

# **Poluentes Orgânicos Persistentes:**

**Contributo para a análise da situação  
portuguesa no enquadramento da  
Convenção de Estocolmo**



**Grupo de Estudos Ambientais  
Escola Superior de Biotecnologia  
Universidade Católica Portuguesa**

**Documento pesquisado e produzido pelo Grupo de Estudos Ambientais da Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa para a Direcção Geral do Ambiente do Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território.**

#### **Equipa de trabalho**

**Leonor Costa Pinto, advogada**

**Luís Nuno Quental, eng<sup>o</sup> do ambiente**

**Margarida Carvalho Silva, bióloga**

**Maria João Morais, geógrafa**

# Índice

<b>1. Abreviaturas, unidades e nomenclatura.....</b>	<b>6</b>
<b>2. Introdução .....</b>	<b>8</b>
2.1. Sobre o relatório.....	8
2.2. História .....	9
2.3. Negociações internacionais.....	10
– Os primeiros passos	10
– Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância	10
– Convenção de Basileia sobre o Controlo de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e sua Eliminação	11
– Convenção OSPAR para a Protecção do Meio Marinho no Atlântico Nordeste	11
– Convenção de Roterdão sobre o Consentimento Previamente Informado	11
– Protocolo da Convenção de Londres para a Prevenção da Poluição Marinha Causada por Operações de Imersão de Detritos e outros Produtos	12
– Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes	12
2.4. Legislação portuguesa e comunitária.....	14
– Legislação portuguesa	14
– Legislação comunitária	17
<b>3. Poluentes orgânicos persistentes .....</b>	<b>18</b>
3.1. Sumário .....	18
3.2. Toxicidade equivalente .....	18
3.3. Propriedades .....	19
– Solubilidade nos lípidos	20
– Pesticidas	20
– Químicos de aplicação industrial	25
– Dioxinas e furanos	27
3.4. Métodos de dispersão.....	29
– Ciclos globais	31
– Ecossistemas aquáticos	32
– Aves e mamíferos piscívoros	33
– Ecossistemas terrestres	33
3.5. Efeitos na saúde dos seres vivos .....	34
– Sistemas de desintoxicação	34
– Metabolitos hidroxilados	34
– Metabolitos metilsulfónicos	35
– Dioxinas	35
– Hormonas sexuais	37
– Sistema nervoso	37

<b>4. Dados sobre a emissão e exposição a POPs.....</b>	<b>39</b>
4.1. Introdução .....	39
4.2. Contaminação de seres humanos com dioxinas.....	39
– Ingestão de dioxinas e dose diária tolerável	40
– Níveis de dioxinas no leite materno e no sangue	41
4.3. Exposição a dioxinas via alimentação .....	42
– Concentração em alimentos na Europa	42
– Concentração em alimentos na região do Porto	43
– Resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal em Portugal	44
– Exposição dietética total	44
4.4. Exposição a dioxinas via inalação .....	48
– Nível atmosférico comunitário	48
– Exposição total via inalação	48
– Nível atmosférico de base na região do Porto (monitorização da Lipor II), na região de Lisboa (monitorização da Valorsul), em Coimbra e Leiria	48
– Emissões da incineradora de RSUs Lipor II	53
– Emissões de duas incineradoras hospitalares e de várias metalurgias	53
– Estimativa europeia das emissões atmosféricas de dioxinas	55
– Estimativa de emissões na área metropolitana do Porto	59
4.5. Exposição a dioxinas através do solo, água e de outras fontes.....	60
– Valores ambientais guia	60
– Concentração em diversos meios comunitária	61
– Concentração em diversos meios na região do Porto	62
– Estimativa das emissões de dioxinas para o solo e para a água	63
<b>5. Alternativas e recomendações.....</b>	<b>68</b>
5.1. Eliminação da produção e da libertação de POPs.....	68
5.2. Critérios para a destruição de POPs armazenados.....	71
5.3. Destruição de POPs em centrais de incineração.....	72
– Descrição genérica dos processos de incineração	72
– Impactos ambientais da incineração dedicada	73
– Impactos ambientais da co-incineração em fornos de cimenteiras	73
– Mitigação das emissões de dioxinas	74
– Medidas primárias	74
– Medidas secundárias	76
5.4. Tecnologias alternativas de destruição de POPs.....	78
5.5. Recomendações .....	79
– Em geral	80
– Legislação	80
– Alimentação e saúde	81
– Ecotoxicologia	81
– Inventários e análises	81
– Processos industriais, outras fontes e materiais	82
<b>6. Conclusões .....</b>	<b>84</b>

<b>7. Anexos.....</b>	<b>86</b>
7.1. Lista de químicos prioritários da Convenção OSPAR.....	86
7.2. Factores de toxicidade equivalente do Esquema Internacional de Toxicidade Equivalente (I-TEQ).....	86
7.3. Factores de toxicidade equivalente da WHO (WHO-TEQ) para mamíferos (incluindo humanos), aves e peixes .....	87
7.4. Lista das empresas e instituições contactadas .....	88
<b>8. Bibliografia .....</b>	<b>91</b>

# 1. Abreviaturas, unidades e nomenclatura

Sigla	Descrição
AMP	Área Metropolitana do Porto
BAT	Melhor tecnologia disponível
DDE	1,1-dicloro-2,2-bis(4-diclorodifenil)etileno
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano
DE	Eficiência de destruição
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRE	Eficiência de remoção e destruição
EMEP	Programa Europeu de Monitorização e Avaliação
FAO	Organização para a Alimentação e Agricultura (Nações Unidas)
GEF	Fundo Global para o Ambiente
HCB	Hexaclorobenzeno
HCl	Ácido clorídrico
IARC	Agência Internacional de Investigação sobre o Cancro (dependente da WHO)
IFCS	Forum Intergovernamental sobre Segurança Química
INC	Comité Intergovernamental de Negociações
LRTAP	Convenção das Nações Unidas sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância
LUA	Agência Ambiental do estado alemão Nordrhein Westfalen
n	Número de amostras analisadas
NATO/CCMS	Comité da NATO sobre Desafios à Sociedade Moderna
OECD	Organização Económica para a Cooperação e Desenvolvimento
OSPAR	Convenção para a Protecção do Ambiente Marinho do Nordeste do Atlântico
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PBBs	Bifenilos polibromados
pc	Peso corporal
PCBs	Bifenilos policlorados
PCTs	Trifenilos policlorados
PCDD/Fs	Dioxinas e furanos
PCE	Policloroetileno
PCNs	Naftalenos policlorados
PCP	Fenol pentaclorado
PIC	Consentimento previamente informado
PICs	Produtos da combustão incompleta
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
PVC	Policloreto de vinilo
RSUs	Resíduos sólidos urbanos
SNAP	Nomenclatura seleccionada para poluentes atmosféricos
TBT	Tributil estanho
TCDD	Tetraclorodibenzo- <i>para</i> -dioxina (normalmente refere-se à 2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>para</i> -dioxina, ou somente 2,3,7,8-TCDD)
TCE	Tricloroetileno
TDI	Dose diária tolerável
TEF	Factor de toxicidade equivalente
TEQ / I-TEQ	Toxicidade equivalente / Esquema Internacional de Toxicidade Equivalente

## 1. Abreviaturas, unidades e nomenclatura

UE	União Europeia
UNEP	Programa das Nações Unidas para o Ambiente
US EPA	Agência de Protecção Ambiental (Estados Unidos da América)
WHO	Organização Mundial de Saúde (Nações Unidas)
WWF	World Wildlife Fund

Unidade	Conversão ou descrição
1 fg (farograma)	$10^{-15}$ g
1 pg (picograma)	$10^{-12}$ g
1 ng (nanograma)	$10^{-9}$ g
1 µg (micrograma)	$10^{-6}$ g
1 mg (miligrama)	$10^{-3}$ g
1 kg (quilograma)	$10^3$ g
1 ton (tonelada)	$10^6$ g
g	grama
m	metro
pc	peso corporal
s	segundo

Símbolo	Definição	
Prefixos	M ...	Monosubstituído (contém apenas um halogénio)
	D ...	Disubstituído (contém dois halogéneos)
	Tr ...	Trisubstituído (contém três halogéneos)
	T ...	Tetrasubstituído (contém quatro halogéneos)
	Pe ...	Pentasubstituído (contém cinco halogéneos)
	Hx ...	Hexasubstituído (contém seis halogéneos)
	Hp ...	Heptasubstituído (contém sete halogéneos)
	O ...	Octosubstituído (contém oito halogéneos)
Sufixos	... CDD	Dibenzo- <i>para</i> -dioxinas
	... CFD	Dibenzofuranos
	... CB	Bifenilos policlorados

## 2. Introdução

A globalização dos problemas ambientais é actualmente, e sê-lo-á de forma ainda mais vincada num futuro próximo, um dos maiores problemas que a Humanidade tem de enfrentar. Estabelecer comparações não é tarefa fácil, nem porventura proveitosa para o caso, mas é possível que a urgência da resolução de questões como as alterações climáticas, o buraco do ozono ou os poluentes orgânicos persistentes (POPs) seja semelhante à de pôr termo a alguns conflitos bélicos – são duas importantes frentes de batalha que devem ser enfrentadas simultaneamente até porque, em certos casos, estão relacionadas.

A solução dos problemas ambientais pode evitar uma autêntica crise global sem precedentes. Permanece a dúvida, porém, sobre a probabilidade de tal vir a acontecer – sendo certo que, por exemplo, para milhares de espécies extintas devido à acção antropogénica, será tarde demais.

Alguns problemas têm sido objecto de acordos internacionais. Um exemplo comumente apontado como de sucesso é o da Convenção de Montreal, que visa eliminar as substâncias causadoras da rarefacção da camada de ozono. Infelizmente, na maioria dos casos, a comunidade internacional revela uma perturbadora inércia que compromete, de facto, a implementação atempada de medidas. Uma enorme teia de interesses à escala global permite explicar esta atitude – ainda que não sirva, obviamente, de justificação.

Relativamente aos POPs a situação é de um optimismo moderado. Optimismo porque, finalmente, existe um protocolo criado, especificamente, para eliminar ou reduzir tanto quanto possível aquelas substâncias. Moderado porque os objectivos globalmente propostos raramente são cumpridos e porque alguns poluentes persistentes já podem ser encontrados em locais tão longínquos como o Ártico.

No que respeita a Portugal, espera-se que tome uma posição que possa servir de exemplo a outros países. Uma posição firme, em nome da protecção da saúde das populações e da salvaguarda do ambiente – em suma, em nome de uma ética sócio-ambiental que, nos dias que correm, é urgente generalizar.

### 2.1. Sobre o relatório

A informação contida neste relatório foi obtida recorrendo a inventários internacionais e ao contacto estabelecido com diversas empresas e institutos nacionais (ver 7.4, “Lista das empresas e instituições contactadas”). No entanto, visto que a informação portuguesa é

muito escassa, a maior parte dos dados apresentados dizem respeito a outros países, sobretudo aos que pertencem à União Europeia (UE).

Os valores apresentados são na sua quase totalidade sobre dioxinas visto que, relativamente aos outros POPs, o desconhecimento é generalizado.

Em traços gerais, a informação recolhida incide sobre as seguintes áreas:

- legislação nacional, comunitária e internacional;
- propriedades, métodos de dispersão e ecotoxicologia dos POPs;
- exposição (via alimentação, inalação e de outras formas) a dioxinas;
- estimativas de emissão de dioxinas para a atmosfera, solo e água;
- alternativas à utilização de POPs.

## 2.2. História

Durante os anos 60 observou-se uma autêntica explosão económica nas sociedades ocidentais: a indústria prosperou, os artigos para consumo multiplicaram-se, a rede de transportes alargou-se. Em suma, assistiu-se à criação de um “admirável mundo novo”.

Mas este desenvolvimento não foi inócuo. A poluição, até então considerada um problema menor e localizado, começou a generalizar-se. Entrou-se na era da poluição sem fronteiras – e na era dos POPs.

A produção em larga escala destes químicos verificou-se a partir dos finais da década de 40, mas iniciara-se já em 1929. Em 1944, cientistas encontraram resíduos de diclorodifeniltricloroetano (DDT), um pesticida clorado, em gordura humana. Sete anos mais tarde, um estudo comprovou a contaminação do leite materno por este composto.

Os efeitos tornaram-se cada vez mais visíveis: várias espécies de aves de rapina começaram a ser dizimadas em curtos espaços de tempo. Análises a aves mortas e a ovos cuja incubação não terminara, durante os anos 50, revelou a presença de DDT e de mercúrio (usado para evitar o crescimento de fungos nas sementes). Resíduos destas substâncias, em concentrações significativas, foram ainda encontrados em alimentos, incluindo ovos e carne de porco e de vaca. Claramente, os pesticidas tinham “fugido” do campo e “invadido” a mesa.

Em 1962 a bióloga norte-americana Rachel Carson publicou um dos livros que marcou para muitos o início do movimento ambientalista moderno: “Silent Spring”. Nesta Primavera silenciosa as aves tinham deixado de cantar, intoxicadas pelos pesticidas cujo uso, por essa altura, já se havia generalizado entre agricultores e agências governamentais.

Numa águia morta, em 1966, encontraram-se grandes quantidades de químicos cuja identificação não era, à data, possível. No entanto, o aparecimento de uma técnica denominada *espectroscopia de massa* permitiu descobrir algo sobre eles: todos continham cloro. Dois anos mais tarde a sua identidade foi confirmada: tratavam-se de bifenilos policlorados (PCBs) que, por essa altura, já se difundiam no ambiente há 37 anos.

Já nos anos 30, vários trabalhadores envolvidos na produção de PCBs apresentaram problemas no fígado, nalguns casos fatais. Em 1968, tornou-se evidente que estas substâncias eram altamente perigosas quando, no Japão, milhares de pessoas foram afectadas por uma estranha doença. Meses depois verificou-se que todas tinham ingerido óleo de arroz, arroz esse contaminado por PCBs. A contaminação proveio de um permutador de calor do moinho onde se produzia o óleo. Muitos dos pacientes tiveram de conviver com os sintomas durante largos anos. No outro lado do mundo, as focas do mar Báltico também sofreram com os efeitos destes compostos. Na década de 70, cerca de 80% das fêmeas eram estéreis.

Foi só a partir de 1972 que se lançaram os primeiros esforços internacionais concertados de protecção ambiental através da Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano, em que se considerou a restrição ao uso de diversos poluentes persistentes.

## **2.3. Negociações internacionais**

### **Os primeiros passos**

Entre os primeiros esforços no sentido de regular o uso e distribuição dos poluentes persistentes encontra-se o Código Internacional de Conduta para a Distribuição e Uso de Pesticidas, desenvolvido pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), e as Guias de Londres para a Troca de Informação sobre Químicos no Comércio Internacional, desenvolvidas pelo Programa das Nações Unidas para o Ambiente (UNEP). Em 1989, ambos os instrumentos foram fundidos no Consentimento Previamente Informado (PIC), um procedimento voluntário gerido em conjunto por ambas as instituições que promove, assim, uma responsabilidade partilhada entre os países importadores e exportadores na protecção da saúde e do ambiente.

### **Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância**

Em 1979 foi assinada a Convenção das Nações Unidas sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância (LRTAP), ratificada por Portugal em 1980 através do Decreto nº 45/80. Em 1998 assinou-se um protocolo da Convenção relativo aos POPs, cuja

transposição para a ordem jurídica interna se aguarda. Contudo, o facto destes poluentes se dispersarem por outras vias que não a aérea tornava a LRTAP limitada, pelo que se impunha um acordo global mais abrangente.

### **Convenção de Basileia sobre o Controlo de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e sua Eliminação**

O movimento sem qualquer controlo e a deposição de resíduos perigosos, por vezes perpetrada por empresas de países desenvolvidos em território de países em vias de desenvolvimento, obrigou a comunidade internacional a tomar medidas reguladoras. Assim foi com a assinatura, em 1989, da Convenção de Basileia sobre o Controlo de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e sua Eliminação, ratificada por Portugal através do Decreto-Lei nº 37/93. Para além do objectivo referido, a Convenção pretende ainda minimizar a produção de resíduos tóxicos (tanto em quantidade como em perigosidade) e fomentar a sua deposição controlada em locais tão próximos da fonte quanto possível. Em 1995 foram aprovadas alterações à Convenção – o denominado “ban amendment” – que prevêem a proibição da exportação de vários tipos de resíduos pelos países da UE e da OCDE para todas as outras Partes<sup>1</sup> da Convenção. A emenda ainda não está operacional visto que, das 62 ratificações necessárias, só se verificaram, até hoje, 24 – entre as quais a portuguesa, através do Aviso nº 229/99. Foi ainda estabelecido, em 1999, o Protocolo sobre Responsabilidade e Compensação, que é aplicável em caso de derrames acidentais de resíduos durante o seu comércio ou deposição. Este não foi, porém, subscrito por Portugal até à data.

### **Convenção OSPAR para a Protecção do Meio Marinho no Atlântico Nordeste**

Aprovada em 1992 e ratificada em Portugal pelo Decreto nº 59/97, a Convenção OSPAR cobre quinze Estados do Atlântico Nordeste e a UE. Em 1998, na cidade de Sintra, os Ministros representantes concordaram em cessar as descargas, emissões e perdas de substâncias perigosas para o ambiente marinho no prazo de uma geração (ou seja, pelo ano 2020) – o que faz de OSPAR a Convenção de âmbito regional mais ambiciosa nesta matéria. Foi seleccionado um conjunto de quinze químicos e de grupos de substâncias (que inclui vários POPs) cuja eliminação se pretende até 2003 (ver em anexo, capítulo 7.1).

### **Convenção de Roterdão sobre o Consentimento Previamente Informado**

Entre 1996 e 1998, os delegados da Convenção sobre o Consentimento Previamente Informado para certos Químicos Perigosos – na sequência da iniciativa já referida – reuniram-se cinco vezes para a elaboração do texto base daquela. Em Roterdão, ministros

---

<sup>1</sup> - O conjunto dos países em que a Convenção já foi ratificada.

e representantes de quase cem países adoptaram o acto final da Conferência e o texto da Convenção propriamente dita. Portugal assinou-a de imediato, mas ainda não ratificou este instrumento legal.

### **Protocolo da Convenção de Londres para a Prevenção da Poluição Marinha Causada por Operações de Imersão de Detritos e outros Produtos**

A Convenção de Londres, aprovada em 1972, entrou em vigor em Portugal através do Decreto nº 2/78. Em 1996, foi aprovado um protocolo que, ficando operacional, a substituirá e representará uma alteração radical na forma como o mar é encarado enquanto depósito de resíduos. Ficará então consagrado o princípio da precaução, obrigando à “tomada de medidas preventivas apropriadas quando há razões para acreditar que os resíduos ou outros materiais introduzidos no ambiente marinho o podem prejudicar, ainda que não existam provas conclusivas”. O Protocolo é mais restritivo nas operações de imersão permitidas e nas medidas de segurança a salvaguardar.

### **Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes**

Iniciaram-se em 1995, sob os auspícios da UNEP, as negociações para controlar o uso, produção e libertação de POPs. Foi criado um grupo de especialistas que identificou, com base em critérios científicos, os doze poluentes objecto da Convenção:

- oito pesticidas: aldrina e dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, DDT, toxafeno e mirex;
- dois químicos de aplicação industrial: hexaclorobenzeno e PCBs;
- dois resíduos (sub-produtos não intencionais): dioxinas e furanos.

O primeiro Comité Intergovernamental de Negociação (INC) reuniu-se em 1998, tendo o director da UNEP, Klaus Töpfer, declarado que a Convenção deveria conduzir não apenas a uma melhor gestão dos POPs mas também à sua eliminação e à promoção de tecnologias mais limpas. Esta maratona negocial, que se estendeu ao longo de três anos e cinco sessões do INC, culminou com a Conferência de Plenipotenciários que decorreu em Estocolmo entre 21 e 23 de Maio de 2001. Assinada por 100 países, entre os quais Portugal, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes defende:

- **o princípio da precaução:** onde existam ameaças de riscos sérios ou irreversíveis não será utilizada a falta de certeza científica como razão para o adiamento de medidas eficazes em termos de custo para evitar a degradação ambiental;
- **obrigações de financiamento:** consagra o Fundo Global para o Ambiente (GEF) como o mecanismo de financiamento principal, e obriga os países desenvolvidos a prestar auxílio financeiro aos países em desenvolvimento;

- **a eliminação dos POPs produzidos intencionalmente, existentes e futuros:** dos oito pesticidas mencionados, a maior parte é banida do mercado com a entrada em vigor da Convenção. Para os PCBs prevê-se uma eliminação gradual, assim como para o DDT, embora se admita o seu uso para controlo de vectores (fundamentalmente, o mosquito transmissor da malária). As Partes ficam ainda obrigadas a “tomar medidas reguladoras com o objectivo de prevenir” a produção e uso de quaisquer novos POPs;
- **a eliminação, como objectivo último, dos sub-produtos orgânicos persistentes:** para as dioxinas, furanos e hexaclorobenzeno, as Partes deverão reduzir as emissões totais “com o objectivo de as minimizar continuamente e, sempre que praticável, as eliminar”. Para tal devem recorrer a processos, materiais e produtos alternativos – prevenindo, na fonte, a produção dos poluentes – em detrimento de tecnologias fim-de-linha (cf. as fontes prioritárias a eliminar ou reduzir na Tabela 31);
- **a gestão e deposição sustentáveis de POPs:** a deposição de POPs passa a ser autorizada apenas quando a sua destruição não for o método mais aconselhável ou quando o conteúdo em POPs for reduzido; são proibidas todas as operações que possam levar à recuperação, reciclagem, reutilização ou utilização alternativa de POPs;
- **limites estritos e interdições ao comércio de POPs:** o comércio de POPs passa a ser permitido apenas para assegurar a sua correcta deposição ou em circunstâncias muito limitadas em que o Estado importador garante o seu empenho na protecção da saúde e do ambiente e o cumprimento de todos os requisitos consagrados na Convenção;
- **reservas limitadas e transparentes:** a maior parte das reservas à Convenção – ou seja, excepções à sua aplicação – são específicas para certos países ou certos químicos. Excepções mais genéricas incluem o uso de POPs para fins científicos, a sua ocorrência vestigial como contaminante e a posse de pequenas quantidades por um utilizador final.

Organizações não-governamentais como a World Wildlife Fund (WWF) têm solicitado aos Governos de todo o mundo a rápida ratificação da Convenção para que esta possa entrar em vigor antes do final de 2002 (são necessárias cinquenta ratificações) como forma de comemoração da Cimeira Mundial Rio +10, que vai decorrer em Joanesburgo. Pretendem ainda que sejam examinados outros químicos a incluir eventualmente na Convenção, dos quais quatro já se encontram consagrados na LRTAP, ao nível europeu: o insecticida clorodecanona; o pesticida lindano; os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), libertados durante a combustão de petróleo, do carvão e de outras matérias orgânicas; o aditivo para retardamento do fogo hexabromobifenil; o retardador de chama éter difenílico pentabromado; os naftalenos policlorados (PCNs), usados em condensadores; e o sub-produto não intencional octacloroestireno, entre outros.

