

INCINERAÇÃO E DIOXINAS: ANÁLISE DO APORTE TEÓRICO DISPONÍVEL

Nehemias Rodrigues de Alencar Júnior

Centro de Estudos Superiores de Maceió, rua: Conêgo Machado nº 918 - Farol, Maceió/Al
E-mail: Nehemias @ fejal.br

Isaac Gabaí

Companhia Alagoas Industrial - CINAL, Rodovia Divaldo Suruagy km 12 s/ nº,
CEP 57 160-000, Marechal Deodoro / Alagoas.

Abstract

This work intends to introduce the environmental subject concerning incineration of urban and industrial residues, evaluating the advantage and the prejudice of this technology, The incineration is approached as important dioxins generator and furans.

Área: Gestão do Meio Ambiente

Key-words: Hazardous Waste, incineration, dioxin

I. INTRODUÇÃO

A presença de dioxinas (PCDD's) e furanos (PCDF's) no meio ambiente é comprovada através de análises em amostras de ar, solo, água, sedimentos, vegetação, organismos aquáticos e terrestres, bem como no corpo humano (tecidos adiposos, leite materno e plasma sanguíneo).

As dioxinas e furanos são compostos orgânicos contendo carbono, hidrogênio, oxigênio e cloro e são reconhecidamente tóxicos, com grande potencial nocivo à saúde humana. Entre esses efeitos citam-se lesões dermatológicas, mal-formação de fetos, abortos, câncer e patologias neurológicas e no fígado.

Esses compostos não são gerados propositalmente pela indústria, uma vez que não foram desenvolvidas sínteses específicas para a sua produção. Entretanto, o seu aparecimento nos processos industriais deve-se à formação de subprodutos na indústria de síntese de clorados, na indústria de processamento de metais e nas fábricas de papel e celulose (onde se pratica o branqueamento de polpa pelo cloro).

Os motores de veículos, a combustão de madeira, carvão e turfa e os incineradores de lixo urbano e lixo hospitalar estão entre os maiores contribuintes de emissões de dioxinas para o meio ambiente. Outrossim, os acidentes envolvendo incêndios de PCB's (bifenilas policloradas, vulgarmente conhecidas como **Ascaréis**) colaboram para esta fonte de poluição.

Existem também fontes naturais de geração de dioxinas, citando-se incêndios de florestas e reações fotoquímicas e enzimáticas de degradação de clorados na natureza.

A indústria de herbicidas clorados e a de produção de dicloroetano (DCE), monocloreto de vinila (MVC) e policloreto de vinila (PVC) vêm sendo citadas frequentemente por entidades ambientalistas de todo o mundo (sobressaindo o Greenpeace), como os

principais “vilões”, no que concerne à elevação da poluição por dioxinas e furanos no meio ambiente.

Credita-se à industrialização, a elevação do nível de contaminação ambiental por PCDD's/PCDF's, uma vez que os mais altos índices são encontrados nos países industrializados densamente povoados da Europa Ocidental e os mais baixos, em países do Terceiro Mundo e da Europa Oriental.

Este trabalho procura centrar o foco nos documentos publicados e/ou disponíveis, sobre a incineração de resíduos (urbanos e industriais) e a sua importância como gerador de dioxinas e furanos.

II. INCINERAÇÃO

A incineração é um processo tecnológico que emprega a decomposição térmica, via oxidação em alta temperatura (usualmente 900°C ou superior), para destruir a fração orgânica de um resíduo ou reduzir o seu volume.

Qualquer resíduo contendo uma fração orgânica perigosa, não importa se pequena, é um candidato à incineração. Até mesmo águas contaminadas podem ser incineradas. A incineração de solos contaminados por vazamentos de produtos perigosos ou combustíveis é bastante praticada.

