clorados, e a deposição atmosférica destes produtos. [12]
- Os níveis de Dioxina achados em tecidos preservados de seres humanos primitivos indicam que a Dioxina não era um poluente significativo antes do advento da química

do Cloro. Os estudos estabeleceram que os níveis de Dioxina, nos tecidos de primitivos humanos - incluindo aqueles que cozinhavam em ambientes fechados, não ultrapassa a dois por cento da quantidade total achada num homem moderno.[13, 14] De acordo com a USEPA, " A teoria de que a maior parte da carga (*burden*) corporal na atualidade poderia ser proveniente das fontes naturais, tais como incêndios em florestas, deve ser descontada, pelos testes em tecidos de homens primitivos que revelam níveis muito menores do que os encontrados atualmente".[15]

- Estudos em sedimentos encontrados nos Grandes Lagos[16] e em outro lugares[17] demostram que a Dioxina não existia, virtualmente, até o século XX e que só depois da Segunda Guerra Mundial os níveis começaram a escalada em direção às concentrações atuais depois da Segunda Guerra Mundial. Um estudo foi conduzido em um dos Lagos, cujas margens sofreram um grande incêndio em 1937, mas mesmo neste caso os níveis de Dioxina não apresentaram resposta a este evento.[18] A tendência geral da Dioxina, particularmente nos Grandes Lagos, se relaciona ao desenvolvimento e à expansão da indústria do Cloro, mas não possui nenhuma relação com o aumento da combustão do carvão.
- De modo similar, a análise do solo e folhagens na Amazônia resultou em níveis extremamente baixos na selva, apesar da alta taxa de queimadas que lá ocorrem.

1.5 CONCLUSÃO

As Dioxinas contaminam o nosso ambiente extensivamente. Os dados disponíveis sugerem que a extensão da contaminação está diretamente relacionada à produção em larga escala de Cloro, desde a Segunda Guerra Mundial.

Há pouca evidência para sugerir que as Dioxinas sejam produzidas naturalmente. A produção de PVC é a principal utilizadora de Cloro no mundo. O Cloro é o vínculo comum em toda a produção de Dioxina, sendo que o PVC é implicado como a fonte primária, na maioria dos casos. Assim, produtores de PVC, como Solvay, são diretamente responsáveis pela contínua geração e liberação de Dioxinas para o meio ambiente.

1.6 REFERÊNCIAS

[1] Environment Canada (1997), Toxic Substances Management Policy Scientific Justification Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, Candidate Substances for Management under Track 1 of the Toxic Substances Management Policy, Environment Canada, March
[2] USEPA (1998), The inventory of sources of dioxin in the United States (External Review Draft), United States Environment protection Agency, EPA/600/P-98/002Aa, April 1998
[3] Ibid
[4] Thornton J, PVC - Cradle to Grave. Greenpeace US, Washington DC,1997.
[5] Regulation of Dioxin Releases from the Runcorn operations of ICI and EVC, Information report. United Kingdom Environment Agency, January 1997.
[6] Rappe C, Kjeller L-O, Kulp S-E, de Wit C, Hasselten I and Palm O., Levels, profile and patterns of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine. Chemosphere, 23(1991)1629-1636.
[7] Ruchel M and Luscombe D, Dioxin Hotspots – Known and potential sources of dioxin pollution in Australia. Greenpeace Australia, December 1998. (available at http://www.greenpeace.org.au)
[8] Regulation of Dioxin Releases from the Runcorn operations of ICI and EVC, Information report. United Kingdom Environment Agency, January 1997.
[9] Bumb RR, Crummett W, Artie S, Gledhill J, Hummel R, Kagel R, (1980) Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins. *Science* ; 210 (4468):385-390.
[10] Environment Canada, (1998) *Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene, Inventory*, Prepared by Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force on Dioxins and Furans, for the Federal-Provincial Advisory Committee for the Canadian Environmental Protection Act, (CEPA-FPAC), April
[11] USEPA (1998), *The inventory of sources of dioxin in the united states* (External Review Draft), United States Environment protection Agency, EPA/600/P-98/002Aa, April.
[12] Ibid
[13,] Schecter A. (1991) Dioxins in humans and the environment. Biological basis for risk assessment of dioxins and related compounds. *Banbury Reports* ;35:169-214.
[14] Ligon W, Dorn S, May R,, Allison M. (1989) Chlorodibenzofuran and chlorodibenzo-p-dioxin levels in Chilean mummies dated to about 2800 years before the present. *Environ Sci Technol* ;23:1286-1290.
[15] USEPA. (1994). *Estimating exposures to dioxin-like compounds*, Volume I-III (Review draft). Washington: U.S. EPA Office of Research and Development, EPA/600/6-88-005.
[16] Czuczwa J, Hites R. (1986) Airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins: sources and fate. *Chemosphere*;15:1417-1420.
[17] Alcock RE and Jones KC. (1996) Dioxins in the environment: a review of trend data. *Environ Sci Technol;*30(11):3133-3143.
[18] Brzuzy LP, Hites RA. (1996);Response to comment on global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ Sci Technol* 30(12):3647-3648.