## 2.4. Legislação portuguesa e comunitária

### Legislação portuguesa

Tabela 1 – Principais diplomas da legislação portuguesa relacionados com POPs

Diploma	Descrição	Observações
<b>Incineração de resíduos, qualidade do ar e emissões atmosféricas</b>		
DL nº 45/80, de 12 de Julho	Aprova, para ratificação, e publica em anexo, a Convenção das Nações Unidas sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância, assinada em Genebra, em 13 de Novembro de 1979.	
DL nº 352/90, de 9 de Novembro	Estabelece o regime de protecção e controlo da qualidade do ar.	Alterado pelo DL nº 276/99  Transpõe a Directiva 89/369/CEE
Portaria nº 286/93, de 12 de Março	Fixa os valores limites e os valores guias no ambiente para o dióxido de enxofre, partículas em suspensão, dióxido de azoto e monóxido de carbono, o valor limite para o chumbo e os valores guias para o ozono, bem como de algumas substâncias cancerígenas (dioxinas).	Rectificada pela Declaração de Rectificação nº 91/93, de 31 de Maio  Alterada pelas Portarias nº 1058/94, 623/96, 125/97 e 399/97
DL nº 273/98, de 2 Setembro	Estabelece os limites de emissão atmosférica de dioxinas e furanos em instalações de incineração de resíduos perigosos.	Rectificado pela Declaração de Rectificação nº 19-B/98  Transpõe a Directiva 94/67/CE
<b>Água e ambientes aquáticos</b>		
Decreto nº 2/78, de 7 de Janeiro	Aprova a Convenção para a Prevenção da Poluição Marinha Causada por Operações de Imersão de Detritos e Outros Produtos (Convenção de Londres-LDC).	
Decreto nº 59/97, de 31 de Outubro	Aprova para ratificação a Convenção para a Protecção do Meio Marinho no Atlântico Nordeste (Convenção OSPAR), adoptada em Paris, no âmbito da reunião ministerial das Comissões de Oslo e Paris, em 22 de Setembro de 1992.	

DL nº 236/98, de 1 de Agosto	Estabelece as normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função do seu uso, estabelecendo limites para a presença de pesticidas e PCBs na água.	Rectificado pela Declaração de Rectificação nº 22-C/98, de 30 de Novembro  Alterado pelos DL nº 52/99, 53/99 e 54/99 e 56/99  Transpõe a Directiva 76/464/CEE e a Directiva 80/68/CEE
DL nº 56/99, de 26 de Fevereiro	Define os valores limite e objectivos de qualidade para a descarga de certas substâncias perigosas (aldrina, dieldrina e endrina).	Rectificado pela Declaração de Rectificação nº 10-S/99  Alterado pelo DL nº 390/99  Altera o DL nº 236/98  Transpõe a Directiva 86/280/CEE

**Substâncias indesejáveis em alimentos e em rações animais**

Portaria nº 1107/89 de 27 de Dezembro	Aprova a lista de substâncias e produtos indesejáveis nos alimentos.	Alterada pelo DL nº 391/98
Portaria nº 127/94	Estabelece limites máximos de resíduos de produtos fitofarmacêuticos em produtos de origem vegetal, incluindo frutos e produtos hortícolas	Rectificada pelas Declarações de Rectificação nº 78/94 e 104/94  Alterada pela Portaria nº 102/97, DL nº 27/2000 e DL nº 21/2001  Transpõe a Directiva 93/58/CEE
DL nº 391/98, de 4 de Dezembro	Acrescenta os teores máximos admissíveis de dioxinas à lista de substâncias e produtos indesejáveis nos alimentos simples, matérias primas e alimentos compostos para animais.	Altera a Portaria nº 1107/89  Transpõe a Directiva 98/60/CE

**Comércio, transporte, uso, deposição e gestão de químicos e de resíduos**

DL nº 347/88, de 30 de Setembro	Estabelece restrições ao lançamento no mercado nacional de produtos fitofarmacêuticos contendo substâncias activas que apresentam ou podem apresentar efeitos prejudiciais para a saúde humana ou animal, ou efeitos desfavoráveis, e não aceitáveis, ao ambiente.	Completado pela Portaria nº 660/88
---------------------------------	--	------------------------------------

Portaria nº 660/88, de 30 de Setembro	Enumera as substâncias activas cujo lançamento no mercado nacional dos produtos fito-farmacêuticos está proibido (aldrina, dieldrina, endrina, clordano, DDT, hexaclorobenzeno, conefloro (toxafeno) e heptacloro).	Completa o DL nº 347/88 Alterada pela Portaria nº 489/91
DL nº 37/93, de 20 de Outubro	Aprova para ratificação, a Convenção de Basileia, sobre o Controlo de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e sua Eliminação, adoptada em Basileia em 22 de Março de 1989.	Alterado pelo Aviso nº 229/99
Aviso nº 35/93, de 15 de Fevereiro	Torna público o texto em português das emendas entradas em vigor em 1 de Janeiro de 1988 e em 1 de Janeiro de 1990, relativamente aos anexos A e B do Acordo Europeu Relativo ao Transporte Internacional de Mercadorias Perigosas por Estrada (PCBs).	
DL nº 232/94, de 14 de Setembro	Limita a comercialização e utilização de substâncias e preparações perigosas (substitutos de PCBs).	Transpõe a Directiva 91/173/CEE
Resolução de Conselho de Ministros nº 98/97, de 25 de Junho	Define a estratégia de Gestão dos Resíduos Industriais, que abrange os PCBs.	
Portaria nº 1281/97, de 31 de Dezembro	Aprova a lista de substâncias que não podem ser integradas na composição dos produtos cosméticos de higiene corporal, bem como a lista daquelas cuja admissão é permitida, mediante determinadas restrições e condições (aldrina e endrina).	Alterada pelo DL nº 81/99
DL nº 268/98, de 28 de Agosto	Estabelece o regime do licenciamento da instalação e ampliação dos depósitos de sucata (proíbe a separação dos PCBs dos equipamentos a que estão ligados).	
DL nº 277/99, de 23 de Julho	Estabelece regras para a eliminação de PCBs usados, tendo em vista a sua destruição total. Acrescenta a data limite para efectuar a sua descontaminação ou eliminação; indicando-se na alínea f) do artigo 2º as possíveis operações de eliminação.	Rectificado pela Declaração de Rectificação nº 13-D/99 Transpõe a Directiva 96/59/CE
DL nº 516/99, de 2 de Dezembro	Aprova o Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI 99) e considera uma prioridade para o futuro próximo estudar um diagnóstico sumário e uma estratégia para os PCBs.	
Aviso nº 229/99, de 7 de Dezembro	Altera a convenção sobre o Controlo de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e sua Eliminação e classifica os PCBs como resíduos perigosos.	

**Acidentes industriais graves**

DL nº 164/2001, de 23 de Maio	Aprova o regime jurídico da prevenção e controlo dos perigos associados a acidentes graves que envolvem substâncias perigosas.	Rectificado pela Declaração de Rectificação nº 13-R/2001 Transpõe a Directiva 96/82/CE
-------------------------------	--	---

## Legislação comunitária

Tabela 2 – Principais Directivas comunitárias relacionadas com POPs

Directiva	Descrição	Limites	Transposição e observações
<b>Incineração de resíduos, qualidade do ar e emissões atmosféricas</b>			
89/369/CEE	Incineradoras de RSUs novas	Especifica as condições de operação	DL nº 352/90
89/429/CEE	Incineradoras de RSUs existentes	Especifica as condições de operação	
94/67/CE	Incineração de resíduos perigosos	Emissões atmosféricas de dioxinas: 0,1 ng I-TEQ/m <sup>3</sup>	DL nº 273/98
2000/76/CE	Incineração de resíduos	Especifica as condições de operação e os limites de emissão para o ar e água	(por transpor)
<b>Água e ambiente aquático</b>			
76/464/CEE	Poliuição causada por descargas no ambiente aquático	Proíbe a descarga de compostos orgânicos halogenados	DL nº 236/98
80/68/CEE	Protecção das águas subterrâneas contra a poluição	Proíbe a descarga de compostos orgânicos halogenados para as águas subterrâneas	DL nº 236/98
86/280/CEE	Valores limite e objectivos de qualidade para a descarga de certas substâncias perigosas incluídas na Lista 1 do Anexo à Directiva 76/464/CEE	Especifica valores de qualidade da água para o conteúdo em PCP	DL nº 56/99
<b>Substâncias indesejáveis em alimentos e em rações animais</b>			
93/58/CEE	Alarga o âmbito de aplicação do controlo de produtos fitofarmacêuticos.		Portaria nº 127/94
98/60/CE	Uso de “pellets” de polpa de citrino para alimentação animal	Fixa o limite máximo de contaminação por dioxinas em 500 pg I-TEQ/kg (limite de detecção)	DL nº 391/98
<b>Comércio, transporte, uso, deposição e gestão de químicos e de resíduos</b>			
96/59/CE	Eliminação de PCBs e PCTs	Prevê a elaboração de inventários e estipula a eliminação ou descontaminação de todos os equipamentos cuja concentração em PCBs > 50 ppm	DL nº 277/99
91/173/CEE	Restrições ao comércio e uso de certas substâncias e preparações	O uso de PCP fica limitado a 0,1% do conteúdo total	DL nº 232/94
85/467/CEE	Restrições ao comércio e uso de substâncias perigosas	Proíbe todos os usos de PCBs e PCTs	DL nº 232/94
<b>Acidentes industriais graves</b>			
96/82/CE	Directiva Seveso II, relativa a acidentes industriais graves	Os locais de armazenamento de dioxinas são regulados pela Directiva sempre que a quantidade total atinja ou ultrapasse 1 kg	DL nº 164/2001

## 3. Poluentes orgânicos persistentes

### 3.1. Sumário

A poluição química constitui actualmente um grave problema ambiental e, naturalmente, de saúde pública. Ainda assim, existe um grande desconhecimento relativamente a determinados compostos, nomeadamente no que respeita aos seus efeitos ecotoxicológicos e forma de actuação.

Os POPs fazem parte de um conjunto de químicos sintéticos que dificilmente se degradam por processos naturais devido à sua estabilidade e persistência. Apresentam uma pressão de vapor elevada (são, normalmente, semi-voláteis), evaporando-se das regiões quentes (tropicais e temperadas) para se condensarem nas regiões mais frias (polares), afectando regiões remotas e longínquas relativamente à sua fonte de emissão.

Deste grupo de poluentes foram já seleccionados os primeiros doze para actuação internacional (ver 2.3, “Negociações internacionais”) tendo por base diversos critérios científicos. São eles:

Oito pesticidas:

- Aldrina e dieldrina;
- Endrina;
- Clordano;
- Heptacloro;
- DDT;
- Toxafeno;
- Mirex;

Dois químicos de aplicação industrial:

- Hexaclorobenzeno (HCB);
- Bifenilos policlorados (PCBs);

Dois resíduos (sub-produtos da combustão):

- Dioxinas e furanos (PCDD/Fs).

### 3.2. Toxicidade equivalente

Embora existam 210 congéneres de PCDD/Fs, só os 17 que são substituídos nas posições 2,3,7,8 por cloro é que aparentemente representam um perigo substancial. Normalmente, a concentração de dioxinas é expressa como toxicidade equivalente (TEQ), resultado da

aplicação de um sistema de factores de toxicidade equivalente (TEF) aos 17 compostos referidos. Dos vários esquemas existentes, foi adoptado pela UE o Esquema Internacional de Toxicidade Equivalente (I-TEQ), proposto pela NATO/CCMS. Neste sistema, ao congénere 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*para*-dioxina (TCDD) é associado um TEF de 1, enquanto aos outros congéneres são associados valores inferiores a 1 (ver em anexo, capítulo 7.2). A toxicidade global de uma amostra é estimada pela multiplicação da concentração de cada congénere pelo correspondente TEF, obtendo-se assim a concentração equivalente de TCDD, seguida do somatório de todas as parcelas.

Um dos defeitos do I-TEQ decorre do facto de desprezar, para efeitos de toxicidade equivalente, a contribuição dos PCBs co-planares (não-substituídos em *orto*) e dos mono-substituídos em *orto*, estruturalmente semelhantes a dioxinas, e assim subestimar o risco da exposição aos POPs. Para colmatar esta falha, foi desenvolvido pela WHO um esquema de toxicidade que também atribui TEFs aos compostos referidos. Em anexo (no capítulo 7.1), apresentam-se os factores de toxicidade deste esquema.

Convém salientar que a toxicidade equivalente não revela informação sobre a quantidade presente de cada congénere, o que pode ser importante quando se pretende averiguar qual a fonte poluente. Por isso é costume apresentar-se, em cada medição efectuada, um padrão de distribuição dos vários congéneres. Neste relatório, porém, desprezou-se tal informação, visto não ser relevante para o estudo em causa.

### 3.3. Propriedades

Os poluentes orgânicos persistentes incluem inúmeras substâncias sintéticas pertencentes a vários grupos químicos.

Ao contrário do que acontece com a esmagadora maioria dos compostos orgânicos, os aromáticos (isto é, que contêm um ou mais anéis de benzeno) tendem a ser muito estáveis. A molécula bifenil, precursora dos PCBs, é composta por dois destes anéis. Os hidrocarbonetos aromáticos podem tornar-se ainda mais estáveis quando um ou mais átomos de hidrogénio se encontram substituídos por halogéneos (flúor, cloro, bromo ou iodo). O cloro tem sido largamente usado desta forma, encontrando uma multitude de aplicações na agricultura (em biocidas) e na indústria (em solventes, agentes de limpeza, plásticos, etc.). Convém salientar que os doze POPs considerados prioritários pela Convenção de Estocolmo são todos eles aromáticos.

A estabilidade dos poluentes persistentes tem sido considerada desejável em certos casos e aplicações. Por exemplo, esta propriedade confere a vários PCBs a capacidade de retardarem ou impedirem a propagação do fogo; o DDT era comumente usado em parte

porque o seu poder enquanto pesticida era duradouro. Porém, essa quase indelebilidade também significava que a concentração das substâncias no ambiente ia aumentando porque o ritmo a que eram libertadas era superior ao da sua degradação. E, assim, começaram a surgir problemas.

### **Solubilidade nos lípidos**

Para além de altamente tóxicos e estáveis, os POPs caracterizam-se ainda pela capacidade de se acumularem nos tecidos biológicos, em particular os adiposos, que é proporcional à lipossolubilidade que apresentam – fenómeno a que se dá o nome de *bioacumulação*. Sendo hidrofóbicos, em ambientes aquáticos só se encontram dissolvidos em seres vivos ou em matéria orgânica, onde atingem concentrações muito maiores do que no meio envolvente (moléculas apolares como os POPs só se solubilizam em compostos com propriedades semelhantes).

A halogenação de um composto orgânico reduz a sua solubilidade em água e aumenta a lipoafinidade e, por conseguinte, a tendência para se bioacumular. Quando o grau de halogenação está próximo do máximo, no entanto, observa-se o efeito oposto: o grau de bioacumulação torna-se progressivamente menor. Pensa-se que tal é devido ao tamanho crescente das moléculas, que dificulta a passagem destas através das membranas celulares.

Em animais de níveis tróficos superiores, como águias ou lontras, os poluentes persistentes podem atingir concentrações milhares ou milhões de vezes superiores às que se verificam nos peixes de que se alimentam. A esta propriedade dá-se o nome de *biomagnificação*.

### **Pesticidas**

Com a generalização da agricultura apareceram seres vivos oportunistas que destruíam colheitas ou as danificavam seriamente. Isto levou o Homem a tomar medidas para proteger as culturas, começando, para o efeito, por utilizar métodos perfeitamente inofensivos como a monda. Devido ao aperfeiçoamento e desenvolvimento de técnicas e práticas agrícolas, à sua diversidade, e ao reduzido desenvolvimento da química, foi possível chegar ao século XIX sem a utilização de qualquer substância sintética (embora algumas das substâncias naturais empregues apresentassem elevada toxicidade humana, o que acabou por resultar no seu abandono gradual).

Uma nova era industrial surgiu no início do século XX e sobretudo após a II Guerra Mundial com a generalização da produção e uso de químicos sintéticos. Esta situação também se verificou no nosso país, nomeadamente quanto ao uso de pesticidas:

“Os inimigos das culturas causam estragos de elevado valor destruindo ou danificando as suas colheitas. As quebras de produção aliadas à desvalorização dos produtos agrícolas nos mercados, resultante do mau aspecto dos mesmos quando afectados, representam um factor de marcada importância na economia da sua exploração agrícola. Ao seu alcance encontra um precioso meio – os pesticidas – para combater as pragas, as doenças e as infestantes que devastam as suas culturas”.

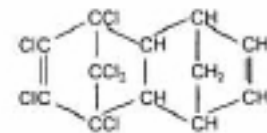
lia-se na “Lista dos produtos fitofarmacêuticos com venda autorizada” de 1973, editada pela Direcção Geral de Protecção de Culturas do Ministério da Agricultura. Toda esta pressão e publicidade fomentou fortemente a aplicação de pesticidas, levando à banalização da prática e à sua utilização por vezes sem grandes restrições ou cuidados.

Produzidos especificamente pela sua toxicidade, é surpreendente que os efeitos dos pesticidas na saúde dos seres vivos sejam considerados não intencionais. Consoante o químicos, efeitos crónicos potenciais incluem carcinomas, alterações genéticas e modificações do sistema imunitário e nervoso. A curto prazo podem verificar-se problemas de pele e de olhos, tonturas, náuseas e cansaço.

#### *Aldrina*

- Carcinogéneo provável (US EPA)<sup>1</sup>
- Substância perigosa
- Resíduo perigoso
- Proibida em Portugal

A aldrina é um pesticida usado no controlo de insectos do solo. Já foi largamente usada na protecção da cultura do milho e da batata, e no tratamento de madeira atacada por formigas. É rapidamente metabolizada em dieldrina pelas plantas e



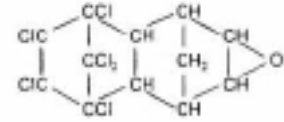
animais, pelo que os resíduos de aldrina raramente aparecem nestes seres; quando surgem estão sempre em quantidades ínfimas. A aldrina liga-se fortemente às partículas do solo, o que dificulta o seu transporte como lixiviado até aos lençóis freáticos. A volatilização é a principal forma de transferência de meio. Este composto já foi banido em muitos países e severamente restringido em muitos outros, visto que é fortemente tóxico para os humanos. A sua dose letal está estimada em cerca de 83 mg/kg pc (83 miligramas por quilograma de peso corporal). Os sintomas de intoxicação incluem dores de cabeça, náuseas, tonturas e vómitos, seguidos de convulsões musculares. A exposição profissional à aldrina em conjunto com dieldrina e endrina está associada a um aumento significativo do cancro do fígado e da vesícula. Os lacticínios e a carne são as principais vias de exposição.

<sup>1</sup> - Entre parênteses designa-se a entidade responsável pela classificação.

*Dieldrina*

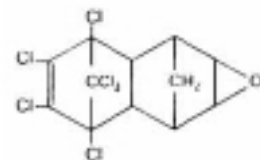
- Carcinogéneo provável (US EPA)
- Substância perigosa
- Resíduo perigoso
- Proibida em Portugal

A dieldrina era usada na agricultura para combater insectos do solo e insectos vectores, mas devido às preocupações ambientais e com a saúde acabou por ser abandonada. Liga-se fortemente às partículas do solo – pelo que só dificilmente é arrastada pelos lixiviados para os lençóis freáticos – embora seja muito volátil. A persistência e lipossolubilidade elevadas da dieldrina explicam a grande capacidade de bioacumulação e biomagnificação que apresenta. Como a aldrina é rapidamente convertida em dieldrina no ambiente e nos organismos, os níveis de dieldrina detectados reflectem, aparentemente, as concentrações totais dos dois compostos. Os produtos lácteos (como o leite e a manteiga) e as carnes são as principais fontes de exposição. A meia vida é de aproximadamente cinco anos.

*Endrina*

- Substância perigosa
- Resíduo perigoso
- Proibida em Portugal

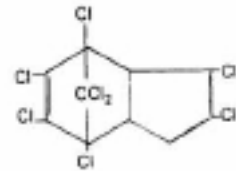
Trata-se de um insecticida foliar usado fundamentalmente em culturas de algodão e cereais, mas que também já foi aplicado no controlo de roedores. A endrina é rapidamente metabolizada pelos animais e não se acumula nas gorduras, ao contrário do que acontece com outros compostos de estrutura semelhante. Entra na atmosfera por volatilização e pode contaminar as águas superficiais por escorrência. O uso de endrina já foi banido ou severamente restringido em vários países. As suas características químicas (baixa solubilidade na água, elevada estabilidade no ambiente e semi-volatilidade) favorecem a deslocação a longas distâncias, tendo sido detectada na água do Ártico. É bioacumulável nos seres vivos. A meia vida no solo atinge os doze anos, dependendo, no entanto, das condições locais. A maior parte da população humana encontra-se exposta à endrina através da alimentação.



*Clordano*

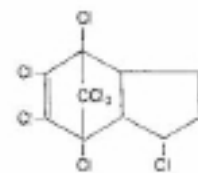
- Possivelmente carcinogéneo (IARC); carcinogéneo provável (US EPA)
- Substância perigosa
- Resíduo perigoso
- Proibido em Portugal

É um insecticida de contacto, de largo espectro, que tem sido usado na agricultura, nomeadamente nas culturas de hortaliças, milho, oleaginosas, batatas, cana do açúcar, beterraba, frutos, nozes, algodão e juta. Também é usado contra as formigas. É altamente insolúvel na água, embora se ligue rapidamente aos sedimentos aquáticos e bioconcentre nos tecidos gordos dos organismos. As suas propriedades químicas facilitam a deslocação a longas distâncias, tendo já sido encontrado no ar, água e organismos do Ártico. Aparentemente, a maior forma de exposição ao clordano é através do ar, embora também possa ocorrer através dos alimentos. A meia vida no solo é de aproximadamente um ano.

*Heptacloro*

- Possivelmente carcinogéneo (IARC)
- Substância perigosa
- Resíduo perigoso
- Proibido em Portugal

O heptacloro é um insecticida de contacto usado principalmente contra insectos do solo e formigas. Também já foi usado para combater pragas do algodão, gafanhotos e contra a malária. Liga-se rapidamente aos sedimentos aquáticos e bioconcentra-se na gordura dos organismos vivos. É rapidamente metabolizado pelos animais em epóxido de heptacloro, composto com propriedades semelhantes. O contacto ocupacional com heptacloro e endrina provocou um aumento significativo do cancro da bexiga. Também foi documentada mortalidade por doenças vasculares cerebrais. As características químicas do heptacloro favorecem a sua deslocação a longas distâncias. A meia vida no solo, em clima temperado, atinge os dois anos.