A demanda por tecnologias de incineração para o gerenciamento de resíduos perigosos (sólidos, líquidos, gasosos ou pastosos) vem aumentando significativamente. No Brasil, nos últimos dois anos foram iniciadas operações de cinco novos incineradores, todos dedicados à destruição de resíduos gerados nas próprias empresas, guardando uma folga de capacidade para atender a terceiros. Os incineradores da Bayer(RJ), Ciba-Geigy(SP), Elanco(SP), BASF(SP) e Cetrel(BA) adicionaram 28500 toneladas/ano de capacidade de incineração ao parque incinerador brasileiro, que já contava com a Rhodia(SP-cativo), Hoechst(SP-cativo/terceiros), Copamo-Solvay(SP-cativo) e Cinal(AL-terceiros). No Brasil já vem sendo praticada a incineração de resíduos, perigosos ou não, em fornos de cimento. Nos Estados Unidos existe uma controvérsia muito grande sobre a capacitação das cimenteiras em realizar a incineração de maneira segura, uma vez que os fornos de cimento não tiveram suas instalações projetadas para essa finalidade. A principal argumentação contrária a essa prática provem da falta de instrumentação de controle de emissões, bem como a possibilidade de haver emissões fugitivas, uma vez que os sistemas não são estanques. Por outro lado os incineradores projetados para destruir resíduos perigosos têm que satisfazer exigências muito restritivas dos órgãos ambientais, além de estarem sujeitos a fiscalização intensa e de possuírem instalações dedicadas, cujo investimento é elevado (entre 10 e 30 US\$MM).

A maior parte de incineradores é projetada para processar resíduos sólidos e, opcionalmente ou simultaneamente, podem processar resíduos líquidos ou pastosos. Os quatro sistemas mais empregados envolvem as seguintes concepções:

- injeção líquida (às vezes associada com incineração de vapores)
- forno rotativo
- câmara fixa
- leito fluidizado

O processo de seleção e projeto desses sistemas é muito complexo e levam em consideração principalmente a **Eficiência na Destruição e Remoção (EDR)** de compostos perigosos e a performance nas emissões (atmosféricas e efluentes líquidos).

Os quatro sub-sistemas que compõem uma instalação incineradora são:

- a) preparação e eliminação do resíduo ao incinerador
- b) câmara(s) de combustão
- c) sistemas de controle de poluição atmosférica
- d) manuseio da fração não-incinerável e das cinzas

A EDR e os níveis de emissões permitidos são fixados pelos órgãos ambientais. Para a destruição de resíduos perigosos, a norma da USEPA (United States Environmental Protection Agency) exige um índice de destruição de 99,99 a 99,9999% dos **Principais Compostos Orgânicos Perigosos (PCOP's)**, os quais são selecionados entre os de mais difícil queima e/ou presentes em maior concentração no resíduo a incinerar. No Brasil a norma ABNT 1265/1989 exige EDR de 99,99% para os resíduos perigosos, entretanto para **PCB's e dioxinas esse índice é de 99,999%.**

Os padrões de emissão atmosférica fixados pela ABNT 1265 abrangem o Hcl, HF, CO, SO_x, NO_x, material particulado total e material particulado inorgânico (metais e seus compostos). **Para dioxinas e furanos, apenas a norma CETESB E15.011/Dez.92 fixa em 0,14 ng/Nm³ a emissão de dioxinas (método de ensaio EPA 23).** Na comunidade Européia esse nível tende a se fixar em 0,10ng; a Inglaterra tolera 1 ng e os Estados Unidos entre 5 e 10 ng, tendendo para exigir 1ng/Nm³.

Embora a incineração seja considerado o meio mais eficiente para destruir resíduos perigosos, bem como os projetos desses sistemas são otimizados para atingir altíssimos níveis de conclusão das reações de combustão, eles nunca atingem o ideal, que deveria ser a obtenção, entre os produtos primários, de CO₂, vapor d'água e cinza inerte. Não se pode evitar entretanto, interações físicas e reações químicas indesejáveis, catálises, cinéticas de reação e aerodinâmica de combustão não programadas, o que conduz à formação até de compostos não presentes originalmente no resíduo, os quais vão aparecer nas emissões gasosas ou nos efluentes líquidos a jusante da câmara de incineração. Além disso, condições adversas durante a incineração podem propiciar o efeito de não-combustão durante a queima, aparecendo compostos presentes no resíduo, como “não-queimados”, seja nos efluentes líquidos, seja nas emissões atmosféricas.