*DDT*

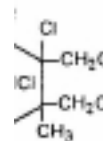
- Possivelmente carcinogénico (IARC); carcinogénico provável (US EPA)
- Substância perigosa
- Resíduo perigoso
- Proibido em Portugal

O DDT é provavelmente o químico mais conhecido do século XX. Quando se iniciou a sua produção foi encarado como uma substância miraculosa, tendo proporcionado o prémio Nobel ao seu inventor. Passaram-se décadas até que esta valorização fosse posta em causa. Hoje sabe-se que o DDT destrói o balanço de sódio e de potássio dentro dos neurónios, impedindo-os de conduzir os impulsos eléctricos normalmente. A sua estabilidade química permite-lhe uma vida longa em ambientes aquáticos e terrestres. Visto ser hidrofóbico e lipossolúvel, é rapidamente armazenado nos tecidos adiposos. A crescente preocupação com os impactos ambientais do DDT, especialmente nas aves selvagens, levou à imposição de severas restrições e à proibição de uso em variados países no início dos anos 70. No entanto, ainda hoje é usado no controlo de mosquitos em locais propícios à malária, tifo e outras doenças transmitidas através de mosquitos. Verificou-se, porém, que em muitas áreas onde o DDT foi utilizado os mosquitos se tornaram resistentes, limitando fortemente a sua eficácia. Em acréscimo, o agente da malária tornou-se resistente à maioria das drogas. Em Portugal existem relatos por verificar de vendas ilegais para os mais variados fins. O custo ainda é a principal razão que tem dificultado a substituição do DDT por alternativas menos prejudiciais. Da degradação do DDT resulta o DDD e DDE, que estão virtualmente presentes em todo o ambiente e são até mais persistentes do que o seu antecessor. Encontram-se resíduos destes compostos em alimentos de todo o mundo, sendo precisamente a alimentação a principal forma de exposição. A elevada persistência do DDT e dos compostos com ele relacionados explica como podem ser detectados no solo dez a quinze anos após a última aplicação.

*Toxafeno (ou confectloro)*

- Possivelmente carcinogénico (IARC); carcinogénico provável (US EPA)
- Substância perigosa
- Resíduo perigoso
- Proibido em Portugal

O toxafeno é um insecticida de contacto que foi usado, basicamente, na cultura do algodão, cereais, frutos (especialmente nozes) e hortaliças. Bioconcentra-se nos organismos aquáticos e desloca-se através da atmosfera. As propriedades químicas do toxafeno (baixa solubilidade na



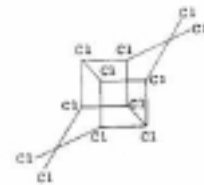
água, elevada estabilidade e semi-volatilidade) favorecem a sua deslocação a longas

distâncias, pelo que já foram detectados resíduos de toxafeno no ar do Ártico. O seu uso iniciou-se em 1949 e foi o insecticida mais usado nos EUA em 1975. Foi banido ou severamente restringido em vários países, tendo Portugal proibido a sua comercialização em 1988. Para muitos países em desenvolvimento, particularmente em África, a destruição de *stocks* de pesticidas obsoletos com toxafeno é uma prioridade visto que as condições de armazenamento são extremamente precárias. Este químico apresenta uma meia vida no solo desde os cem dias até aos doze anos, dependendo das condições edafo-climáticas.

### *Mirex*

- Possivelmente carcinogéneo (IARC)
- Proibido em Portugal

O mirex é um insecticida que nunca chegou a ser autorizado em Portugal, embora tenha conhecido grande uso nos EUA e na África e América meridionais. Foi utilizado como retardador do fogo em plásticos, borracha e componentes eléctricos. O mirex é hidrofóbico e muito resistente à decomposição (trata-se de uma substância xenobiótica). Considerado um dos pesticidas mais estáveis e persistentes, o mirex é facilmente transportado a grandes distâncias. Apresenta uma meia vida superior a dez anos. A principal forma de exposição é a alimentação.



## **Químicos de aplicação industrial**

### *Hexaclorobenzeno*

- Possivelmente carcinogéneo (IARC)
- Resíduo perigoso
- Proibido em Portugal

O hexaclorobenzeno (HCB) é um fungicida que apareceu em 1945 para o tratamento das sementes e especialmente para o controlo de um fungo parasita que ataca o trigo e torna os grãos pretos (morrão). O HCB também aparece como subproduto da indústria química. É uma impureza conhecida na formulação de vários pesticidas, insolúvel na água e solúvel nos lípidos dos organismos. É bastante volátil, muito persistente e bioacumulável nos tecidos adiposos dos organismos. Tal como outros organoclorados, as características químicas favorecem a deslocação a longas distâncias, tendo sido encontrado no ar, água e organismos do Ártico. No solo, a meia vida do HCB está estimada entre três e trinta anos, consoante a degradação for aeróbia ou anaeróbia, respectivamente.

*Bifenilos policlorados*

- Carcinogêneos prováveis (IARC)
- Substâncias perigosas
- Resíduos perigosos
- Proibidos em Portugal (embora ainda se encontrem em muitos equipamentos)

Os PCBs constituem uma família de produtos químicos sintéticos inodoros e incolores produzidos pela cloração de bifenilos, em que o resultado é uma mistura de congêneres diferentes purificada por neutralização e destilação. A produção industrial começou em 1929 e alcançou o pico nos anos 70. Os PCBs já não se fabricam na Europa nem nos EUA.

As misturas de PCBs produzidas industrialmente são líquidos em que a viscosidade, densidade e lipossolubilidade aumentam com a crescente substituição de cloro. O valor dos PCBs para as aplicações industriais está relacionado com a respectiva inércia química, resistência ao calor, baixa inflamabilidade, baixa pressão de vapor, alta constante dielétrica e baixa toxicidade aguda. Estas propriedades tornaram-nos particularmente adequados para aplicações como dielétricos nos transformadores e em grandes condensadores e como líquidos de inversão térmica e de enchimento dos instrumentos hidráulicos. São também largamente utilizados como lubrificantes para turbinas e bombas, na preparação de óleos de corte para o tratamento de metal, selagem, adesivos, pinturas e papel de cópia sem papel químico.

Devido à sua estabilidade química – considerada originalmente como uma característica útil – os PCBs são muito persistentes no ambiente e associam-se aos componentes orgânicos dos solos, aos sedimentos marinhos e aos tecidos biológicos, nos quais se podem acumular, penetrando depois ao longo da cadeia alimentar. As propriedades químicas dos PCBs (baixa solubilidade em água, alta estabilidade e semivolatilidade) favorecem o seu transporte atmosférico de longo alcance no meio ambiente: foram detectados nos tecidos adiposos de animais e de seres humanos do Ártico ao Antártico.

As preocupações sanitárias a propósito dos PCBs foram desencadeadas por um incidente ocorrido em 1968, em Yusho (Japão), quando 1850 pessoas ficaram doentes depois de terem comido óleo de arroz contaminado acidentalmente com PCBs. As primeiras preocupações ambientais vieram à superfície em finais dos anos 60 – cerca de 30 anos depois da introdução dos PCBs –, quando um cientista sueco descobriu que a fragilização da casca de ovo entre as aves marinhas, relacionada com a bioacumulação dos PCBs, diminuía a taxa de fecundidade. Também se estabeleceu uma relação entre a existência de níveis altos de PCBs no ambiente e a morte de animais selvagens no Mar do Norte.

A utilização dos PCBs em aplicações abertas tais como tintas de impressão e adesivos foi proibida na UE em 1979 e o seu uso como matéria-prima ou produto químico intermédio a partir de 1985. Desde então, a Directiva de 1976 foi substituída pela Directiva 96/59/CE, adoptada em Setembro de 1996, que cobre também a eliminação dos PCBs e dos PCTs, assim como o equipamento utilizado para esse efeito.

### Dioxinas e furanos

- 2,3,7,8-TCDD: carcinogéneo humano confirmado (IARC)<sup>1</sup>
- Substâncias perigosas
- Resíduos perigosos

Dioxinas (policlorodibenzo-*para*-dioxinas) e furanos (policlorodibenzofuranos) são os nomes pelos quais se conhecem dois grupos de substâncias com 75 e 135 congéneres, respectivamente, produzidas não-intencionalmente e correspondendo a sub-produtos (resíduos) da actividade industrial. Isto significa que a sua estrutura base é idêntica, diferindo apenas no grau de halogenação e da posição dos átomos de cloro (ver Figura 1). Normalmente os grupos são conhecidos colectivamente por dioxinas<sup>2</sup> (PCDD/Fs). De todos os congéneres existentes, o TCDD é o mais tóxico. Em determinadas substâncias, o cloro é substituído pelo bromo, dando origem a compostos bromados com um nível de toxicidade equivalente ao das dioxinas.

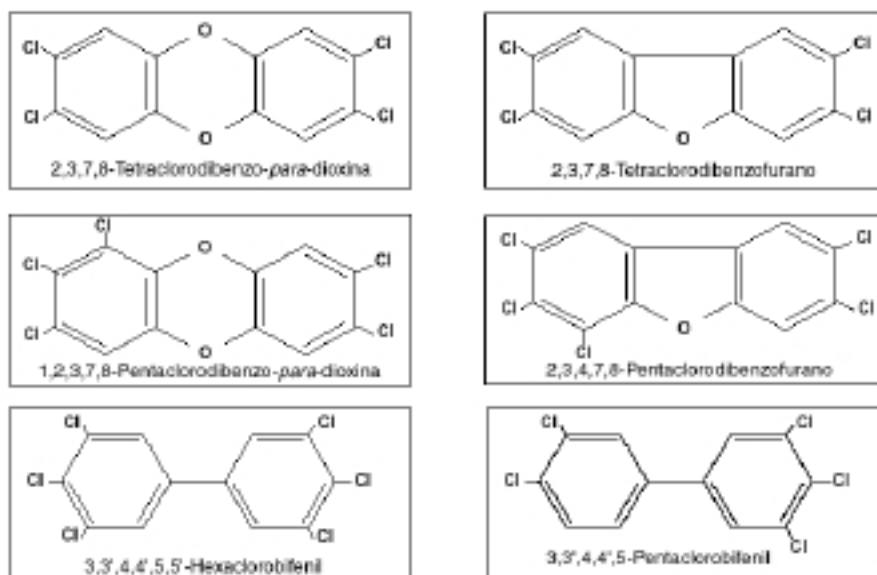


Figura 1 – Estrutura química da 2,3,7,8-TCDD e de compostos semelhantes.

<sup>1</sup> - Relativamente ao grupo das dioxinas e dos furanos em geral, a IARC considera ainda não existir informação suficiente para atribuir uma classificação.

<sup>2</sup> - O termo “dioxinas” deverá, assim, ser entendido no seu sentido mais lato, ou seja, aquele que engloba tanto as dioxinas propriamente ditas como os furanos.

Uma das primeiras provas da toxicidade das dioxinas reporta-se a Julho de 1976, quando uma explosão na fábrica de produtos químicos da Hoffman-LaRoche, em Seveso, Itália – na altura a produzir 2,4,5-triclorofenol – libertou uma nuvem de compostos tóxicos entre os quais se encontrava a TCDD. Este acidente ficou tristemente célebre e veio a desencadear a criação de legislação comunitária específica – a Directiva Seveso – que visa prevenir acidentes industriais graves envolvendo substâncias perigosas.

Informação detalhada sobre dioxinas, designadamente concentrações encontradas em alimentos, no ar e no solo, podem ser encontradas no capítulo 4.

#### *Fontes de dioxinas*

As diversas fontes de PCDD/Fs podem agrupar-se em cinco categorias principais, tal como descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Categorias de fontes emissoras de dioxinas e sua discriminação (não exaustiva)

<b>Categoria de fonte emissora</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Processos de combustão</b>	<b><i>Incineração de resíduos</i></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Incineração de RSUs</li> <li>• Incineração de resíduos perigosos</li> <li>• Caldeiras industriais</li> <li>• Crematórios</li> <li>• Queima de pneus</li> <li>• Produção de biogás</li> </ul>
	<b><i>Produção de energia</i></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustão de gasolina e gasóleo por automóveis</li> <li>• Combustão industrial e doméstica de madeira</li> <li>• Combustão industrial e doméstica de carvão</li> <li>• Combustão industrial e doméstica de petróleo</li> </ul>
	<b><i>Outras fontes de combustão a elevadas temperaturas</i></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cimenteiras</li> <li>• Refinarias de petróleo</li> <li>• Combustão de cigarros</li> </ul>
	<b><i>Combustão não controlada</i></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Queimas a céu aberto</li> <li>• Incêndios acidentais</li> <li>• Combustão não controlada de PCBs</li> </ul>
<b>Fundição e processamento de metais</b>	<b><i>Metalurgia de metais ferrosos</i></b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Siderurgias</li> <li>• Produção de coque</li> <li>• Caldeiras de arco eléctrico</li> <li>• Fundições de metais ferrosos</li> </ul>

	<p><b>Metalurgia de metais não-ferrosos</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção primária e secundária de alumínio</li> <li>• Produção primária e secundária de cobre</li> <li>• Produção primária de magnésio</li> <li>• Produção primária de níquel</li> <li>• Produção secundária de níquel</li> <li>• Caldeiras de arco eléctrico</li> </ul>
	<p><b>Outros</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de metais de cabos</li> </ul>
<b>Indústria química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção de pasta de papel e de papel</li> <li>• Produção de fenol pentaclorado</li> <li>• Produção de clorobenzeno</li> <li>• Produção de PCBs</li> <li>• Produção de pigmentos e de corantes à base de dioxazina</li> <li>• Produção de outros produtos químicos</li> <li>• Tratamento de águas residuais municipais</li> </ul>
<b>Processos biológicos e fotoquímicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compostagem industrial</li> <li>• Fotólise de fenóis altamente clorados</li> </ul>
<b>Reservatórios</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solos</li> <li>• Sedimentos</li> <li>• Seres vivos</li> <li>• Água</li> <li>• Certos materiais antropogénicos</li> </ul>

Do conhecimento obtido com as incineradoras de resíduos sólidos urbanos (RSUs) pode-se concluir que as dioxinas se formam durante a combustão conjunta de compostos clorados com um catalisador apropriado (cobre, de preferência) a temperaturas superiores a 300°C e na presença de excesso de oxigénio. A produção mais intensa de PCDD/Fs tem lugar na zona em que os gases de combustão arrefecem de cerca de 450 até aos 250°C. As fontes de cloro incluem resíduos de policloreto de vinilo (PVC), parafinas cloradas em óleos usados e cloro inorgânico.

Relativamente aos processos químicos industriais, destacam-se os da produção de compostos orgânicos clorados. Entre os factores que favorecem a formação de dioxinas encontram-se as elevadas temperaturas, o pH do meio alcalino, a presença de luz ultravioleta e a existência de radicais livres durante a reacção.

### 3.4. Métodos de dispersão

Os POPs podem ser encontrados nos seis continentes do mundo. Embora à temperatura ambiente se apresentem normalmente no estado sólido ou líquido, requerendo temperaturas de centenas de graus para atingir o ponto de ebulição, a temperaturas mais baixas passam, por evaporação, ao estado de vapor (visto que a maioria dos POPs é bastante volátil, este fenómeno ocorre em grande extensão). As características químicas de cada composto, tal como a volatilidade, polaridade ou solubilidade, explicam a tendência relativa para se alojarem nos lípidos, se dispersarem pelo ar ou se adsorverem a sedimentos. O equilíbrio



## Ciclos globais

Uma vez na atmosfera, uma molécula pode ser transportada milhares de quilómetros antes de regressar ao solo ou a outro meio. Os POPs mais voláteis podem permanecer dias ou mesmo semanas no ar podendo atingir uma concentração mais uniforme em todo o globo. Os poluentes persistentes menos voláteis, porém, evaporam-se normalmente nas regiões temperadas e tropicais, onde as temperaturas são superiores, e condensam nas mais frias, a latitudes elevadas, visto que a energia não é suficiente para provocar uma mudança de estado. Nestes casos, portanto, assiste-se à acumulação progressiva de poluentes perto dos pólos (Figura 3).



Figura 3 – Processos de migração de POPs.

Apesar deste efeito homogeneizador, a concentração de poluentes persistentes tende a ser superior perto dos locais onde são formados e libertados devido ao tempo que o equilíbrio demora a ser atingido. É o que acontece, designadamente, com as dioxinas.

Na água, a maior parte dos POPs é de tal forma insolúvel que estes se depositam à superfície de sedimentos ou mesmo de seres vivos, percorrendo curtas distâncias relativamente ao ponto de origem. A quantidade de poluentes armazenados desta forma é muito superior à que se encontra dissolvida, enquanto a quantidade existente no ar quase se pode considerar insignificante. A libertação de POPs directamente para a água constitui, normalmente, um problema de âmbito local ou regional, ainda que de grande preocupação.

Uma parte significativa dos poluentes persistentes – independentemente do meio para onde foram emitidos – acaba, assim, sedimentada em camadas mais ou menos estáveis. Se a sua libertação cessar, essas camadas acabarão por ser cobertas por matéria inerte ou sucessivamente menos poluída, até que os poluentes fiquem inacessíveis para a fauna bêntica e para outros organismos – e, desta forma, deixem de constituir uma ameaça, pelo menos directa. Antes que tal aconteça, no entanto, uma parte pode ser absorvida pela fauna ou dissolver-se na água, entrando e subindo na cadeia alimentar. Neste caso, os efeitos fazem sentir-se durante muitos anos após a cessação das emissões.

### **Ecossistemas aquáticos**

A fauna bêntica, porque filtra água e sedimentos continuamente, pode acumular grandes quantidades de POPs. O nível de biomagnificação atingido pelos organismos aquáticos, no entanto, é limitada. Tal deve-se à tendência permanente de se atingir um estado de equilíbrio entre os tecidos e o meio envolvente. Quando um peixe se alimenta de zooplâncton, por exemplo, está a aumentar a sua concentração de poluentes persistentes. O inverso ocorre logo que cessa, visto que a concentração dos contaminantes na água é inferior. Logo, o efeito de acumulação é permanentemente contrabalançado pela água. Peixes grandes, porém, que se alimentam em larga escala, podem ingerir mais poluentes do que alguma vez sejam capazes de expelir.

Relativamente às moléculas maiores, ou seja, àquelas com maior grau de halogenação, ocorre frequentemente o efeito oposto da biomagnificação: a sua concentração pode decrescer à medida que subimos na cadeia trófica. Pensa-se que tal decorre do tamanho que apresentam e que dificulta a sua passagem, não só através das células, mas também pelas paredes intestinais (uma barreira que é necessário transpor de cada vez que as moléculas passam para outro organismo).

Nos animais aquáticos, o principal factor que justifica as diferenças encontradas no nível de POPs armazenado é o seu conteúdo lipídico. Assim se justificam os valores mais elevados de DDT, PCBs e de outras substâncias lipossolúveis por grama de massa corporal no salmão, truta, arenque e pescada do que em percas ou lúcios habitantes das mesmas águas. Quando estas concentrações são expressas por grama de lípidos as diferenças encontradas tornam-se pouco significativas. O motivo que explica as diferenças de POPs entre espécies aplica-se, também, à distribuição dos contaminantes no corpo. No fígado do bacalhau, muito rico em gorduras, os níveis totais de DDT e PCBs podem ser cem vezes superiores aos da sua carne comestível, que é magra.

A concentração ainda pode variar de forma sazonal. Na Primavera, época de desova do arenque, as reservas lipídicas são mobilizadas e consumidas em grande escala. Assim, o teor de contaminantes atinge valores muito elevados na gordura restante, processo que parece ser demasiado rápido para que o efeito de equilíbrio com a água o contrarie.

### **Aves e mamíferos piscívoros**

Os principais problemas de contaminação, no entanto, são encontrados ao nível dos predadores dos peixes, no topo da cadeia alimentar, como as focas, lontras, martas, algumas aves de rapina e inúmeras aves aquáticas.

Ao contrário do que acontece com os peixes, as aves e os mamíferos respiram por pulmões, pelo que o seu contacto com a água é limitado – e, assim, o efeito de equilíbrio já descrito está totalmente ausente. A concentração de substâncias tóxicas nos tecidos é determinada pela relação entre a ingestão de alimentos e a capacidade de metabolizar e excretar os poluentes. No caso dos POPs este processo é muito lento pelo que, no decurso de uma vida, podem atingir-se no organismo níveis muito elevados. Da mesma forma, a biomagnificação é também mais pronunciada tendo como limite a concentração que organismos conseguem suportar. Em caso de fome, a mobilização das reservas lipídicas onde os contaminantes estão armazenados, para obtenção de energia, pode provocar a sua libertação para a corrente sanguínea, atingindo eventualmente órgãos vitais como o cérebro e, assim, conduzir à morte.

Certos poluentes evidenciam uma tendência oposta à da biomagnificação, como é o caso de alguns congéneres de PCBs semelhantes a dioxinas e cinco congéneres de dioxinas. Tal deve-se à maior capacidade que os mamíferos apresentam de degradar e excretar estas substâncias, e que pode variar de espécie para espécie.

Ocorrem diferenças significativas se compararmos mamíferos e aves. Por exemplo, apesar da águia-pesqueira e a foca partilharem a mesma dieta, a primeira pode conter teores de PCNs na gordura muscular mil vezes superiores aos da segunda. Claramente, a águia não possui as enzimas necessárias para a metabolização destes compostos.

### **Ecossistemas terrestres**

Nos ecossistemas aquáticos a tendência para uma concentração de equilíbrio prejudica os organismos da base da cadeia trófica (visto que o teor de POPs na água tende a ser superior ao dos tecidos) e beneficia os do topo, conforme foi referido. Em ecossistemas terrestres este efeito não existe. Assim, encontramos níveis muito reduzidos destes contaminantes nas plantas e nos herbívoros e, conseqüentemente, também nos seus predadores, como os lobos e as raposas. As concentrações verificadas em mamíferos aquáticos podem ser, em certos casos como o do DDT total e dos congéneres principais dos PCBs, milhares de vezes superiores.

### 3.5. Efeitos na saúde dos seres vivos

Os poluentes orgânicos persistentes podem afectar os seres vivos de múltiplas formas. É comum que os efeitos observados correspondam a perturbações secundárias, resultantes de uma consequência primária. Por sua vez, os efeitos secundários podem conduzir a novos problemas que, em casos extremos, se podem revelar fatais.

Compreender toda esta intrincada rede de causas e consequências é uma tarefa muito complicada ou mesmo impossível. Antes de mais porque substâncias pertencentes ao mesmo grupo – congéneres, por exemplo – se comportam frequentemente de formas distintas, com resultados diferentes. Além disso, existe uma enorme variedade de substâncias com efeitos adversos, os quais, para cada substância, podem ser os mais discrepantes. A variabilidade é ainda significativamente aumentada pelo facto de diferentes espécies, ainda que próximas, mostrarem sensibilidades aos poluentes por vezes contraditórias. Dificilmente os efeitos de um conjunto de poluentes se podem adicionar de uma forma simplista. Existem inúmeros exemplos de sinergismos e antagonismos inesperados, em que o poder das substâncias se reforça ou contraria, respectivamente.

#### Sistemas de desintoxicação

O sistema de desintoxicação humano baseia-se em muitos casos na oxidação das moléculas poluentes por um grupo de enzimas denominado *citocromos P450*. Desta forma os compostos tornam-se mais reactivos e polares, facilitando a sua metabolização e excreção, respectivamente. No entanto, este sistema está longe de ser perfeito. Por exemplo, ao serem induzidas por substâncias exógenas, as enzimas P450 podem transformar, para além dessas substâncias de que o corpo se quer libertar, outras que ocorrem naturalmente no organismo e são essenciais para o seu funcionamento. Outra das desvantagens do sistema decorre do facto de alguns derivados oxidados serem ainda mais tóxicos do que os seus precursores – uma situação, sem dúvida, caricata. Alguns destes metabolitos são genotóxicos: reagem com as cadeias de DNA, às quais se ligam, impedindo a sua transcrição. A célula possui mecanismos de reparação que podem, embora raramente, falhar. O resultado pode traduzir-se em moléculas de DNA com sequências nucleotídicas alteradas – ou seja, mutações – que, em certos casos, serão responsáveis pela carcinogénese. Os metabolitos de PAHs apresentam normalmente este tipo de efeitos.

#### Metabolitos hidroxilados

No caso das dioxinas e dos PCBs, depois de oxidados, sucede-se normalmente a sua hidroxilação. Formam-se, assim, metabolitos fenólicos, mais hidrófilos ainda, que são facilmente expulsos. Alguns metabolitos de PCBs, porém, ficam retidos no corpo e foram até encontrados em elevadas concentrações no sangue de ratos e de martas criados em laboratório. Descobriu-se que estas substâncias competiam com uma hormona tiróidea pela

ligação a uma proteína transportadora (devido à sua semelhança estrutural), o que resultou na deficiência da referida hormona. No caso dos humanos este efeito não é, provavelmente, tão grave.

### **Metabolitos metilsulfónicos**

Outra falha do sistema de desintoxicação consiste na transformação de certos poluentes persistentes em compostos que são pelo menos tão difíceis de excretar quanto os seus precursores. É o que acontece, por exemplo, com os metabolitos de certos congéneres de PCBs, em que a acção de um citocromo P450 resulta na adição de um grupo metilsulfónico. A molécula resultante é facilmente retida no corpo, em parte devido à sua razoável lipossolubilidade. O DDE também pode ser transformado num metabolito metilsulfónico com características semelhantes e com grande propensão para se concentrar nas glândulas supra-renais. Experiências com ratos mostraram que estes compostos são, por sua vez, transformados num metabolito que ataca as próprias proteínas celulares e que pode atingir níveis tóxicos. Sendo as glândulas supra-renais um dos órgãos do sistema endócrino, este efeito pode ter consequências altamente gravosas para o organismo. Nas focas do Báltico, estas glândulas apresentam um tamanho anormalmente grande.

### **Dioxinas**

As dioxinas, mesmo em pequenas doses e exposições curtas, podem ter efeitos letais – ou seja, apresentam elevada toxicidade aguda. A morte, porém, não ocorre imediatamente: verifica-se normalmente algumas semanas depois da exposição, mesmo quando a dose é bem superior à mínima considerada letal. Por outro lado, mesmo quando a dose é significativamente inferior à letal, ainda se fazem sentir alguns sintomas. Um dos principais e generalizado a todas as espécies estudadas é a redução do tamanho do timo, uma glândula que faz parte do sistema imunitário. As dioxinas provocam um desgaste deste órgão e fazem diminuir o número de linfócitos T no corpo, tornando o organismo mais susceptível à infecção e, conseqüentemente, ao cancro (visto que a capacidade de reconhecer e eliminar as células cancerosas fica diminuída). Se a exposição ocorrer durante a infância ou puberdade, a principal fase de desenvolvimento do timo e a altura em que este se encontra mais activo, os riscos são acrescidos. O mecanismo preciso que explica tais fenómenos não é, ainda, perfeitamente conhecido.

Um dos processos de acção mais bem conhecidos é ao nível da ligação ao receptor *Ah* (uma proteína citosólica), também conhecido como *receptor de dioxinas*. A ligação a estes receptores é um passo determinante para desencadear a toxicidade e os efeitos bioquímicos das dioxinas. Os receptores *Ah* parecem ter duas funções principais: mediação de efeitos tóxicos de compostos xenobióticos e regulação do desenvolvimento de órgãos.

Estas proteínas já foram detectadas em várias espécies e tecidos, incluindo pulmões, fígado, timo e glândulas supra-renais.

As dioxinas alteram ainda vários processos de diferenciação celular, incluindo o das células T. Os tecidos epiteliais (tanto os da pele como os que revestem os diversos órgãos) são particularmente sensíveis a este respeito. O cloracne é uma doença sintomática da exposição às dioxinas e que resulta na diferenciação anormal das células da epiderme. As glândulas sebáceas passam a produzir queratina em vez de sebo, conduzindo à formação de quistos em redor dos folículos capilares e ao espessamento e endurecimento da epiderme. Durante a gravidez, a alteração dos processos de diferenciação celular pode provocar deficiências do feto ou mesmo conduzir à sua morte. É de salientar que os efeitos observados dependem da espécie em questão.

Embora as dioxinas pareçam ser incapazes de desencadear os mecanismos que conduzem ao cancro, são extremamente efectivas na promoção do seu desenvolvimento – sobretudo as mais tóxicas, como a 2,3,7,8-TCDD. Este processo pode demorar anos e requer uma exposição continuada. Aparentemente, se a exposição cessar, o crescimento tumoral pode parar e, até certo ponto, ser revertido. No entanto, considerando a persistência das dioxinas, o hiato necessário para que tal ocorra pode ser prolongado. Assim, se o desenvolvimento continuar, o tumor passa à fase de progressão, acompanhado da formação de metástases e multiplicação celular descontrolada. Nesta fase, a presença ou não de dioxinas já é indiferente. Pensa-se que a indução carcinogénica esteja relacionada com o bloqueio intercelular da transferência de substâncias – um fenómeno indispensável à manutenção da homeostasia e, portanto, da saúde da célula. Outros compostos como o DDT e os PCBs estruturalmente afastados das dioxinas também podem causar efeitos semelhantes, ainda que por mecanismos diferentes.

Também o metabolismo da vitamina A (retinol) é alterado pelas dioxinas. Esta substância – que o corpo não é capaz de sintetizar – é essencial para o bom funcionamento do sistema imunitário e para o desenvolvimento fetal ou, como é actualmente sugerido, está de alguma forma relacionada com praticamente todos os processos vitais. Depois de esterificado, o excesso de vitamina A é armazenado no fígado que assim consegue manter o nível da vitamina no sangue quase constante. As dioxinas, todavia, inibem a acção da enzima que cataliza a esterificação e, por conseguinte, também a armazenagem da vitamina. O resultado global é a desregulação do seu metabolismo (os níveis descem no fígado mas sobem no sangue). Eventuais consequências incluem desordens fetais e de crescimento, esterilidade e aumento da produção de queratina e do risco de cancro. Os metabolitos hidroxilados dos PCBs interferem com a proteína transportadora da vitamina fazendo descer os níveis sanguíneos desta, ao contrário do que acontece com as dioxinas.

### **Hormonas sexuais**

Para além de poderem alterar a produção ou o transporte hormonal, vários POPs actuam ainda como mimetistas, ou seja, activando os receptores específicos à semelhança das próprias hormonas. Apesar do corpo humano estar preparado para manter o equilíbrio endócrino – razão pela qual é, em princípio, capaz de suportar a ingestão de uma dose limitada de compostos com actividade hormonal – pode não conseguir tal feito quando exposto a certos poluentes. Entre eles incluem-se os alquilfenóis, alguns ftalatos, o DDT, DDE, clordano, vários congéneres e metabolitos hidroxilados de bifenilos polibromados (PBBs) e de PCBs, e, possivelmente, também o tetrabromobifenol-A e os PAHs, cuja estrutura é semelhante à dos estrógenos. O lindano e os compostos tipo dioxina, por outro lado, parecem apresentar um efeito anti-estrógeno (ou seja, bloqueando os receptores desta hormona). Entre os compostos com efeitos andrógenos inclui-se o tributil estanho (TBT). Em fêmeas de gastrópodes o TBT impede a eliminação da testosterona e inibe a conversão desta em estrógenos, pelo que os níveis da hormona masculina atingem valores anormalmente elevados.

O impacto do DDT e dos seus metabolitos na capacidade reprodutiva das aves também pode ter um fundo hormonal. Em investigações com embriões macho expostos ao DDT observou-se frequentemente o desenvolvimento de glândulas sexuais intermédias entre os testículos e os ovários. Já em 1960 se tinha verificado, principalmente nas aves de rapina, que níveis elevados daquele pesticida eram acompanhados de um adelgaçamento da casca dos ovos devido à falta de cálcio, de tal forma que estes se partem durante a incubação, impedindo a procriação. Pensa-se que tal esteja relacionado com o mau funcionamento da glândula secretora de cálcio devido aos efeitos hormonais do DDE.

O feto é especialmente sensível aos distúrbios endócrinos visto que, durante esta fase da vida, se podem induzir malformações e alterações ao seu desenvolvimento com consequências para toda a vida – nomeadamente ao nível dos órgãos sexuais, fertilidade, razão entre machos e fêmeas (nos peixes e nos répteis), etc.

### **Sistema nervoso**

De todos os efeitos que podem advir da exposição aos poluentes persistentes, os neurológicos serão, porventura, os mais sérios. Visto que a capacidade de regeneração ou reparação do sistema nervoso é muito limitada, qualquer deficiência ou desordem pode ter consequências perenes. Não é de todo surpreendente que os POPs apresentem este tipo de efeitos. De facto, a toxicidade aguda (e portanto a eficácia no terreno) de muitos pesticidas persistentes decorre precisamente da sua actividade neurológica. O DDT, por exemplo, actua ao nível das membranas dos neurónios de forma a tornar os impulsos nervosos mais intensos e duradouros do que o normal. Por esta razão, os sintomas de intoxicação são caracterizados por tremores, convulsões, falta de coordenação e de

equilíbrio, excitação e sobre-sensibilidade a diversos estímulos – que, no entanto, desaparecem nos sobreviventes após a degradação ou eliminação do poluente. Uma exposição semelhante durante o período de maior desenvolvimento cerebral (fundamentalmente no final do crescimento do feto, prolongando-se por alguns meses depois do nascimento), pelo contrário, poderá ter efeitos para toda a vida, entre os quais capacidade intelectual diminuída, deficiências motoras e de memória. A fase inicial da vida é, portanto, aquela que deve merecer maiores cuidados no que respeita à exposição aos POPs.

## 4. Dados sobre a emissão e exposição a POPs

### 4.1. Introdução

Pretende-se com este capítulo reunir, de uma forma simples e fácil de consultar, informação variada relativamente à emissão e exposição aos POPs. Enquanto que para a maior parte dos países europeus existem já vários estudos, nomeadamente ao nível das concentrações ambientais e em alimentos, em Portugal esta investigação ainda se encontra numa fase incipiente. Mas, mesmo ao nível da UE, os dados que se conhecem são quase exclusivamente sobre dioxinas. Este é, sem dúvida, o mais perigoso grupo de POPs, mas isso não justifica o quase completo desconhecimento do que se passa com os outros – nomeadamente com os PCBs, alguns dos quais possuem estruturas e propriedades bem semelhantes às das dioxinas.

Dadas as dificuldades de realizar uma aturada pesquisa bibliográfica, optou-se por recolher os dados de estudos onde esse trabalho já fora desenvolvido, e de forma altamente competente. Muitos deles foram patrocinados pela UE com o objectivo de criar bases científicas sólidas que possam servir de suporte a decisões políticas relativas à gestão dos poluentes persistentes.

A apresentação dos dados será feita da seguinte forma:

- **Contaminação de seres humanos com dioxinas:** concentração no leite materno e no sangue e estimativa de ingestão através do leite materno;
- **Exposição a dioxinas via alimentação:** concentração em alimentos e estimativa da ingestão média via alimentação;
- **Exposição a dioxinas via inalação:** concentração atmosférica, estimativa da incorporação através dos pulmões, emissões de diversos equipamentos e estimativas globais de emissões atmosféricas;
- **Exposição a dioxinas através do solo, água e de outras fontes:** concentração no solo, sedimentos, água e em variados materiais, estimativa da exposição através da ingestão de solo e estimativa de emissões para o solo e para a água.

### 4.2. Contaminação de seres humanos com dioxinas

A contaminação do meio ambiente com dioxinas acarreta, inevitavelmente, também a do ser humano. A questão que se põe é se essa contaminação é “aceitável” ou se, pelo contrário, é de tal ordem que compromete a saúde das pessoas e a sustentabilidade dos ecossistemas.

### Ingestão de dioxinas e dose diária tolerável

Em 1990, um grupo de trabalho da Organização Mundial de Saúde (WHO) concluiu que 90% da dose diária de dioxinas resulta da ingestão de alimentos. Concretamente, através de alimentos de origem animal, são ingeridos em média cerca de 2 pg I-TEQ/(kg pc.dia) [13]. Todos os outros alimentos, especialmente os “magros”, são de menor importância. Tratando-se o Homem de uma espécie omnívora, a alimentação praticada é decisiva para a dose a que cada indivíduo está exposto. Uma dieta à base de peixe, como aquela que é ingerida pelas comunidades piscatórias, resultará numa quantidade armazenada de dioxinas e de outros POPs superior ao “normal”. Relativamente aos bebés em amamentação, a exposição ocorre principalmente – e com destaque – através do leite materno. Este alimento, embora altamente nutritivo, contém elevadas concentrações de dioxinas visto que é secretado por uma mulher que as acumulou durante um longo período de tempo. Por quilograma de peso, as crianças estão sujeitas (sobretudo quando primogénitas), durante esta fase sensível e decisiva da vida, a maiores quantidades de POPs do que os adultos, o que representa um risco acrescido para esta faixa etária [13].

Entre 1985 e 1998 foram realizadas pelo menos cinco grandes avaliações de risco das dioxinas (Tabela 4). Em cada uma delas determinou-se, ainda que usando métodos diversos, uma dose diária tolerável (TDI) – um limite máximo cujos efeitos na saúde se consideram aceitáveis, ainda que tal seja altamente controverso. A recomendação actual da WHO, comumente referenciada, é de 1 a 4 pg WHO-TEQ/(kg pc.dia) e já engloba o efeito dos PCBs semelhantes a dioxinas (cf. o capítulo 3.2, “Toxicidade equivalente”), sendo que o “desejável” seria o limite inferior do intervalo.

Tabela 4 – Análises de risco efectuadas às dioxinas e doses diárias toleráveis recomendadas [3]

Instituição	Ano	TDI	Unidades
US EPA	1985	0,006	pg TCDD/(kg pc.dia)
Conselho de Ministros Nórdico	1988	5	pg N-TEQ/(kg pc.dia)
WHO	1990	10	pg I-TEQ(kg pc.dia)
Conselho de Saúde da Holanda	1996	1	pg I-TEQ(kg pc.dia)
WHO	1998	1 – 4	pg WHO-TEQ/(kg pc.dia)

Estatísticas alimentares em países industrializados indicam que a dose diária de PCDD/Fs a que um adulto de 60 kg está exposto é da ordem dos 50-200 pg I-TEQ/(pessoa.dia), ou 1-3 pg I-TEQ/(kg pc.dia) [13]. Se os PCBs semelhantes a dioxinas também forem incluídos, no entanto, a dose diária real poderá duplicar ou mesmo triplicar.

Aparentemente, nos países desenvolvidos já se atingiu o limiar em que se observam efeitos adversos na população em geral [3]. Assim, devem ser feitos todos os esforços no sentido de se reduzirem os níveis ambientais para o limite inferior da TDI – ou seja, 1 pg WHO-TEQ/(kg pc.dia).

### Níveis de dioxinas no leite materno e no sangue

Comparados com os adultos, os bebés em amamentação estão expostos a doses de dioxinas 10 a 100 vezes superiores. Os últimos estudos da WHO revelaram que a concentração de PCDD/Fs no leite materno, nos países industrializados, é de 10-35 pg I-TEQ/(g de gordura), tal como se pode observar na Tabela 5. É notória, porém, uma redução de 35% entre 1988 e 1993, segundo a mesma fonte [3]. Em Portugal, os dados da central de incineração *Valorsul* (na região de Lisboa) apontam para uma gama de concentrações de 4,8-19,9 pg WHO-TEQ/(g de gordura), com uma média de 10,8 pg WHO-TEQ/(g de gordura) (n=52) [33].

Considerando um consumo médio de leite materno de 800 ml/dia por uma criança de 4 kg e que o leite contém cerca de 3% de gordura, os dados da Tabela 5 sugerem que a ingestão de dioxinas se situa entre os 106 pg I-TEQ/(kg pc.dia) em zonas rurais e os 144 pg I-TEQ/(kg pc.dia) em zonas industriais. No Reino Unido, estimativas semelhantes apontam para valores de 110 pg I-TEQ/(kg pc.dia) para um bebé de dois meses e de 26 pg I-TEQ/(kg pc.dia) para um de dez meses. Estes valores devem representar os piores cenários, visto que as amostras de leite foram recolhidas no início do período de amamentação, quando a concentração de PCDD/Fs é maior. Em média, esta decresce ao ritmo de 12% por mês. A contaminação torna-se progressivamente menor, ainda, por cada filho, pois através da amamentação a mãe liberta-se de uma grande quantidade de dioxinas. Recorde-se que a recomendação da WHO é de que a dose máxima diária não deveria ultrapassar 1 pg WHO-TEQ(kg.pc.dia).

Tabela 5 – Concentrações mínimas, médias e máximas verificadas no leite materno [3]

Ambiente	Concentração média (pg I-TEQ/g de gordura)						1988 – 1993 Variação (%)
	1988			1993			
	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo	
Rural	18,6 (Áustria)	28,2	37,4 (Holanda)	10,9 (Áustria)	17,7	25,5 (Espanha)	- 37
Urbano	17,1 (Áustria)	29,5	39,6 (Holanda)	10,7 (Áustria)	19,2	26,6 (Bélgica)	- 35
Industrial	31,6 (Alemanha)	35,9	40,2 (Bélgica)	20,9 (Alemanha)	24,0	27,1 (Bélgica)	- 33

Análises realizadas na Alemanha revelaram que a concentração de PCDD/Fs no sangue de homens adultos decresceu cerca de 64% entre 1988 e 1996, ano em a concentração média se cifrou em 16,5 pg I-TEQ/g de gordura. No entanto, o incremento anual da concentração de PCDD/Fs no corpo foi estimado em cerca de 0,3 pg I-TEQ/g de gordura devido à

ingestão contínua de alimentos contaminados e à exposição a outras fontes, ainda que de menor importância [3]. Em Portugal (região de Lisboa) observou-se uma concentração média de 15,3 pg WHO-TEQ/(g de gordura) num intervalo de 6,3-26,2 pg WHO-TEQ/(g de gordura), através da biomonitorização da Valorsul (n=33).

### 4.3. Exposição a dioxinas via alimentação

A alimentação assume um papel primordial na exposição às dioxinas. Calcula-se que 95 a 98% da dose diária provenha desta fonte, especialmente dos géneros ricos em lípidos como as carnes gordas, peixe, ovos e laticínios [3].

#### Concentração em alimentos na Europa

Na Figura 4 apresentam-se dados sobre a concentração de dioxinas em diversos alimentos obtidos em diferentes países europeus (nenhuma das análises é relativa a Portugal). Em geral, observam-se concentrações mais elevadas para alimentos de origem animal relativamente aos de origem vegetal, apesar de em alimentos como o pão e cereais também se encontrarem níveis consideráveis de contaminação (de notar que os dados apresentados sobre este grupo apresentam uma incerteza considerável) [13].

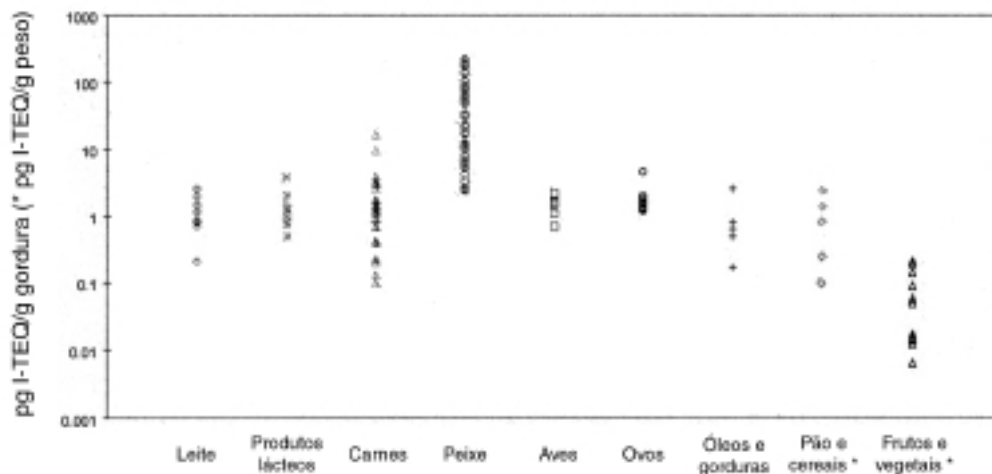


Figura 4 – Concentração de PCDD/Fs em vários alimentos (adaptado de [13]). Nota: a escala é logarítmica.

### Concentração em alimentos na região do Porto<sup>1</sup>

O Plano de Monitorização Ambiental da central de incineração de RSUs *Lipor II* previa a obtenção de dados ambientais de anteriores e posteriores à sua entrada em funcionamento com o intuito de se avaliar o impacto do equipamento. Dos vários parâmetros monitorizados também foram contempladas as PCDD/Fs<sup>2</sup>. A central entrou em fase de testes em 1 de Agosto de 1999 e atingiu a capacidade normal de incineração em Janeiro de 2000.

A caracterização da situação de referência decorreu, regra geral, entre Abril de 1998 e Julho de 1999; a da fase de testes entre Agosto de 1999 e Fevereiro de 2000; e a da fase de operação entre Março e Setembro de 2000 (Tabela 6).

Tabela 6 – Concentração de PCDD/Fs em alimentos durante a situação de referência e fases de testes e operação da Lipor II [18], [19], [23] e [24]

Alimento	Situação de referência		Fase de testes	Fase de operação		Unidades
	Típica	Máxima		Típica	Máxima	
Grão de azevém	0,2 – 1,3			0,4 – 0,5		pg I-TEQ/g matéria seca
Couve-portuguesa	0,2 – 0,7		0,1 – 0,5	0,1 – 0,8	1,7	pg I-TEQ/g matéria seca
Ovos de galinha	2 – 8	8 – 15	2 – 9	5 – 11	13	pg I-TEQ/g de gordura
Leite de vaca	0,5 – 4	7	1 – 4	1 – 4		pg I-TEQ/g de gordura

Tabela 7 – Número de amostras medido em cada uma das fases da Lipor II [18], [19], [23] e [24]

Alimento	Número de amostras medido		
	Situação de referência	Fase de testes	Fase de operação
Grão de azevém	9	0	5
Couve-portuguesa	8	4	8
Ovos de galinha	10	8	10
Leite de vaca	9	8	10

A contaminação detectada encontra-se dentro da gama de valores observada em diversos países europeus (cf. Figura 4), ainda que isso não implique a inocuidade dos alimentos em causa. No caso do leite e dos ovos, os níveis encontrados ultrapassam em vários casos os permitidos pela legislação alemã [24].