A formação de produtos indesejáveis ou o aparecimento de “não-queimados” são particularmente frequentes nos incineradores de lixo urbano, onde há controle da composição química (variável a cada instante), onde o teor de umidade e cinzas também é variável. Além disso, as temperaturas usuais nesses incineradores são inferiores a 900°C, favorecendo a formação de sub-produtos. **Entre esses encontram-se as dioxinas e furanos.**

III. DIOXINAS E FURANOS

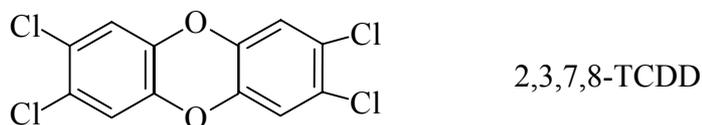
Os compostos orgânicos gerados durante o processo de incineração são denominados de PCIn's(Produtos de combustão incompleta), ou PIC's em inglês. Eles podem resultar de uma ou mais das seguintes causas:

- destruição incompleta dos PCOP's, gerando fragmento das moléculas destes;
- novos compostos “criados” na zona de combustão ou a jusante desta, como resultado da destruição parcial dos PCOP's, seguida de reações entre estes e fragmentos de moléculas;
- compostos originalmente presentes no resíduo, porém não identificados como PCOP's;

- compostos oriundos de outras fontes, tais como poluentes existentes no ar de combustão.

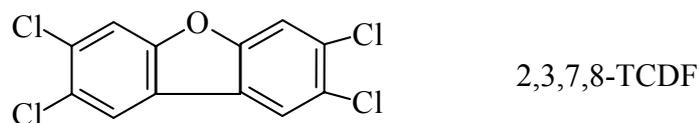
Sem dúvida a grande atenção do público e da comunidade científica vem sendo dada a uma classe de subprodutos de combustão em incineradores: as dioxinas e furanos.

As dioxinas são membros de uma família de compostos conhecidos quimicamente como dibenzo-para-dioxinas cloradas, cuja fórmula estrutural básica é a seguinte:



Para se obter os derivados clorados, substitui-se um ou mais átomos de hidrogênio por cloro, gerando teoricamente grupos de isômeros desde os mono até os octa-clorados, formando uma “família” de 75 isômeros, conhecidos pelas letras **CDD** (Cloro-Dibenzo-p-Dioxina), precedidas da letra que indica o nível de cloração da molécula. Por exemplo: o 2,3,7,8 TCDD é uma dioxina tetraclorada nos carbonos 2,3,7 e 8. As dioxinas **Policloradas são conhecidas como PCDD’s** (mesma nomenclatura usada para as **Pentacloradas**).

Os furanos têm configuração similar e constituem uma família de 135 isômeros possíveis recebendo a nomenclatura genérica de **PCDF’s**:



A numeração inscrita ao lado de cada carbono indica a posição do átomo de cloro, para melhor identificação do isômero.

Geração de dioxinas e furanos em incineradores

Desde 1977, quando foi publicado o primeiro estudo sistematizado de emissões de incineradores municipais (Olie e outros), um grande número de estudos tem se ocupado do exame desse fenômeno. Além disso, o assunto foi tema de vários simpósios e conferências nos últimos 10 anos. A **USEPA** emitiu um relatório sobre testes conduzidos em 6 incineradores, 5 caldeiras, 2 fornos de cimento e um forno de cal, todos empregando resíduo perigoso como combustível. Também foram alinhados dados referentes à incineração de pentaclorofenol e de 3 incineradores de PCB’s. Dados mais recentes referem-se a incineradores de resíduos municipais e hospitalares, na tentativa de se fixar normas de emissão para essas fontes.

Os resultados mostram que não foi detectada emissão de 2,3,7,8 TCDD nos incineradores industriais, nem no de PCB’s; foram detectadas emissões de PCDD/PCDF em 5 incineradores de resíduos industriais e nas 5 caldeiras, porém nada foi encontrado nos 3 fornos industriais. Entretanto, os níveis de emissão de 2,3,7,8 TCDD, PCDD’s e PCDF’s encontrados nos incineradores municipais e hospitalares foram **3 a 4 vezes mais altos** do que nos incineradores, fornos e caldeiras industriais queimando resíduos perigosos.

Os principais fatores geralmente citados como “facilitadores” da geração de dioxinas e furanos são:

- baixas temperaturas de combustão (abaixo de 900 °C)
- tempo de residência na fornalha abaixo de 1,5 segundos
- alto teor de CO (> 100 ppm na chaminé, referido a 7% de O₂)
- excesso de oxigênio (favorece a “recombinação” dos fragmentos de moléculas, formando pontes entre anéis benzênicos)
- resfriamento lento ou em cascata, dos gases de combustão
- presença de moléculas “precursoras” de PCDD/PCDF tais como PCB’s, clorobenzenos, fenóis clorados, etc)
- contato entre gases quentes e cinzas em suspensão
- presença de metais divalentes nas cinzas (Ni, Cu) agindo como catalizadores

Para evitar a formação de PCDD’s/PCDF’s recomenda-se trabalhar em temperaturas acima de 1200 °C, com tempos de residência de 2 segundos, CO na faixa de 40-50 ppm, excesso de oxigênio em torno de 3% base seca na chaminé, resfriamento rápido dos gases de combustão (brusco até 80 °C, sem etapas intermediárias, evitando-se tempo de residência nas faixas entre 275-375 °C e 550-650 °C), evitar o acúmulo de cinzas principalmente nas zonas de baixa temperatura, e finalmente boas condições de intimidade entre os reagentes na câmara de combustão, além de perfeita distribuição da temperatura na câmara.

Preventivamente pode-se recorrer ao pré-tratamento do resíduo, adicionando-se um “veneno” catalítico (CS₂, CaS, carvão com alto teor de enxofre) ou cal.

Para minimizar as emissões de dioxinas e furanos, além das recomendações mencionadas, pode-se recorrer a sistemas de remoção das dioxinas, tais como:

- dispositivos de captação de particulados (as emissões de PCDD’s/PCDF’s são nesta forma); exemplo: torres de lavagem, leitos de carvão ativado
- oxidação catalítica a 300 °C
- injeção de oxidante, como água oxigenada

Riscos à saúde humana

Apesar de encontrar dioxinas e furanos em toda a parte (ar, água, solo, sedimentos, tecidos animais e vegetais), os teores observados são muito baixos e não existem evidências inequívocas de que o ser humano seja levado à morte ou tenha contraído câncer em função desses níveis habituais. Há uma crença generalizada de que as concentrações de PCDD’s e PCDF’s existentes no meio ambiente são toleráveis à vida humana. Entretanto, através de experiências com animais, tem sido observada sua carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, bem como letalidade para algumas espécies (exemplo: porquinhos da Índia). Não é lícito generalizar os efeitos para todas as espécies de seres vivos, bem como não é válido extrapolar para os humanos, dados de experiências com cobaias de laboratório.

Salvo em casos de acidentes com vazamento de produtos contendo dioxinas, ou incêndios de produtos geradores de dioxinas, a exposição humana é chamada de secundária, a qual se

verifica por meio de ingestão de alimentos ou água contaminados pela poluição ambiental. Os efeitos danosos à saúde humana estão, portanto, mais associados à intensidade da exposição, como acontece com a maioria dos produtos químicos perigosos.