É importante notar que a concentração média de dioxinas no ar – que condiciona a contaminação da cadeia alimentar – apresenta uma variação sazonal, sendo bastante maior no Inverno do que no Verão (ver capítulo 4.4, “Comparação dos níveis de Porto e Lisboa”),

<sup>1</sup> - Não foi possível obter os dados recolhidos pela ValorSul para a região de Lisboa.

<sup>2</sup> - Ultrapassa o âmbito deste relatório uma análise crítica à forma como foi conduzido o Plano de Monitorização. Interessa para o caso, apenas, apresentar os dados disponíveis, referindo as fragilidades existentes na sua obtenção.

pelo que não é possível estabelecer uma relação causa-efeito imediata entre o funcionamento da incineradora e alterações das concentrações de PCDD/Fs (nomeadamente a sua aparente redução entre a situação de referência e as fases de testes e exploração).

### Resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal em Portugal

Entre 1995 e 1999 a Direcção Geral de Protecção de Culturas promoveu diversas análises para detecção de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal (frutos, hortícolas, cereais, etc.). Os resultados encontram-se sumariados na Tabela 8.

Tabela 8 – Análises realizadas em produtos de origem vegetal [11] e [12]

Pesticida	Nº de amostras analisadas		Nº de ocorrências		Limite de detecção analítica (mg)
	1995-1997	1999	1995-1997	1999	
Aldrina/dieldrina	1035	418	0	0	0,01
Clordano	1035	332	0	0	0,02
DDT	1035	418	0	0	0,05
Endrina	1035	418	0	0	0,01
Heptacloro	1035	418	0	0	0,02
Hexaclorobenzeno	1035	418	0	0	0,01

Como pode ser observado, não foram detectados quaisquer resíduos dos pesticidas mencionados, provavelmente porque o seu uso já foi proibido em Portugal desde 1988 através do Decreto-Lei nº 347/88, de 30 de Setembro, e da Portaria n.º 660/88, de 30 de Setembro. O limite máximo de resíduos permitido para os oito pesticidas da Convenção de Estocolmo é de 0,05 mg/kg.

### Exposição dietética total

Não existindo dados para Portugal, resta apresentar neste relatório as estimativas de exposição total via alimentação calculadas para outros países (Tabela 9 e Figura 5).

Tabela 9 – Estimativas de exposição dietética total a dioxinas na UE [13]

País	Alemanha	Dinamarca	Espanha	Finlândia	Holanda	Suécia	Reino Unido
	Ano da estimativa 1995	1995	1996	1991	1991	1990	1992
Exposição média diária (pg I-TEQ/dia)	69,6	171	210	95	65	126,5	69
Exposição média diária (pg I-TEQ/(kg pc.dia))	0,99	2,44	3,0	1,36	0,93	1,81	0,99

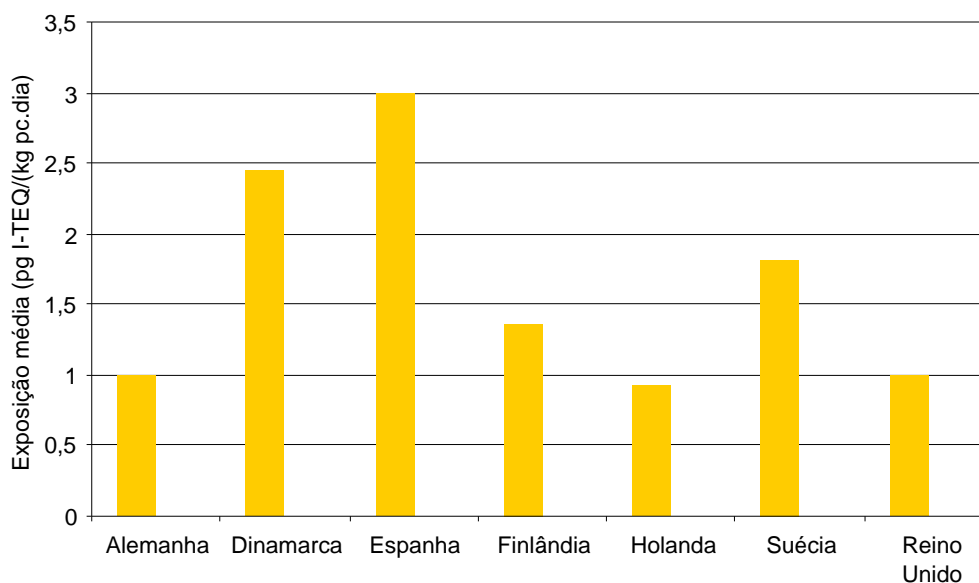


Figura 5 – Estimativas médias de exposição dietética da população para alguns países europeus.

O caso mais comparável com o português é, provavelmente, o espanhol, e é aquele em que a exposição a dioxinas é maior (ainda que tal se possa dever ao método usado para o cálculo da estimativa espanhola, que incluiu o consumo de cereais, ao contrário do que aconteceu com os outros países). Encontra-se perto do limite superior da gama de valores recomendada pela WHO de 1-4 pg WHO-TEQ/(kg pc.dia). Convém referir, no entanto, que estes valores não incluem a contribuição de PCBs (cf. o capítulo 3.2, “Toxicidade equivalente”) e que a WHO considera o limite de 1 pg como o mais desejável.

A exposição diária total de crianças e adolescentes a dioxinas aumenta com a idade a partir do fim da amamentação. Na Holanda, verificou-se que passa de 36,4 pg I-TEQ/dia numa criança com um ano, para 70,4 pg I-TEQ/dia aos 20 anos. Durante a fase adulta o valor mantém-se praticamente constante. Em Espanha, passa-se de 179 pg I-TEQ/dia aos 3-6 anos, para 184-214 pg I-TEQ/dia aos 16-20 anos. Porém, em termos de ingestão por peso corporal, ocorre o inverso. Estimativas para o Reino Unido indicam que a exposição desce de 2,4-3,7 pg I-TEQ/(kg pc.dia) aos 1,5-2,5 anos para 1,1-1,8 pg I-TEQ/(kg pc.dia) aos 5-16 anos, e mais ainda para os adultos, estabilizando no valor 1,0-1,5 pg I-TEQ/(kg pc.dia) [13]. Também se tem verificado uma diminuição da exposição ao longo do tempo: de 127 pg I-TEQ/dia em 1989 para 70 pg I-TEQ/dia em 1995 (Alemanha); de 240 pg I-TEQ/dia em 1982 para 125 I-TEQ/dia em 1988 e 69 pg I-TEQ/dia em 1992 (Reino Unido).

Dados alemães baseados numa dieta típica (ver Tabela 10, Tabela 11 e Figura 6) permitiram estimar a contribuição das principais categorias de alimentos para a ingestão de PCDD/Fs. Verifica-se uma redução significativa da contaminação do leite, carne e peixe,

enquanto que os níveis de dioxinas nos ovos, fruta, vegetais e outros se mantêm aproximadamente inalterados. A influência do leite continua a ser preponderante, tendo a do peixe e carne diminuído e a dos ovos, vegetais e outros aumentado.

Tabela 10 – Estimativa de ingestão diária de dioxinas na Alemanha [13]

Alimento	Ingestão diária de PCDD/Fs (pg I-TEQ/dia)		Ingestão diária de PCDD/Fs (%)	
	1986-1991	1992-1996	1986-1991	1992-1996
Leite	41,7	19,3	33	31
Carne	33,1	13,8	26	23
Ovos	5,9	5,1	5	8
Peixe	33,9	10,4	27	17
Fruta	2,0	2,0	2	3
Vegetais	3,7	3,7	3	6
Outros (óleo vegetal, pão, cereais)	7,0	7,0	5	11
<b>Ingestão total</b>	<b>127,3</b>	<b>61,3</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Ingestão por kg de pc</b>	<b>1,82</b>	<b>0,88</b>		

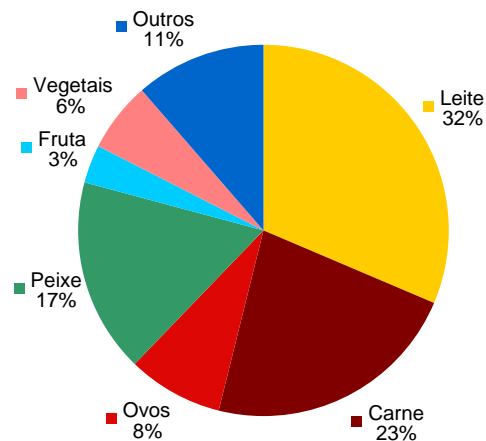


Figura 6 – Contribuição dos diversos géneros alimentícios para a ingestão diária de dioxinas na Alemanha.

Tabela 11 – Dieta típica considerada [13]

Alimentos
28 g de gordura láctica
33 g de gordura de carne
4 g de gordura de ovo
1 g de gordura de peixe
28 g de óleo vegetal
6 g de óleo de cereais
250 g de vegetais
130 g de fruta

### Contribuição dos PCBs para a toxicidade equivalente

A partir dos dados recolhidos em três países, expressos em [13], concluiu-se que a contribuição dos PCBs para a toxicidade equivalente total via alimentação é de cerca de 50%, em média (ver em 3.2, "Toxicidade equivalente"). As percentagens obtidas em cada país encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 – Contribuição dos PCBs para a toxicidade equivalente em vários países [13]

País		Contribuição para a TEQ total (%)	
		PCDD/Fs	PCBs
Reino Unido	Exposição dietética total média	63	37
Holanda	Mediana da exposição dietética total	48	52
Suécia	Exposição dietética total média	43-51	49-57

Decorre, assim, que os valores apresentados na Tabela 9 e na Tabela 10 correspondem apenas a cerca de metade da exposição a que os indivíduos estão, efectivamente, sujeitos. Corrigindo os dados da Figura 4 com esta informação e considerando que o contributo dos PCBs é de 50%, obtém-se para o caso da Espanha um nível de contaminação que excede o recomendado pela WHO (o limite superior é de 4 pg WHO-TEQ/(kg.pc.dia)).

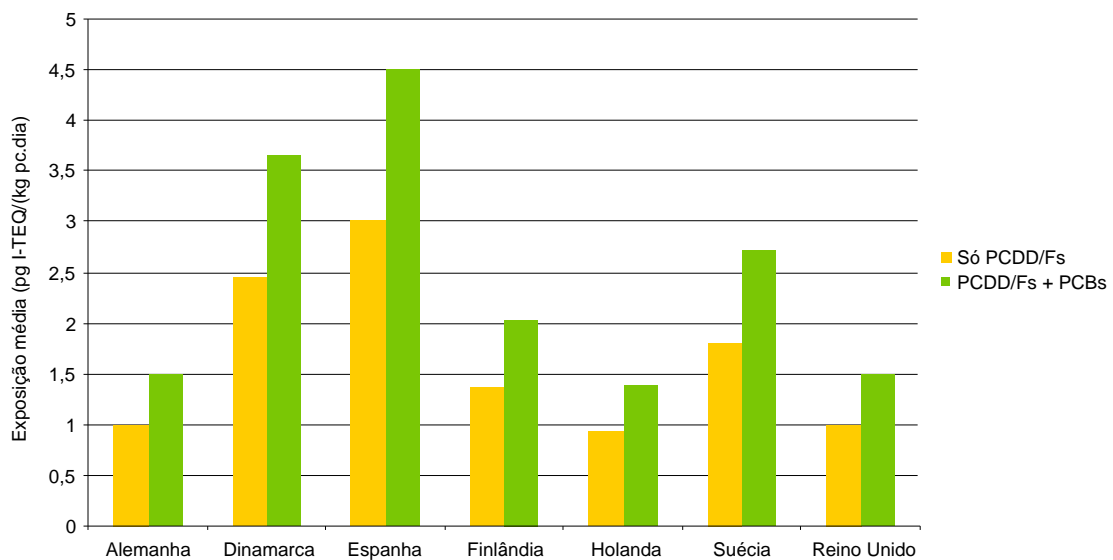


Figura 7 – Estimativas médias de exposição dietética da população para alguns países europeus considerando a contribuição dos PCBs.

#### 4.4. Exposição a dioxinas via inalação

Ainda que a incorporação de dioxinas através da inalação de ar seja uma via de menor importância, quase desprezável relativamente à alimentação, ela é a principal fonte de contaminação do meio ambiente e, conseqüentemente, dos produtos agrícolas e de toda a cadeia alimentar.

##### Nível atmosférico comunitário

Em 1999 a UE encomendou um estudo para compilar os dados existentes de exposição a dioxinas, tendo-se recolhido e comparado uma grande variedade de fontes de informação. Concluiu-se que o nível de base de dioxinas no ar no espaço comunitário cobre uma larga gama de valores, alguns inferiores a 1 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, mas atingindo em alguns casos os 600 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>. As concentrações são maiores em zonas urbanas (< 1-200 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>) do que em zonas rurais (< 1-125 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>). Em locais contaminados, os níveis observados situaram-se entre os 6140 e os 14 800 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> [3].

##### Exposição total via inalação

A Agência de Protecção Ambiental Dinamarquesa estimou a exposição diária via inalação em 0,2-8 pg I-TEQ/dia, assumindo uma concentração típica ambiental de 10-400 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> e a respiração de 20 m<sup>3</sup>/dia. Pode considerar-se a absorção nos pulmões como 75% do total referido, o que resulta numa incorporação de 0,15-6 pg I-TEQ/dia, ou 0,02-0,09 pg I-TEQ/(kg pc.dia) para uma pessoa de 70 kg [3].

##### Nível atmosférico de base na região do Porto (monitorização da Lipor II), na região de Lisboa (monitorização da Valorsul), em Coimbra e Leiria

Apresentam-se seguidamente dados de qualidade do ar para a região do Porto, de Lisboa, e para Coimbra e Leiria, de acordo com o esquema de amostragens da Tabela 13.

Tabela 13 – Amostragens realizadas em vários pontos do país. A situação de referência refere-se ao período antes da entrada em funcionamento da central de incineração [8], [9], [15] e [21]

Localidade	Locais de amostragem	Número de amostras		Total
		Só situação de referência	Considerando todas as amostras	
Lisboa			(Fev. 1999 – Fev. 2001)	17
	Póvoa de Santa Iria		3	
	Bobadela		9	
	S. João da Talha		5	

		(Junho 1998 – Julho 1999)	(Junho 1998 – Dez. 2000)	
		Porto	8	
Crestins	9	9		
Leça do Balio	-	10		
Agrela	5	-		
Vila Nova da Telha	5	11		
Coimbra e Leiria	(vários)	7		7

### Níveis atmosféricos na região do Porto

O Plano de Monitorização Ambiental da central de incineração de RSUs *Lipor II* permitiu a determinação dos níveis atmosféricos de dioxinas durante a situação de referência (antes da entrada em funcionamento da central, entre Junho de 1998 e Julho de 1999) e nas fases de testes (entre Agosto de 1999 e Fevereiro de 2000) e operação (entre Março e Setembro de 2000), tal como se pode observar na Figura 8, Figura 9 e Figura 10. Em geral, as concentrações situaram-se entre os 20 e os 540 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, com uma média de 183 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> [9].

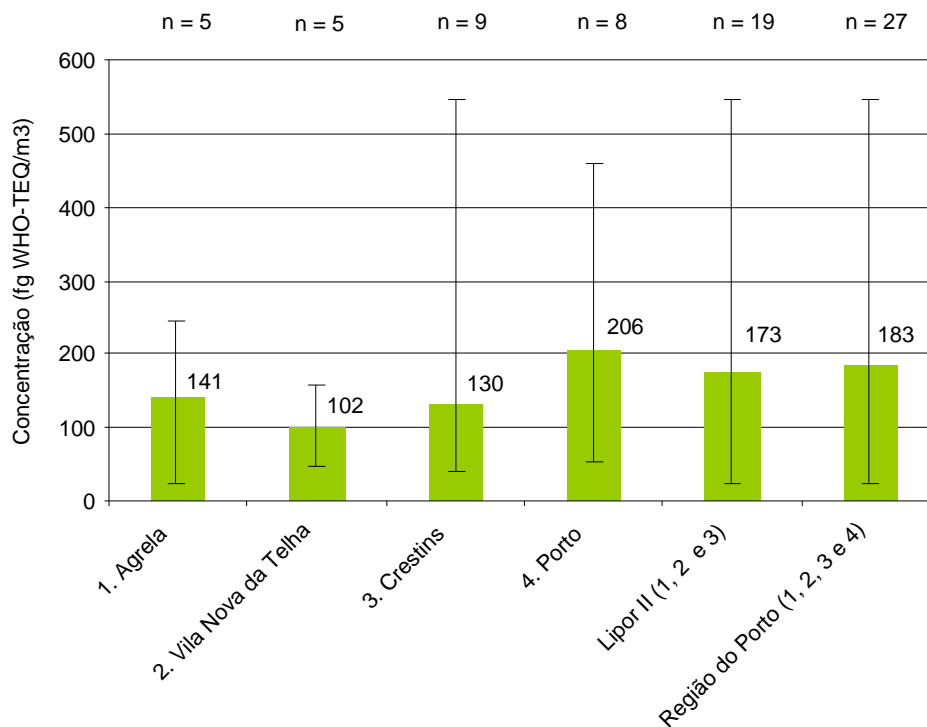


Figura 8 – Concentração de referência de PCDD/Fs na região do Porto (entre Junho 1998 e Julho 1999). As barras representam os valores médios (indicados, igualmente, ao lado de cada uma), enquanto as linhas verticais representam as concentrações mínimas e máximas observadas. No topo do gráfico refere-se o número de análises efectuadas em cada local [8], [15] e [21].

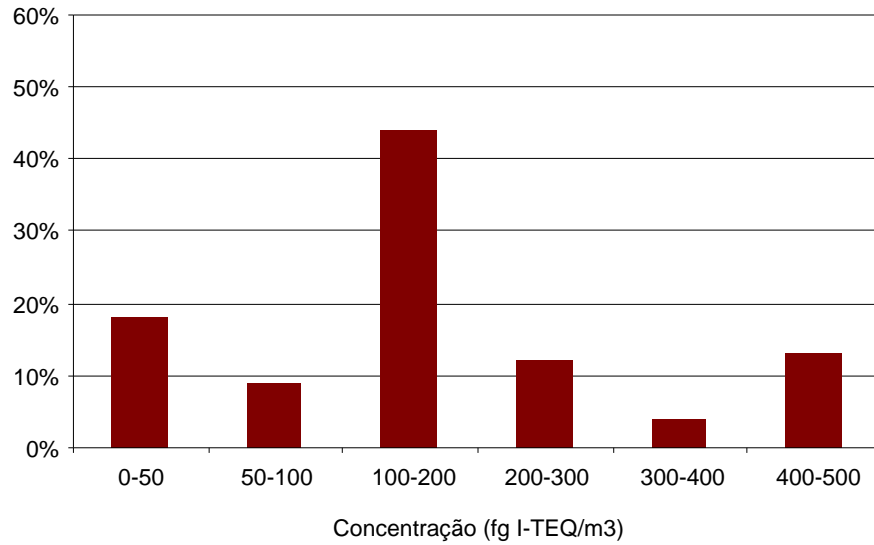


Figura 9 – Distribuição de frequências dos valores totais de dioxinas para a região do Porto durante a situação de referência [8].

Na Figura 10 apresenta-se uma caracterização da qualidade do ar desde a situação de referência, englobando assim as análises efectuadas durante as fases de testes e operação. Comparando os níveis atmosféricos de dioxinas nestas fases com os observados na situação de referência, conclui-se que se mantiveram fundamentalmente inalterados [21].

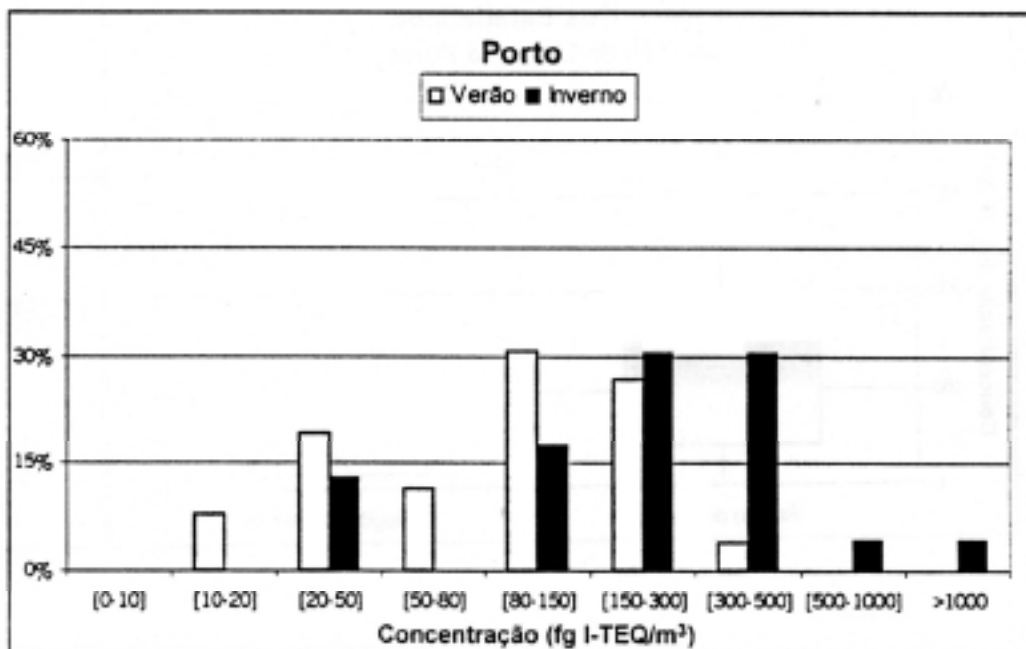


Figura 10 – Distribuição de frequências das concentrações de PCDD/Fs na região do Porto (desde a caracterização da situação de referência, entre Junho de 1998 e Dezembro de 2000) (retirado de [9]).

### Níveis atmosféricos na região de Lisboa

No quadro do Programa de Monitorização da qualidade do ar da Valorsul realizaram-se, entre Fevereiro de 1999 e Fevereiro de 2001, um conjunto de 17 amostragens de PCDD/Fs. Numa avaliação global dos valores disponíveis, verifica-se que os níveis atmosféricos de dioxinas flutuaram entre um mínimo de 13 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> e um máximo de 153 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, com um valor médio de 44 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> [32].