As principais informações sobre os efeitos agudos e crônicos de dioxinas sobre os seres humanos provêm principalmente das observações feitas na população atingida por um vazamento de dioxinas na fábrica da Givaudan-Roche em Seveso (Itália), ocorrido em 1976. Foram feitas observações dermatológicas, clínicas, obstétricas e neurológicas, além de testes de laboratório e imunológicos, cujo sumário é o seguinte:

- constatou-se lesões dermatológicas (cloroacne), nem sempre irreversíveis
- não se observou mudanças na gravidez ou no peso dos recém-nascidos
- não foram observadas alterações cromossômicas, nem teratogêneses em fetos de mulheres grávidas expostas
- observou-se alterações no sistema motor, cuja correlação com a exposição não foi conclusiva
- lesões no fígado em pessoas na área de exposição e a 140 km de distância tiveram porcentagens e distribuição de causas em níveis iguais
- análises clínicas de 1976 estiveram dentro do padrão de normalidade ou levemente acima; efeitos crônicos reduzidos apareceram ainda em 1977/80 e nada foi notado após 1982

Em outros estudos observou-se que adultos do sexo masculino e crianças são mais sensíveis ao TCDD e que a exposição ocupacional ao TCDD não demonstrou que exista alto risco de contrair câncer fatal.

As pesquisas intensas sobre o tema tem promovido redução significativa dos níveis de emissão de dioxinas pela indústria, bem como tem traduzido um melhor entendimento da atuação desses produtos nos seres humanos.

IV. CONCLUSÃO

Em janeiro/93 a revista Air & Waste publicou uma revisão crítica atualizada sobre incineração de resíduos perigosos, concluindo:

- é uma tecnologia de destruição de resíduos de eficiência comprovada e disponível comercialmente, completo domínio nos campos de projeto, construção e operação
- os programas da USEPA para limitação dos passivos ambientais das indústrias têm direcionado para a incineração crescentes quantidades de resíduos perigosos
- foram desenvolvidas tecnologias sofisticadas e de grande precisão para amostragem em chaminés e para análises de laboratório, de forma a comprovar a eficiência desses incineradores
- existem monitores contínuos com faixas adequadas de operação, para medir emissões de O₂, CO, CO₂, NO_x, HCl, hidrocarbonetos e opacidade, que são parâmetros de controle de funcionamento dos incineradores
- avaliações de risco baseadas nas inalações de emissões de subprodutos de incineração demonstraram que o risco para a saúde humana é muito baixo, uma vez

que a maioria das emissões orgânicas são de não-clorados e constituídas de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, cujo risco para a saúde não é relevante

- com base nos dados disponíveis, os níveis de emissão de PCDD/PCDF em incineradores industriais são substancialmente menores do que em incineradores de lixo urbano e hospitalar, e não trazem riscos inaceitáveis à saúde
- as emissões de metais parecem ser de maior relevância
- uma análise de 90 poluentes tóxicos do ar, em 60 categorias industriais resultou numa estimativa de contribuição do grupo formado por incineradores, fornos industriais e caldeiras para o número total de cânceres provocado anualmente por todas as categorias foi de 0,015% (ou 0,3 em 1986 casos)
- apesar da capacidade comprovada em destruir resíduos perigosos e os riscos aparentemente baixos de emissões danosas à saúde, existe uma considerável oposição do público em aceitar a sua construção e operação, ainda que em locais afastados dos centros urbanos e mesmo considerando os critérios bastante exigentes dos órgãos ambientais para conceder a licença de operação

As grandes preocupações residem nos critérios de avaliação de riscos, nos procedimentos de testes de queima, na fiscalização da fidelidade aos parâmetros operacionais aprovados, todos considerados muito limitados ou mesmo insuficientes para garantir que o impacto ambiental não será significativo. Todas essas matérias, entretanto, estão em constante evolução, sendo objeto de pesquisas e melhoramentos permanentes.

V. BIBLIOGRAFIA

GABAÍ, Isaac. Incineração e dioxinas. Marechal Deodoro: CINAL, 1994. 7p.
(VINIL ALERTA - grupo técnico)