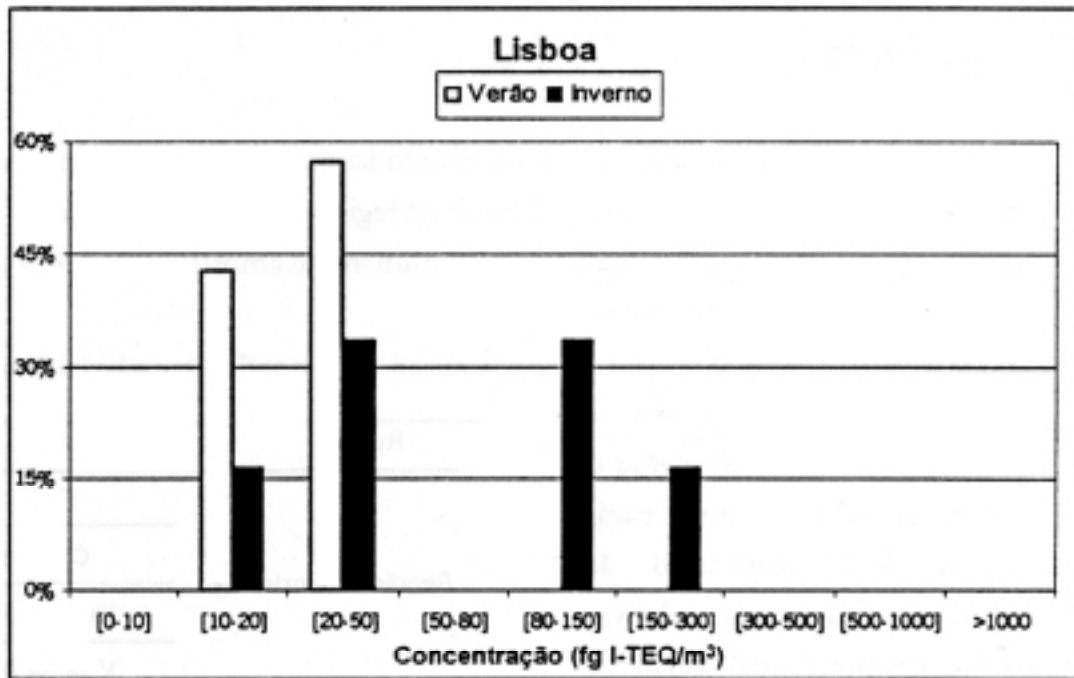


Figura 11 – Distribuição de frequências das concentrações de PCDD/Fs na região de Lisboa (desde a caracterização da situação de referência, entre Fevereiro de 1999 e Fevereiro de 2001) (retirado de [9]).

### Comparação dos níveis de Porto e Lisboa

Os dados ilustram uma diferença considerável de concentrações entre o Porto e Lisboa (Figura 12 e Figura 13) que, embora encontrando-se dentro da gama de valores observada na UE (ver “Nível atmosférico comunitário”), não deixam de ser preocupantes, sobretudo no caso do Porto em que são frequentes níveis superiores a 300 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> no Inverno. Tais níveis são típicos de locais contaminados e fortemente poluídos, mercedores de uma intervenção e estudos adicionais. Contudo, deve-se salientar que a localização dos pontos de amostragem em cada região não é comparável, tanto do ponto de vista geográfico como funcional. A título de exemplo, nada é dito acerca da concentração de dioxinas na cidade de Lisboa propriamente dita que, provavelmente, seria mais próxima daquela que se verifica no Porto.

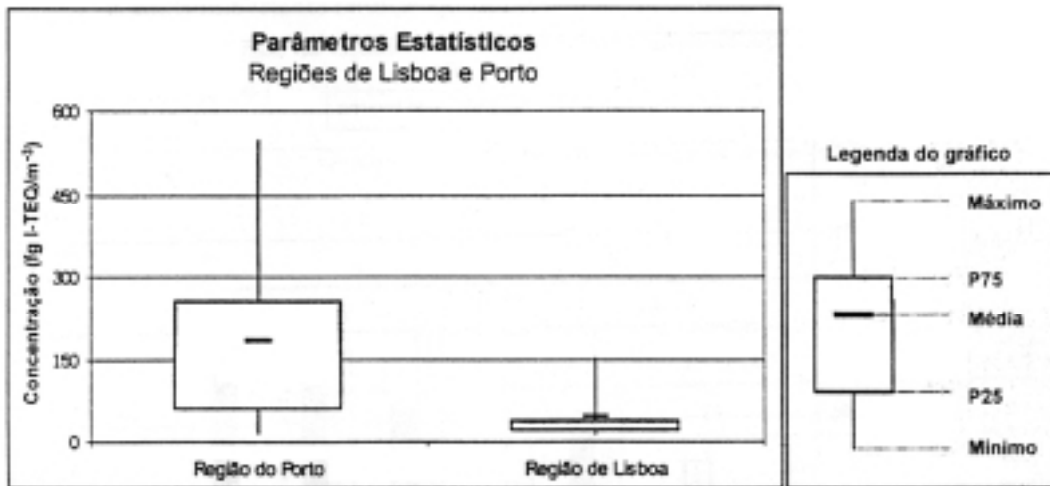


Figura 12 – Níveis de PCDD/Fs na região do Porto e de Lisboa (retirado de [9]).

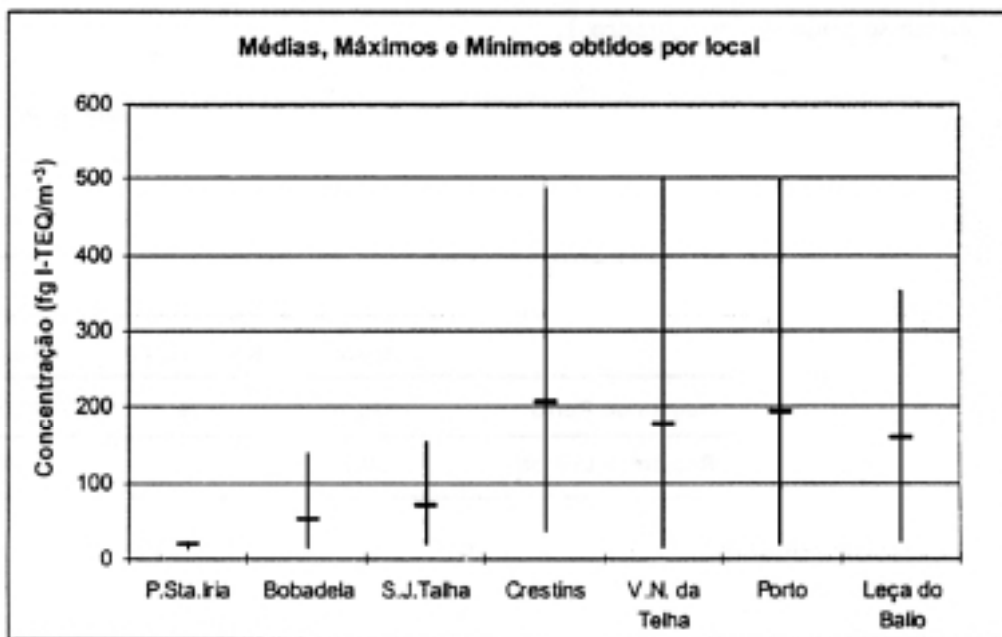


Figura 13 – Níveis máximos, médios e mínimos de PCDD/Fs obtidos em cada um dos pontos de amostragem das regiões do Porto e Lisboa (retirado de [9]).

Os níveis atmosféricos de PCDD/Fs variam ainda de forma sazonal, de acordo com as estações do ano. Este fenómeno não está perfeitamente explicado: alguns autores referem que no Inverno há mais fontes de combustão (para aquecimento, por exemplo), enquanto outros explicam as diferenças com base nas condições meteorológicas (no Verão as inversões atmosféricas são mais frequentes e a circulação do ar menor).

### *Níveis atmosféricos em Coimbra e Leiria*

Os dados de Coimbra e Leiria baseiam-se num reduzido número de amostras, pelo que não foram tratados estatisticamente. As concentrações observadas situam-se entre os 12 e os 95 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, com a excepção de um valor que atingiu os 205 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>.

### **Emissões da incineradora de RSUs Lipor II**

Apresentam-se seguidamente os dados de auto-controlo da central de incineração Lipor II – ou seja, as concentrações medidas nos gases de escape das duas linhas de incineração – de Abril e Agosto de 2000, já durante a fase de operação em pleno (Tabela 14). Segundo a autorização de laboração e a legislação portuguesa e comunitária, a Lipor II não pode emitir mais do que 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> em cada uma das condutas da chaminé.

Tabela 14 – Concentração de PCDD/Fs nos gases de escape em cada uma das linhas da Lipor II [27] e [28]

Linha	Concentração (ng I-TEQ/m <sup>3</sup> )	
	Abril de 2000	Agosto de 2000
1	0,014	0,005
2	0,023	0,013

Não obstante os resultados cumprirem a meta legal que foi imposta, é importante referir que o número de amostras não é temporalmente representativo (apenas uma por linha e por semestre). Em determinadas condições de operação – por exemplo, quando se verifica maior instabilidade na combustão, como a que ocorre em momentos de arranque e encerramento – a produção de dioxinas pode aumentar consideravelmente sem que tal tenha qualquer reflexo nas análises realizadas.

### **Emissões de duas incineradoras hospitalares e de várias metalurgias**

Para a segunda fase do inventário europeu de dioxinas [30] foram realizadas diversas medições destes compostos em instalações industriais e equipamentos de saúde cujos resultados se apresentam na Tabela 15. Infelizmente, como refere o relatório, a amostragem não incluiu a siderurgia nacional, uma fonte crucial de emissões. No laboratório da Agência Ambiental do estado alemão Nordrhein Westfalen (LUA) foram efectuadas contra-análises para verificação das concentrações obtidas.

Tabela 15 – Medições de PCDD/Fs em várias instalações industriais e equipamentos de saúde [30]

Equipamento	Data de amostragem	Concentração de PCDD/Fs (ng I-TEQ/m <sup>3</sup> )		Caudal do gás de escape (m <sup>3</sup> /h)	Caudal mássico de PCDD/Fs (µg I-TEQ/h)
		Laboratório externo	Laboratório do LUA		
Fundição de aço (sistema antigo)	9/12/99	0,175	0,46	99 638	17,4
	10/12/99	0,246	-	89 347	22,0
Fundição de aço (sistema recente)	11/12/99	0,473	0,66	242 583	114,7
	12/12/99	0,319	-	237 385	75,7
Incineradora do Hospital de S. João	14/12/99	94,48	126	1029	97,2
	15/12/99	66,85	-	961	64,2
Incineradora do Hospital de Santo António	7/12/99	0,45	0,56	7322	0,9
	17/12/99	2,74	-	8122	22,3
Fundição de alumínio (produção secundária)	4/4/2000	12,5	-	26 557	332,0
	5/4/2000	1,99	3,4	29 444	58,6
Incineradora do Hospital Júlio de Matos	7/4/2000	0,02	-	3721	0,1
Fundição de cobre (produção secundária)	11/4/2000	0,02	-	71 213	1,4
	12/4/2000	0,004	0,0053	70 299	0,3

As concentrações observadas encontram-se numa gama de valores que compreende quatro ordens de grandeza, chegando mesmo a atingir, no caso do Hospital de São João, níveis quase mil vezes superiores ao limite de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> fixado pela lei para as incineradoras (Tabela 16). Esta incineradora foi entretanto encerrada.

Tabela 16 – Lista ordenada das fontes emissoras conhecidas relativamente ao contributo anual de PCDD/Fs [30]

Equipamento	Concentração média de PCDD/Fs (ng I-TEQ/m <sup>3</sup> )	Caudal do gás de escape (m <sup>3</sup> /h)	Caudal mássico de PCDD/Fs (µg I-TEQ/h)	Emissão anual (g I-TEQ/ano)	Concentração de partículas (mg/m <sup>3</sup> )
Fundição de aço (sistema recente)	0,4	239 984	95,2	0,73	20
Incineradora do Hospital de S. João	80,7	995	161,5	0,44	150
Fundição de alumínio (produção secundária)	7,2	28 001	195,3	0,37	1800
Fundição de aço (sistema antigo)	0,2	94 493	19,7	0,15	20
Fundição de cobre (produção secundária)	0,01	70 756	0,9	0,0069	5
Incineradora do Hospital de Santo António	1,6	7722	11,6	0,0036	não det.
Incineradora do Hospital Júlio de Matos	0,02	3721	0,1	0,0002	10
<b>Total</b>			484,2	1,7	

A Tabela 16 mostra que o contributo da fundição de aço na emissão de dioxinas é bem superior ao das incineradoras, especialmente se considerarmos o encerramento da instalação do Hospital de S. João. A fundição de alumínio, por sua vez, pode ser responsável por quase 0,4 g I-TEQ/ano e liberta uma quantidade muito superior ao legalmente permitido de partículas, o que prova que o sistema de despoejamento está obsoleto. As emissões de PCDD/Fs podem ser reduzidas facilmente e a custos moderados para níveis de 20 mg I-TEQ/ano com um equipamento que limite a concentração de partículas nos gases de escape a 50 mg/m<sup>3</sup>. A diminuição das emissões da fundição de aço, porém, requer um investimento considerável – ainda que desejável e premente – pelo que é provável que, a curto prazo, este equipamento se torne numa das principais fontes pontuais de dioxinas.

### **Estimativa europeia das emissões atmosféricas de dioxinas**

O 5º Programa de Acção em Matéria de Ambiente da UE estabeleceu como meta atingir uma redução de 90% das emissões atmosféricas de dioxinas até ao ano de 2005 relativamente a 1985. Enquadrada nesta política, a Comissão Europeia encomendou à LUA um estudo sobre as fontes emissoras daqueles compostos para o período de referência 1993-1995, que viria a ser publicado em Novembro de 1997 com o título “European Dioxin Inventory” [30]. Como critério de selecção foram consideradas as fontes que, cumulativamente, se assumiu contribuir para 90% das emissões atmosféricas. No entanto, as lacunas significativas ao nível da informação de base – na altura inexistente em alguns países, entre os quais Portugal – comprometiam a realização de uma estimativa credível das emissões, pelo que a Comissão decidiu prolongar o projecto para recolher informação adicional, ficando com uma visão mais realista e completa do problema. O relatório final desta segunda fase foi publicado em Dezembro de 2000.

No volume 3 do referido inventário faz-se uma reavaliação das fontes mais significativas identificadas na primeira fase. Os novos dados recolhidos permitiram a revisão dos valores de 1995 e a estimativa das emissões para 2000 e 2005. Finalmente, foi também avaliada a possibilidade de se reduzirem as emissões de PCDD/Fs em 2005 relativamente a 1985, tal como pretendido pela Comissão. A Tabela 17 apresenta os dados publicados, ordenados segundo os grupos da nomenclatura seleccionada para poluentes atmosféricos (SNAP).

Tabela 17 – Estimativa das emissões atmosféricas de dioxinas até 2005 em Portugal (valores expressos em g I-TEQ/ano). Fiabilidade dos dados: • - muito reduzida; ••••• - muito elevada. [30]

SNAP	Descrição	Previsão de 1995			Previsão de 2000			Projeção para 2005			Fiabilidade dos dados	Tendência
		min	prov	max	min	prov	max	min	prov	max		
01	Centrais termoeléctricas		2,4			2,4			2,4		•	
0202	Combustão doméstica de madeira		59,2			59,2			59,2		••	
0202	Combustão doméstica de carvão	0,1		0,5	0,1		0,4	0,1		0,4	•	
0301	Combustão industrial	0,2		0,5				0,2		0,5	••	
30301	Siderurgias		4,0			3,8					•••	
030308	Produção secundária de zinco										•••••	
030309	Produção secundária de cobre	0,0		1,0	0,0		1,0	0,0		1,0	••	
030310	Produção secundária de alumínio	0,0		2,0	0,0		2,0	0,0		0,1	•••	
30311	Cimenteiras		1,1			1,1			1,1		•••	
030326	Outros (recuperação de metais de cabos)										••	
040207	Produção de aço com caldeira de arco eléctrico		0,7			1,0			1,3		••••	
040309	Outros (fundições de metais não-ferrosos)	0,1		4,6	0,1		4,6	0,1		4,6	••	
060406	Tratamento de madeira		9,9			8,9			7,8		•	
0701	Transporte rodoviário		3,0			3,0			1,0		••••	
090201	Incineração de resíduos sólidos urbanos (licenciada)		0,0			0,0			0,5		••••	
090201	Combustão doméstica de resíduos sólidos urbanos (ilegal)		3,3			3,3			3,3		•	
090202	Incineração de resíduos industriais perigosos	4,0		30,0	4,0		30,0	4,0		30,0	•	
090207	Incineração de resíduos hospitalares	0,7		3,5	0,7		2,5		0,1		••	
090901	Crematórios		0,4			0,4			0,4		••••	
1201	Incêndios	0,5		9,8	0,5		9,8	0,5		9,8	•	
<b>Total (g I-TEQ/ano)</b>		90 – 136			88 – 133			82 – 123				
<b>Fontes industriais</b>		17 – 54			17 – 52			13 – 45				
<b>Fontes não-industriais</b>		73 – 82			72 – 81			69 – 78				

Agrupando as fontes nos sub-grupos mencionados em 3.3, “Dioxinas e furanos – Fontes de dioxinas”, é possível ter uma ideia mais intuitiva daquelas que são determinantes para a produção de PCDD/Fs (Figura 14).

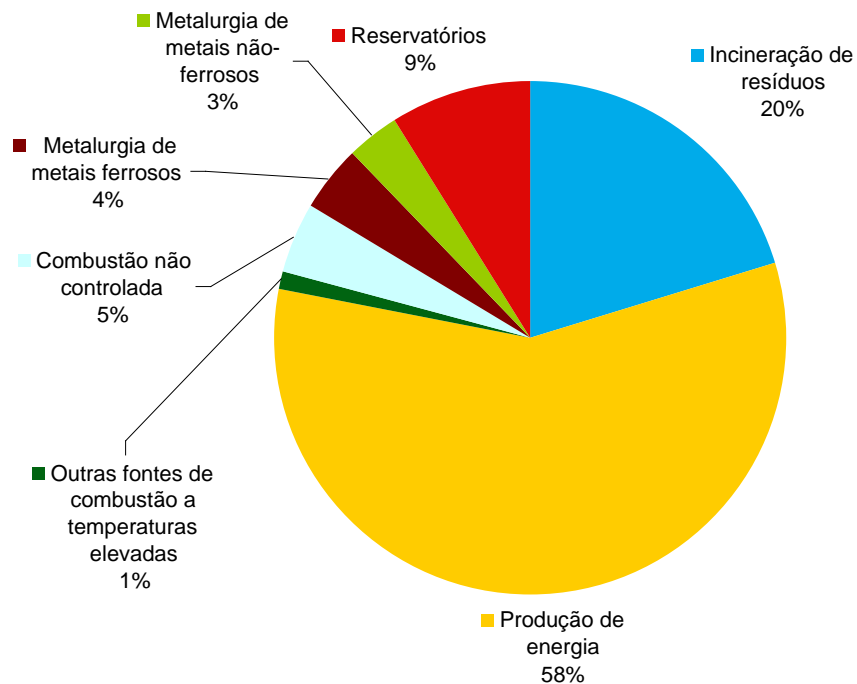


Figura 14 – Contribuição das fontes agrupadas para a libertação atmosférica de dioxinas em Portugal. Quando foram estimados apenas valores máximos e mínimos, foi considerada a sua média aritmética.

Agregando estes grupos em grandes áreas, é possível concluir que os processos de combustão contribuem em 83% para a libertação de dioxinas, os reservatórios em 9% e a fundição e processamento de metais em 8%.

#### *Emissões em 2005 relativamente às de 1985*

Conforme referido, o 5º Programa de Acção em Matéria de Ambiente da UE definiu o objectivo de se atingir em 2005 uma redução de 90% nas emissões de PCDD/Fs relativamente a 1985. No relatório da segunda fase do inventário europeu de dioxinas é feita uma análise do progresso alcançado que, embora direccionado para a UE, Suíça e Noruega pode ser, com algumas reservas, extrapolado para o caso português (Tabela 18).

Tabela 18 – Estimativa das emissões atmosféricas totais de dioxinas para 1985 e 2005 para a UE, Suíça e Noruega (valores expressos em g I-TEQ/ano). Redução: ✓ - sim; ✗ - não. Assinalam-se a sombreado os casos em que se prevê um aumento das emissões entre 1985 e 2005. [30]

SNAP	Descrição	Previsão de 1985 max	Projeção para 2005		Incremento (%)		Tendência	Redução de 90% provável?
			min	max	min	max		
01	Centrais termoeléctricas	666	50	67	-92	-90		✓
0202	Combustão doméstica de madeira	989	523	969	-47	-2		✗
0202	Combustão doméstica de carvão	900	82	337	-91	-63		✗
0301	Combustão industrial	238	39	78	-84	-67		✗
30301	Siderurgias	1650	383	467	-77	-72		✗
030308	Produção secundária de zinco	450	20	20	-96	-96		✓
030309	Produção secundária de cobre	29	15	17	-49	-40		✗
030310	Produção secundária de alumínio	65	21	60	-68	-7		✗
30311	Cimenteiras	21	14	50	-32	+137		✗
030326	Outros (recuperação de metais de cabos)	750	40	50	-95	-93		✓
040207	Produção de aço com caldeira de arco eléctrico	120	141	172	+17	+43		✗
040309	Outros (fundições de metais não-ferrosos)	250	69	103	-72	-60		✗
060406	Tratamento de madeira	390	118	310	-70	-20		✗
0701	Transporte rodoviário	262	41	60	-84	-77		✗
090201	Incineração de resíduos sólidos urbanos (licenciada)	4000	178	232	-96	-94		✓
090201	Combustão doméstica de resíduos sólidos urbanos (ilegal)	200	116	187	-42	-6		✗
090202	Incineração de resíduos industriais perigosos	300	16	45	-95	-85		✗
090207	Incineração de resíduos hospitalares	2000	51	161	-97	-92		✓
090901	Crematórios	28	13	22	-55	-23		✗
1201	Incêndios	382	60	371	-84	-3		✗
<b>Total (g I-TEQ/ano)</b>		13 690	1989 – 3779		-85	-72		✗
<b>Fontes industriais</b>		10 539	1037 – 1522		-90	-86		✗
<b>Fontes não-industriais</b>		3151	952 – 2257		-70	-28		✗

Apesar de para alguns sectores ser possível alcançar, aparentemente, a redução desejada de 90%, deve ter-se em conta que os valores de 1985 são estimativas máximas, pelo que as emissões reais nesta altura foram, provavelmente, inferiores. Logo, as percentagens de redução deverão estar sobrestimadas e o objectivo do 5º Programa de Acção não ser realmente alcançado. Esta perspectiva é apoiada pelos resultados obtidos em análises ao ar, sedimentos, leite humano e sangue, que revelaram reduções na concentração de PCDD/Fs, durante a última década, entre os 30 e os 70%. O declínio parece estar a abrandar, pelo que reduções adicionais se tornam progressivamente mais difíceis. Ainda assim, o resultado global é positivo, sobretudo no que respeita às fontes industriais (o controlo das fontes não industriais é mais complexo).

Saliente-se que as estimativas de 1985 estão associadas a uma incerteza muito superior do que as de 2000 e 2005, por várias razões: a escassa informação existente à data sobre as actividades susceptíveis de libertar dioxinas, a menor qualidade dos métodos analíticos de detecção e o reduzido número de medições efectuado.

### **Estimativa de emissões na área metropolitana do Porto**

Recorrendo a factores de emissão calculados em função da realidade portuguesa, nomeadamente ao nível tecnológico industrial, foi realizada por investigadores da Universidade de Aveiro uma estimativa e uma previsão das principais fontes emissoras de dioxinas na Área Metropolitana do Porto (AMP) [6]. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 15.

Contudo, este estudo remonta a 1998, numa altura em que a incineradora LIPOR II não se encontrava em funcionamento e a incineradora do Hospital de S. João, responsável por cerca de 440 mg I-TEQ/ano (cf. Tabela 16), ainda estava operacional. Logo, a indústria metalúrgica não-ferrosa e o tráfego automóvel deverão ser os sectores que actualmente mais contribuem para a emissão de dioxinas na AMP, assumindo o hospitalar uma importância menor.

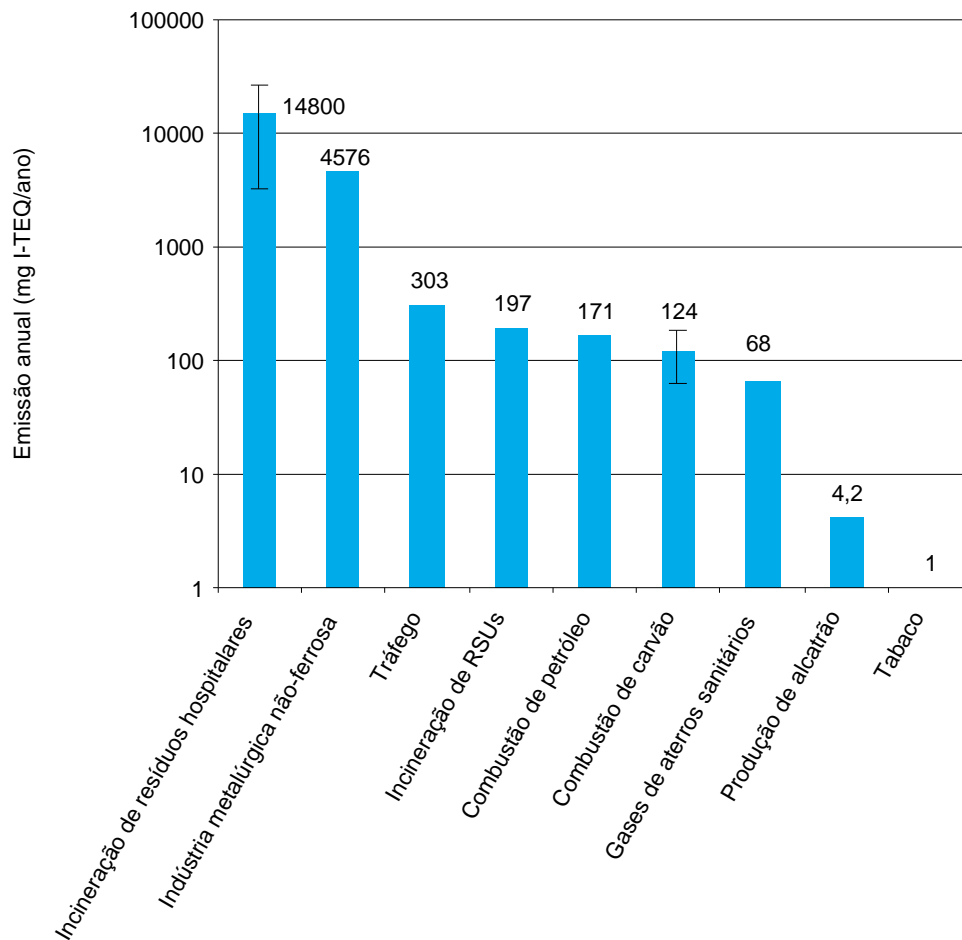


Figura 15 – Fontes emissoras de PCDD/Fs na AMP [6]. Nota: a escala é logarítmica.

#### 4.5. Exposição a dioxinas através do solo, água e de outras fontes

Analisam-se neste capítulo as concentrações de dioxinas em meios como o solo, água, sedimentos e diversos materiais comuns, bem como as emissões estimadas para o solo e para a água. Trata-se de vias de exposição pouco significativas, mas que constituem um dos caminhos de contaminação da cadeia alimentar.

##### Valores ambientais guia

A análise de uma grande quantidade de informação relativamente à contaminação com dioxinas aquando da elaboração do estudo “Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data” [3], encomendado pela Comissão Europeia, permitiu aos especialistas apontar para uma gama de valores que, em princípio, permitiria a manutenção do equilíbrio ecológico e

da saúde da vida selvagem (Tabela 19). A variabilidade dos dados é muito elevada devido aos diferentes métodos empregues, aos objectivos específicos de cada estimativa e ao conhecimento precário das implicações das dioxinas nos seres vivos e nos ecossistemas.

Os valores guia estão expressos em concentrações de 2,3,7,8-TCDD por razões de simplicidade laboratorial. A sua aplicação em campo requer a conversão das unidades para toxicidade equivalente, no sentido de se considerar também o impacto dos outros congéneres de dioxinas e dos PCBs. Alguns valores foram normalizados para conteúdo em carbono orgânico, o que permite alguma especificidade visto que os níveis de carbono orgânico em sedimentos variam de local para local.

Tabela 19 – Valores guia de TCDD para diversos meios com o fim salvaguardar a qualidade ambiental [3]

Meio	Valor guia	Unidades
Sedimentos aquáticos	0,014 – 1000	pg TCDD/g matéria seca
	200 – 20 400	pg TCDD/g carbono orgânico
Água	0,0096 – 38	pg TCDD/L
Sedimentos terrestres	2 – 500 000	pg TCDD/g matéria seca

### Concentração em diversos meios comunitária

O estudo de 1999 da UE recolheu e comparou várias fontes de informação por forma a determinar valores ambientais típicos e níveis de contaminação máximos nos solos, ar e sedimentos (Tabela 20 e Tabela 21) [3].

É sabido que as crianças têm tendência para ingerir solo enquanto brincam ao ar livre. Por isso, a Agência de Protecção Ambiental Dinamarquesa estimou em 4 pg I-TEQ/dia a exposição diária às dioxinas por esta via, assumindo um consumo de solo de 200 mg/dia e uma concentração média de 20 pg I-TEQ/g. Um cálculo semelhante efectuado pela WHO resultou num valor de 5 pg I-TEQ/dia.[3].

Tabela 20 – Concentrações médias de PCDD/Fs em diversos meios na UE [3]

Meio	Nível típico	Locais contaminados	Unidades
Solo	< 1 – 100	10 000 – 100 000	ng I-TEQ/(kg matéria seca)
Sedimentos	< 1 – 200	1000 – 80 000	ng I-TEQ/(kg matéria seca)
Ar (deposição)	< 1 – 500		pg I-TEQ/(m <sup>2</sup> dia)
Lamas de tratamento de águas residuais	< 1 – 200 (média: 15 – 40)	1200	ng I-TEQ/(kg matéria seca)
Agulhas de espruce e pinheiro (bioindicadores)	0,3 – 1,9	100	ng I-TEQ/(kg matéria seca)

Tabela 21 – Concentrações médias de PCDD/Fs em diversos produtos na UE [3]

Produto	Nível típico (ng I-TEQ/kg)	Nível máximo encontrado
Têxteis	< 1	244
Têxteis (em lojas)	< 10	370
Lã	1 – 86	
Lã tratada com PCP	1500 – 19 000	
Cabedal	430 – 6400	
Cortiça	0,18 – 2,6 (rolhas) 12,6 (cobertura de superfícies)	
Velas	0,6 e 1,6 (parafina e estearina) 11 (cera virgem) 0,08 – 0,18 (pavio) 0,33 (corante)	
Pasta de papel	< 1,65	
Papel reciclado	0,83 – 11,53	

### Concentração em diversos meios na região do Porto

Apresentam-se na Tabela 22 os dados obtidos através do Plano de Monitorização Ambiental da Lipor II referentes a diversos meios (para mais informações, consultar o capítulo 4.3, “Concentração em alimentos na região do Porto”).

Tabela 22 – Concentração de PCDD/Fs em diversos meios durante a situação de referência e fases de testes e operação da Lipor II [16] a [19], [22], [23] e [24]

Meio	Situação de referência		Fase de testes		Fase de operação		Unidades
	Típica	Máxima	Típica	Máxima	Típica	Máxima	
Solo agrícola	1 – 5	9 – 24	1 – 5	16	2 - 5	21	ng I-TEQ/kg
Sedimentos do Rio Leça	0,2 – 8	52	2 – 14	32 – 39	6 – 8*	24*	ng I-TEQ/kg
Água do Rio Leça	0,2*		1,3*				pg I-TEQ/L

\* - Valor médio obtido a partir de um reduzido número de análises

Tabela 23 – Número de amostras medido em cada uma das fases da Lipor II [16] a [19], [22], [23] e [24]

Meio	Número de amostras medido		
	Situação de referência	Fase de testes	Fase de operação
Solo agrícola	23	6	6
Sedimentos do Rio Leça	6	6	3
Água do Rio Leça	3	3	

Note-se que a concentração média de dioxinas no ar apresenta uma variação sazonal, sendo bastante maior no Inverno do que no Verão (ver no capítulo 4.4, “Comparação dos níveis de Porto e Lisboa”). Este fenómeno, aliado ao reduzido número de amostragens efectuadas, inviabiliza o estabelecimento de uma relação causa-efeito imediata entre a incineradora e alteração das concentrações de PCDD/Fs.

As concentrações detectadas encontram-se dentro da gama de valores observada em países comunitários, embora tal não garanta a salvaguarda da saúde pública e do ambiente. A legislação alemã recomenda, para os níveis de contaminação máximos referidos, a identificação de fontes e redução de emissões, bem como a lavagem dos vegetais para consumo humano [24].

### **Estimativa das emissões de dioxinas para o solo e para a água**

A libertação de dioxinas para o solo pode ocorrer através de formas tão diversas como a deposição de lamas e cinzas provenientes de sistemas de despoejamento de centrais termoeléctricas e de indústrias, do despejo de substâncias químicas, da deposição de lamas do tratamento de efluentes e de outros resíduos contaminados, do uso de pesticidas, etc. A libertação de dioxinas para a água pode ocorrer através de descargas de efluentes de processos industriais, da deposição imprópria de óleos usados e da utilização de pesticidas, entre outros.

É com base num estudo encomendado pela União Europeia [34] que se apresentam estimativas de emissão de dioxinas para o solo e para a água em Portugal. Para melhor se entender o âmbito e as características deste relatório, descreve-se sumariamente a metodologia seguida.

#### *Metodologia*

Para os resultados obtidos foi necessário classificar as fontes segundo a magnitude provável de emissões, e investir e estudar com maior profundidade as que se concluiu serem prioritárias.

Como *libertação para o solo e para a água* devem ser entendidos os processos que emitem dioxinas directamente para aqueles meios – o que, portanto, exige um conhecimento detalhado das formas de deposição dos resíduos. No entanto, dada a dificuldade em estabelecer fronteiras entre os dois sistemas, não está afastada a hipótese de dupla contagem de emissões.

O ano base a que se referem as estimativas é 1994 (nomeadamente ao nível da actividade industrial, produção de resíduos e proporção relativa de cada forma de deposição). Porém, até 1999, data da publicação do relatório, foram tidos em consideração os desenvolvimentos importantes verificados entretanto.

*Fiabilidade dos dados e das estimativas*

Existe, naturalmente, um grau de incerteza elevado nas estimativas de emissão de dioxinas para o solo e para a água. Esta incerteza é antes de mais provocada pela reduzida qualidade ou mesmo inexistência de alguns dados de base, especialmente grave no que respeita à libertação para a água. Acresce ainda que as estimativas se baseiam em factores de emissão obtidos a partir da análise de um número diminuto de fontes e que dificilmente se podem generalizar à enorme região em estudo (UE, Noruega e Suíça).

*Emissões para o solo*

Apresentam-se, na Tabela 24, Tabela 25 e Tabela 26, os dados disponíveis de emissões para o solo [34].

Tabela 24 – Sumário das melhores estimativas de emissão de PCDD/Fs para o solo segundo grupos SNAP, em Portugal, para 1994 [34]

Grupo SNAP	Descrição	Melhores estimativas de emissão (g I-TEQ/ano)	Contribuição do grupo SNAP para as emissões totais
1	Electricidade, cogeração e aquecimento	7	1%
2	Combustão doméstica	42	2%
3	Combustão industrial	11	6%
4	Processos industriais	229	36%
5	Extracção e distribuição de combustíveis fósseis		
6	Solventes		
7	Transporte rodoviário		
8	Outras fontes móveis e maquinaria		
9	Gestão de resíduos (tratamento e deposição)	120	30%
10	Actividades agrícolas	26	4%
11	Natureza		
12	Incêndios e outras fontes	209	21%
<b>Total</b>		640	

Ao contrário do que acontece para as emissões atmosféricas, em que os processos de combustão são determinantes, relativamente às emissões para o solo os principais contribuidores são os processos industriais (as dioxinas formadas são susceptíveis de transferência para efluentes, lamas e outros resíduos), a gestão de resíduos e os incêndios.

Tabela 25 – Estimativa das emissões de dioxinas para o solo, em Portugal, para 1994. Os espaços em branco correspondem a informação não disponível [34]

SNAP	Descrição	Previsão de 1994 (g I-TEQ/ano)	
		min	max
	Centrais termoeléctricas a carvão	0,08	3,9
	Combustão industrial de carvão	0,002	0,5
	Combustão industrial de madeira	0,7	8,1
0202/0203	Combustão doméstica de carvão	0,0001	0,008
0202/0203	Combustão doméstica de madeira	1,2	82
30301	Siderurgias	0,001	0,39
030304 030305	Produção primária de zinco e de chumbo		
030306	Produção primária de cobre		
030307	Produção secundária de chumbo	2,7	18
030308	Produção secundária de zinco		
030309	Produção secundária de cobre	0	0
	Produção primária de magnésio		
	Produção secundária de magnésio		
030310	Produção secundária de alumínio	0,1	0,6
	Processos petrolíferos		
040207	Produção de aço com caldeira de arco eléctrico	0,4	7,5
040301	Produção de alumínio (por electrólise)	0	0
040309	Fundição e moldagem de metais não-ferrosos		
	Produção de PVC		
	Produção de PCE / TCE		
040425	Produção de pesticidas	1,9	430
040526	Produção de clorofenóis		
	Produção de outros produtos químicos		
	Produção de papel e de pasta de papel	0,2	11
040612	Produção de cimento	0	7,7
040613	Produção de cal	0	0,2
060202	Limpeza a seco		
060306	Manufatura de produtos farmacêuticos		
	Manufatura e uso de corantes, tintas de impressão e materiais de revestimento		
060312	Têxteis		
060406	Tratamento de madeira		
090201	Incineração de resíduos sólidos urbanos	0	0
090202	Incineração de resíduos industriais	0,0002	0,07
090205	Incineração de lamas do tratamento de efluentes		0,03
090207	Incineração de resíduos hospitalares	1,2	3,3
	Deposição de óleos usados	0,05	0,2
	Incineração de pneus usados		
	Combustão de detritos de avicultura		

## 4. Dados sobre a emissão e exposição a POPs

090400	Deposição de resíduos sólidos urbanos em aterro	18	206
090700	Queima a céu aberto de resíduos agrícolas (excepto 100300)		
090901	Crematórios		0,07
091002	Tratamento de águas residuais		
091003	Aplicação de lamas	0,08	1,3
091005	Compostagem industrial	0,8	8,4
100300	Queima de restolhos e de restos de cereais		
100600	Aplicação de pesticidas	1,0	51
	Incêndios acidentais	0,1	410
	Fogueiras e queimadas	0,01	7,1
<b>Total</b>		29	1260

Em 1994, nenhuma das actuais incineradoras de RSUs se encontrava operacional, pelo que a emissão de dioxinas desta fonte foi considerada nula – estimativa que, portanto, se encontra desactualizada. Na secção 4.4, “Emissões da incineradora de RSUs Lipor II”, incluem-se medições recentes realizadas nesta central.

Tabela 26 – Sumário das melhores estimativas de emissão de PCDD/Fs para o solo relativamente às fontes principais, em Portugal, para 1994. Fiabilidade dos dados: • - muito reduzida; •••• - muito elevada. [34]

Descrição	Melhores estimativas de emissão (g I-TEQ/ano)	Contribuição para as emissões totais	Fiabilidade dos dados	Tendência provável desde 1994
Produção de pesticidas	211	33%	•	
Incêndios acidentais	205	32%	•	?
Deposição de resíduos sólidos urbanos em aterro	112	17%	••	
Combustão doméstica de madeira (incluindo madeira tratada)	42	7%	•	?
Aplicação de pesticidas	26	4%	•	
Produção secundária de chumbo	10	2%	••	?
Produção de papel e de pasta de papel	6	1%	••	
Compostagem industrial	4	1%	••	
Combustão industrial de madeira	4	1%	•	
Produção de cimento	4	1%	•	?

A via preferencial para a contaminação do solo por dioxinas é a produção de pesticidas, o que é natural visto que muitos deles são clorados e a sua produção envolve reacções com compostos clorados. Os incêndios acidentais consomem uma grande variedade de materiais onde se incluem plásticos clorados (fundamentalmente PVC), madeiras tratadas e, eventualmente, outros produtos contendo cloro cuja combustão produz dioxinas. A

contaminação provocada pela deposição de RSUs em aterro provém da formação de lixiviados contendo PCDD/Fs.

Sublinhe-se a enorme incerteza que caracteriza a maior parte das estimativas. Algumas fontes consideradas secundárias, embora não apareçam na lista supramencionada, constituem vias preferenciais para a entrada de dioxinas na cadeia alimentar – como é o caso da deposição de lamas provenientes do tratamento de efluentes.

#### *Emissões para a água*

Os dados disponíveis para estimar a libertação de PCDD/Fs para a água são em número significativamente menor do que para o solo. Desta forma, só foi possível proceder a uma apreciação qualitativa para a maioria das fontes.

Tabela 27 – Potencial de emissão de PCDD/Fs para a água relativamente às principais fontes, em Portugal, para 1994 [34]

Descrição	Potencial de emissão (g I-TEQ/ano)	Tendência provável desde 1994
Produção de pesticidas	Elevado	
Indústria química	Elevado	
Incêndios acidentais	Elevado	?
Deposição de resíduos sólidos urbanos em aterro	Elevado	?
Aplicação de pesticidas	Elevado	
Produção de papel e de pasta de papel	Médio (0,2 – 0,7)	
Incineração	Médio (0,0006 – 0,04)*	
Deposição de óleos usados	Médio (0,05 – 0,2)	?
Tratamento de têxteis	Médio	?
Produção de metais não-ferrosos	Médio	?
Indústria do ferro e do aço	Médio	?
Siderurgias	Médio	?
Tratamento de águas residuais	Baixo	

\* - Estimativa realizada só para a incineração de resíduos industriais

As emissões das fábricas de papel e de pasta de papel têm tendência para decrescer visto que o branqueamento à base de compostos clorados está a ser gradualmente abandonado. O mesmo se passa com as emissões da produção de químicos e de pesticidas. As dioxinas provenientes do tratamento de efluentes domésticos e industriais concentram-se, provavelmente, nas lamas, pelo que o potencial da sua libertação para a água é diminuto.

## 5. Alternativas e recomendações

A sociedade moderna ocidental encontra-se fortemente dependente da indústria do cloro. Através de múltiplos processos que envolvem este elemento produz-se uma enorme variedade de compostos organoclorados tóxicos que se revelaram persistentes e bioacumuláveis. Tanto uma característica como outra significa que não existe capacidade para lidar com tais químicos do ponto de vista ecotoxicológico. Ou seja, a sua simples presença no ambiente representa um perigo para a saúde dos seres vivos e para a sustentabilidade dos ecossistemas, tal como descrito no capítulo 3.5.

Por outro lado, não é suficiente uma abordagem comum “fim-de-linha” que vise unicamente controlar ou reduzir as emissões para que os riscos associados se possam considerar comportáveis. No caso dos POPs, qualquer libertação, por pequena que seja, conduz à sua concentração no ambiente e biomagnificação nos organismos, pelo que o limiar das emissões aceitáveis para o ambiente é único e quantificável: zero. Este é o único valor que garante, a longo prazo, a protecção da saúde e dos ecossistemas [31].

Urge, portanto, seguir uma política com este fim, que se pode designar como “ocaso químico”. Um objectivo como este deve ser alcançado de um modo gradual, visto que não é verosímil que possa ocorrer de outra forma tendo em conta o tecido industrial existente [31]. Acresce ainda que não existem substitutos com menor impacto ambiental para alguns poluentes persistentes (embora estes casos sejam, de facto, uma minoria).

### 5.1. Eliminação da produção e da libertação de POPs

A erradicação dos POPs, entre os quais as dioxinas, é um processo iterativo que se inicia com a identificação de fontes e termina com a eliminação das emissões (Tabela 28).

Tabela 28 – Passos para a eliminação de POPs [25]

1	Identificação cuidadosa das fontes primárias de produção
2	Eliminação gradual das fontes primárias para que cesse a produção dos poluentes
3	Identificação de fontes secundárias (reservatórios, materiais que contenham POPs, etc.)
4	Recolha e eliminação apropriada de todos os <i>stocks</i> existentes identificados

Quando existem substitutos de POPs com menores impactos ambientais, a eliminação das fontes é relativamente simples na maioria dos casos e envolve apenas um investimento inicial de adaptação tecnológica [31]. Este investimento é claramente compensado pela melhoria de qualidade de vida geral, pela protecção ambiental e até, em termos práticos e tangíveis, na redução de despesas de saúde em hospitais, centros de saúde e medicamentos.

Na Tabela 29 e na Tabela 30 referem-se algumas alternativas à utilização de poluentes persistentes.

Tabela 29 – Alternativas à utilização de diversos POPs [31]

Utilização	Aplicação	Alternativas
PVC	Construção, embalagem e componentes para automóveis, entre outros	Madeira, metal, vidro, têxteis, produtos de papel, plásticos sem cloro
Propileno-cloridrina	Produção de óxido de propileno	Processo do peróxido terc-butilo
Fosgénio	Síntese de policarbonatos, isocianatos	Carbonação por monóxido de carbono, dióxido de carbono, difenilcarbonato, dimetilcarbonato
Solventes e refrigerantes clorados	Limpeza, tratamento de superfícies e extração	Processos de limpeza e tratamento de superfícies aquosas e semi-aquosas, solventes de hidrocarbonetos, tratamentos de superfície a seco, dióxido de carbono supercrítico
	Refrigeração e ar condicionado	Hidrofluorcarbonetos, hidrocarbonetos, amónia, arrefecimento termoacústico, arrefecimento através de zeólitos ou de água
Branqueamento da pasta de papel	Remoção da lenhina e branqueamento	Uso de papel não branqueado sempre que possível; branqueamento à base de oxigénio, ozono ou peróxidos
Tratamento de águas	Desinfecção de água para consumo e de águas residuais	Filtração por areia, ozono, luz ultravioleta, filtros de carvão activado
Epicloridrina	Produção de resinas de epóxidos	Epóxidos não provenientes de epicloridrinas, outros plásticos (baseados no fenol e na uretana), processos de epoxidação alternativos, processos de síntese alternativos para reduzir o uso de cloro
Produção de dióxido de titânio	Pigmento branco	Processo do ácido sulfúrico; outros pigmentos brancos, redução do uso de pigmento branco
Ácido hidrolórico	Decapagem do aço, ajuste do pH, acidulação de reservatórios de óleo	Ácidos sulfúrico e nítrico
Outros plásticos clorados (PVDC, policloropreno, poliolefinas cloradas)	Embalagens, diversos	Plásticos e borrachas sem cloro
Hipocloritos	Branqueadores e desinfectantes	Perboratos de sódio, peróxido de hidrogénio
Pesticidas	Agricultura	Agricultura alternativa, incluindo introdução de predadores naturais, selecção de culturas e sua rotação, remoção mecânica ou manual de ervas, uso de pesticidas biológicos e de variedades resistentes a doenças
Parafinas cloradas e outros retardadores de chama	Óleos de corte, lubrificantes e retardadores de fogo	Óleos de corte e lubrificantes sulfonados, anidridos metálicos e retardadores de chama à base de fósforo

Tabela 30 – Medidas para a eliminação das fontes primárias de dioxinas [25]

Fontes primárias de PCDD/Fs	Medidas de eliminação	Exemplos
Processos de produção de materiais contendo cloro (por ex., pesticidas e químicos industriais)	Eliminação gradual das fontes	Banimento da produção de PCBs, PVC, PCP, HCB, 2,4-D, etc.
Processos de produção de materiais que não contêm cloro mas envolvem o uso de agentes à base de cloro	Substituição dos agentes clorados por químicos não clorados	Branqueamento da pasta de papel através de processos baseados no oxigênio em detrimento do cloro
Processos que não usam nem requerem o uso de cloro	Proibição do início da utilização de materiais clorados	Remoção de materiais clorados das linhas de incineração

Nos Estados Unidos e no Canadá estimou-se o custo da eliminação gradual dos diversos sectores industriais que usam cloro (Figura 16). Esta estimativa, ainda que calculada com base na realidade norte-americana, transmite uma boa ideia do custo relativo que a eliminação em cada actividade pode exigir.

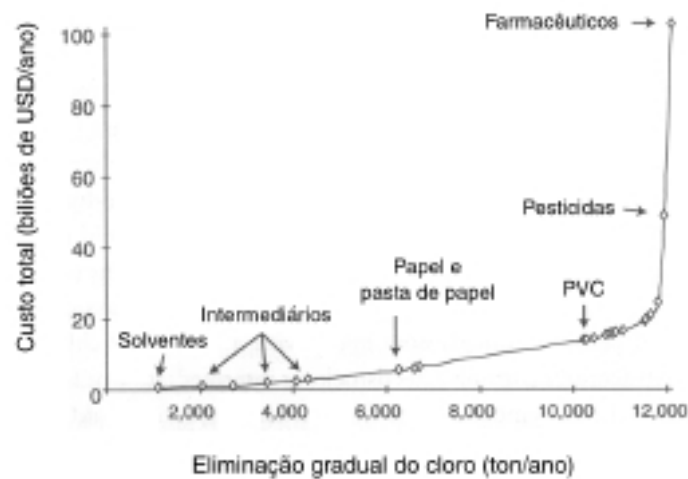


Figura 16 – Custo de eliminação do cloro nos Estados Unidos e no Canadá. Mais de 97% do cloro poderia ser banido por apenas um quarto do custo que a eliminação total exigiria (adaptado de [31]).

Os sectores industriais em causa, ordenados por custo ascendente de eliminação, são os seguintes [31]:

Indústrias		
1. Solventes industriais	9. Cloropreno	17. Refrigerantes
2. Óxido de propileno	10. Retardadores de chama	18. Tratamento de águas residuais
3. HCl (excluindo decapagem de aço)	11. Plástico PVC	19. Coadjuvantes de extracção
4. Isocianatos	12. Poliolefinas	20. Limpeza a seco
5. Epicloridrinas	13. Hipocloritos	21. Silicones
6. HCl (decapagem de aço)	14. Policarbonatos	22. Água para consumo
7. Papel e pasta de papel	15. Polímeros fluorados	23. Pesticidas
8. Dióxido de titânio	16. Plástico PVDC	24. Farmacêuticos

Visto que os processos de combustão contribuem em cerca de 83% para a libertação atmosférica de dioxinas, evitar que materiais contendo cloro como o PVC sejam queimados seria um factor decisivo para reduzir as emissões destes compostos [25]. Já a libertação de PCBs para o solo e para a água provém, com grande probabilidade, do uso, armazenamento e deposição descuidados de produtos e equipamentos que contêm aqueles compostos, tanto em circuito fechado (por ex., condensadores e transformadores), como em circuito aberto (tintas de PVC, isolamento eléctrico de PVC, vernizes, calafetadores, etc.).

É a própria Convenção de Estocolmo, assinada por Portugal já em 2001 (ver capítulo 2.3, “Negociações internacionais”), que recomenda a redução e a eliminação, quando possível, de diversas fontes de POPs, das quais se reproduzem abaixo as principais (Tabela 31).

Tabela 31 – Principais fontes de poluentes orgânicos persistentes mencionadas na Convenção de Estocolmo

**Anexo C, Parte II – Convenção de Estocolmo**

---

Centrais de incineração de resíduos, incluindo co-incineradores de resíduos urbanos, perigosos ou hospitalares ou lamas do tratamento de águas residuais
Co-incineração de resíduos perigosos em fornos de cimenteiras
Produção de pasta de papel usando cloro ou químicos geradores de cloro para o seu branqueamento
Produção secundária de cobre
Siderurgias do ferro e do aço
Produção secundária de alumínio
Produção secundária de zinco

## 5.2. Critérios para a destruição de POPs armazenados

A eliminação de todos os POPs é um imperativo reconhecido internacionalmente. Este moroso processo envolve a identificação de fontes e a sua erradicação, bem como a substituição de materiais clorados por outros ambientalmente mais seguros. Estima-se que em todo o mundo os *stocks* de POPs incluam 1 000 000 ton de PCBs e 100 000 ton de pesticidas obsoletos em países em vias de desenvolvimento. Relativamente às dioxinas ainda não foi realizada qualquer estimativa credível.

A destruição dos poluentes persistentes armazenados deve ser preferencialmente custeada pelos seus detentores e produtores e obedecer, do ponto de vista tecnológico, aos seguintes critérios [5]:

- **Eficiências de destruição de 100%:** é necessário assegurar que da destruição de POPs não restam concentrações detectáveis destes em quaisquer dos resíduos resultantes, para o que se deve recorrer a tecnologias de ponta. Tal requer a realização de análises regulares;

- **Contenção completa de todos os resíduos sólidos:** só assim é possível assegurar que o primeiro critério é cumprido e que do processo de destruição não resultam novas substâncias perigosas;
- **Inexistência de emissões não controladas:** todas as emissões devem ser conhecidas e controladas por forma a garantir que não há libertação de POPs para o ambiente.

Para comparar os diversos métodos de destruição existentes, muitas publicações referem-se genericamente ao conceito de *eficiência de remoção e destruição* (DRE). Porém, este conceito refere-se apenas à eficiência com que os poluentes em causa são removidos dos gases de escape e não entra em linha de conta com os que são emitidos através das fases sólida e líquida, cujos impactos ambientais podem ser tão ou mais gravesos [5]. Para obviar esta lacuna, foi desenvolvido o conceito de *eficiência de destruição* (DE) pela organização ambientalista WWF. Matematicamente,

$$DRE = \frac{M_i - M_s}{M_i} \times 100 \quad \text{e} \quad DE = \frac{M_i - M_0}{M_i} \times 100$$

em que:  $M_i$  = massa de poluente na alimentação do reactor

$M_s$  = massa de poluente libertada nos gases de escape

$M_0$  = massa de poluente libertada nos efluentes gasosos, sólidos e líquidos

### 5.3. Destruição de POPs em centrais de incineração

A incineração é uma técnica largamente usada em todo o Mundo para a destruição de resíduos, nomeadamente de resíduos perigosos. Existem vários tipos de incineração, mas não cabe neste relatório a explicação detalhada de cada um. Optou-se por uma descrição genérica do método, orientando a atenção para as medidas de mitigação e controlo de emissões.

#### Descrição genérica dos processos de incineração

Num processo térmico como a incineração ocorre uma combustão dos materiais alimentados ao reactor, fornecendo-se oxigénio em excesso para assegurar que é completa. A capacidade de destruição das moléculas orgânicas depende da temperatura atingida (normalmente superior a 1300°C no caso da co-incineração) e do tempo de residência a alta temperatura. Os metais, porém, não sofrem qualquer alteração química, ainda que uma parte possa ser volatilizada originando emissões gasosas que exigem medidas de controlo.

### **Impactos ambientais da incineração dedicada**

Embora algumas incineradoras possam, aparentemente, remover uma quantidade significativa de dioxinas (nalguns casos atingindo os 99,9% de DRE), é necessário ter em conta que, normalmente, os poluentes persistentes produzidos *de novo* – nomeadamente as dioxinas – apenas são transferidos de uma fase para outra [5]. É o que acontece, por exemplo, com um sistema de despoeiramento, em que as dioxinas são transferidas da fase gasosa para a sólida ou líquida. Os POPs podem, ainda, ser libertados por vias que não a atmosférica, através das escórias (resíduos sólidos resultantes da combustão), cinzas volantes (retidas em filtros), partículas ou efluentes líquidos.

A combustão de resíduos clorados origina ácido clorídrico que requer neutralização, do que resultam grandes quantidades de sais que podem estar contaminados com dioxinas e outros PICs. O resultado global pode ser um volume de resíduos superior àquele que se pretendia tratar [5]. Da combustão de materiais clorados resultam também dioxinas, furanos, PCBs e HCB, entre muitos outros POPs. Na União Europeia e em Portugal está em vigor um limite de emissão atmosférico para dioxinas de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Este limite deveria ter em consideração os efeitos ambientais e epidemiológicos das PCDD/Fs, mas visto que está expresso em termos de concentração, e não de caudal mássico, na prática não regula a emissão total admissível, mas apenas a emissão por unidade de volume. No caso da Valorsul, que emite cerca de 16 000 000 m<sup>3</sup>/dia de efluentes gasosos, considerando a libertação de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> seriam 1,6 mg I-TEQ/dia, um valor que pode ser elevado visto que a dose diária máxima recomendada pela WHO de 1-4 pg WHO-TEQ/dia. O estado do conhecimento não permite, contudo, avaliar a influência das emissões atmosféricas na exposição total a dioxinas de cada indivíduo.

### **Impactos ambientais da co-incineração em fornos de cimenteiras**

Em geral, os impactos da co-incineração de resíduos perigosos são semelhantes aos da sua incineração dedicada.

No entanto, o impacto das cimenteiras convencionais e das cimenteiras a co-incinerar resíduos perigosos parece ser bastante diverso. Nos Estados Unidos observaram-se as alterações referidas na Tabela 32.

Tabela 32 – Produção de resíduos numa cimenteira a co-incinerar resíduos perigosos relativamente aos de uma cimenteira a queimar combustíveis convencionais [5]

Resíduo	Cimenteira a co-incinerar resíduos perigosos relativamente a uma cimenteira convencional
Concentração de dioxinas no efluente gasoso	80 vezes maior*
Concentração de dioxinas no pó de cimento	100 vezes maior
Produção de pó de cimento	75-104% maior
Concentração de partículas no efluente gasoso	Aumento de 66% ou de 203% (no caso de os resíduos perigosos também serem clorados)

\* - Provavelmente devido à combustão de materiais clorados, à semelhança da previsão da União Europeia (cf. capítulo 4.4, “Estimativa europeia das emissões atmosféricas de dioxinas”)

### Mitigação das emissões de dioxinas

Para reduzir, dentro do possível, a formação de dioxinas ou simplesmente a sua libertação atmosférica, podem ser aplicados três tipos de medidas:

- **medidas primárias:** incluem a substituição de substâncias ou aditivos, a modificação das condições de operação da instalação e alterações ao seu “design”;
- **medidas secundárias:** instalação de equipamentos que reduzam a concentração de poluentes nos gases de escape;
- **medidas terciárias:** englobam a melhoria das condições de descarga de poluentes, a limitação de operação da instalação a determinadas horas e a sua deslocação para outro local.

Por princípio, as medidas primárias devem ser consideradas prioritárias pois permitem uma redução na fonte da produção de dioxinas e não apenas uma transferência destes compostos de um meio para outro, o que ocorre com as medidas secundárias. As medidas terciárias não serão analisadas, visto que apenas se aplicam em casos especiais.

### Medidas primárias

As dioxinas podem ser emitidas pelas seguintes razões:

- são usadas como aditivo e libertadas como emissão atmosférica;
- formam-se a partir de precursores como os clorobenzenos, clorofenóis ou PCBs;
- formam-se através de uma síntese *de novo*.

### Controlo dos materiais a incinerar

A FAO “não recomenda” a incineração (e co-incineração) dos materiais mencionados na Tabela 33.

Tabela 33 – Materiais a serem excluídos, segundo a FAO, das centrais de incineração e co-incineração [5]

Método de incineração	Materiais não recomendados
Incineração a altas temperaturas em geral	Pesticidas inorgânicos
Incineradora de pequena escala sem lavador	Pesticidas contendo cloro, fósforo, enxofre ou azoto, e grandes quantidades de pesticidas em geral
Incineradora de pequena escala e incineradora móvel com lavador	Pesticidas contendo cloro, bromo ou outros halogéneos (segundo alguns critérios)
Co-incineradora	Pesticidas contendo cloro, bromo ou outros halogéneos (segundo alguns critérios)

### *Controlo da combustão*

Também é possível reduzir a produção de PCDD/Fs variando os parâmetros da combustão: temperatura, tempo de residência, concentração de O<sub>2</sub> e turbulência. Estes factores devem ser considerados em conjunto. Experiências mostraram que mais de 90% das PCDD/Fs são decompostas a uma temperatura de 800°C e tempo de residência de 1,5 s. A temperaturas superiores o tempo de residência poderá ser menor [29]. Além disso, é necessária uma turbulência suficientemente forte. Esta diminui com o aumento da temperatura, pelo que é necessário otimizar o processo de combustão tendo em conta esta situação. Para evitar a síntese *de novo* os gases de escape têm de ultrapassar a gama de temperaturas 500-200°C durante o arrefecimento tão rapidamente quanto possível. A temperaturas superiores a 200°C a concentração de PCDD/Fs aumenta rapidamente, pelo que tanto filtros como precipitadores electrostáticos se devem encontrar abaixo deste valor. A síntese *de novo* ainda pode ser minimizada reduzindo os níveis de CO e de carbono particular [29].

### *Inibição*

Existe ainda a possibilidade de inibir a produção de dioxinas limitando o efeito catalítico dos compostos metálicos presentes nos gases de escape, o que pode ser alcançado através do fornecimento de certas substâncias químicas (compostos à base de enxofre e aminas) à câmara de combustão. O objectivo principal é suprimir o processo de oxidação do ácido clorídrico (HCl), que produz Cl<sub>2</sub>, visto que este é responsável pelas reacções de cloração no decurso da combustão [29].

Apesar de testes laboratoriais promissores onde se observaram reduções de mais de 50%, este método não tem sido usado, em parte porque envolve frequentemente substâncias que apresentam riscos ambientais.

## Medidas secundárias

Apresenta-se na Tabela 34 um sumário das várias tecnologias existentes para remoção de dioxinas em fase gasosa. Seguidamente, faz-se uma breve descrição de cada uma.

Tabela 34 – Eficiências de remoção de PCDD/Fs através de vários processos [29]

Processo de remoção	Absorvente ou adsorvente	DRE*
Despoeirador	Despoeiramento através de um filtro	70%
Lavador	Coque betuminoso	50%
Torre de chuveiro e precipitador electrostático	Leite de cal	60%
Torre de chuveiro e precipitador electrostático	Leite de cal com carvão betuminoso	90%
Processos de leito fluidizado	Zeólitos (cerca de 500 mg/m <sup>3</sup> )	95%
Destruição catalítica	NH <sub>3</sub> ou H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	95-99% (DE até 85%)
Torre de chuveiro e filtro de mangas	Leite de cal com carvão betuminoso (cerca de 500 mg/m <sup>3</sup> )	98%
Processos de injeção em fluxo e filtro de mangas	Carvão betuminoso (cerca de 200 mg/m <sup>3</sup> )	99%
Processos de leito fluidizado	Carvão betuminoso (cerca de 80 mg/m <sup>3</sup> )	99,9%
Processos de leito fixo ou “viajante”	Coque de antracite	99,99%

\* - Cf. o capítulo 5.2, “Critérios para a destruição de POPs armazenados”

### Sistema de despoeiramento

É possível remover as dioxinas adsorvidas à superfície de partículas através da retenção destas num sistema de despoeiramento. Este método só deve ser usado quando a temperatura dos gases de escape é inferior a 200°C de modo a minimizar a síntese *de novo* e também porque o processo fica dificultado quando a temperatura ultrapassa os 400°C.

### Torre de chuveiro

Neste equipamento o absorvente (cal) é, primeiramente, atomizado. O gás de escape é absorvido na fase líquida e depois na fase sólida. Se for acoplado um precipitador electrostático para retenção das partículas, podem alcançar-se uma redução de PCDD/Fs emitidas para a atmosfera da ordem dos 60%. A eficiência pode ser aumentada até aos 90% através da adição de coque (até aos 500 mg/m<sup>3</sup>). E se, em substituição de um precipitador electrostático, se usar um filtro de mangas, o tempo de residência aumenta (visto que o gás demora mais tempo a ultrapassar o bolo que se aloja à superfície do filtro), atingindo-se então uma DRE de cerca de 97%.

### *Processos de injeção em fluxo*

O processo baseia-se na injeção de partículas finamente divididas do adsorvente (normalmente carvão activado) misturadas com calcário, cal ou outro material inerte (numa proporção de 20:80) no fluxo de gás. A temperatura pode atingir os 120°C devido à baixa pressão de vapor das dioxinas. O material inerte é adicionado para absorver o calor resultante das reacções exotérmicas, evitando assim a ignição do carvão. Como o carbono activado requerer medidas de protecção contra incêndios, têm-se procurado materiais alternativos. O uso de zeólitos (cristais de aluminossilicatos naturais ou sintetizados) parece ter bastante sucesso. A DRE pode atingir os 99%.

### *Processos de leito fluidizado com reciclagem do adsorvente*

Nestes processos o gás de escape atravessa uma placa de fundo porosa, elevando e atravessando o carvão activado e o material inerte (cal ou calcário, por exemplo) finamente divididos, formando um leito fluidizado. A temperatura recomendada é de 100 a 120°C. O adsorvente pode ser reciclado depois de recolhido num ciclone ou num filtro. Enquanto o carvão adsorve principalmente as PCDD/Fs e os metais pesados, o material inerte remove sobretudo HCl, HF e SO<sub>2</sub>. A vantagem deste método reside nos elevados tempos de residência do adsorvente e, portanto, do seu uso mais rentável. Por esta razão, a eficiência de remoção de dioxinas é consideravelmente superior à do processo de injeção em fluxo.

### *Processos de leito fixo e leito móvel*

Nos processos de leito fixo é usado como adsorvente carvão activado de hulha (diâmetros de 1 a 4 mm) ou de antracite (4 a 5 mm), atingindo o leito cerca de 1,5 m de altura. O carvão move-se lentamente desde o topo ao fundo do reactor enquanto os gases de escape o atravessam (a uma velocidade de 0,1 a 0,5 m/s) em contracorrente. O leito pode ainda ficar fixo no caso do atravessamento pelos efluentes ocorrer perpendicularmente. Durante todo este percurso, que pode demorar 4000 horas operacionais, o carvão activado vai adsorver poluentes (um período cerca de 10 vezes superior ao possível nos processos de injeção em fluxo e de leito fluidizado). É necessário substituir o leito regularmente, quando o bolo se torna demasiado espesso. Como resultado global, atingem-se DREs que ultrapassam os 99,98%.

### *Decomposição catalítica de dioxinas*

Medições realizadas em centrais de incineração mostraram que a redução selectiva dos óxidos de azoto dos gases de escape pode reduzir a formação de dioxinas em 85%. O processo requer um catalisador. Normalmente, para evitar a obstrução deste por partículas de grandes dimensões, só é aplicado após todas as etapas de limpeza e despoejamento,

mesmo que tal exija o reaquecimento do gás efluente. A maior vantagem deste processo reside no facto de não gerar resíduos, embora a capacidade de remoção de poluentes seja menor do que a do carvão activado.

#### *Processos de irradiação electrónica*

Quando bombardeadas com electrões as dioxinas podem ser reduzidas a ácidos orgânicos simples. A redução de emissões atinge os 99%. O processo, que consome pouca energia e parece ser rentável, ainda não é aplicado em larga escala.

## 5.4. Tecnologias alternativas de destruição de POPs

Os riscos inerentes à destruição de POPs através da incineração ou co-incineração são consideráveis, pelo que é preferível estudar cuidadosamente tecnologias alternativas que, embora também possam exigir investimentos avultados, dão maiores garantias de protecção ambiental e da saúde pública.

Apresenta-se na Tabela 35 um conjunto de métodos modernos de destruição de POPs.

Tabela 35 – Tecnologias alternativas para destruição de POPs [5]

Tecnologia	Descrição do processo	DE e DRE*
Redução química em fase gasosa	O hidrogénio reage com compostos orgânicos clorados, tais como os PCBs, a elevadas temperaturas (> 850°C), produzindo-se essencialmente metano e HCl. A reacção tem lugar numa atmosfera deficiente em oxigénio, o que previne a formação de PCDD/Fs. No entanto, se o gás resultante ou o gás ambiente contiverem compostos clorados (como o HCl), terão de ser tratados para se evitar a síntese <i>de novo</i> de dioxinas. É possível conter todas as emissões e resíduos para efectuar medições e o seu reprocessamento, se necessário. É importante monitorizar os sub-produtos da reacção bem como o destino de compostos inorgânicos voláteis como o mercúrio.	Ambas > 99,99%, atingindo-se mesmo os 100%
Oxidação electroquímica	A baixas temperaturas (< 80°C) e pressões atmosféricas, fazem-se reagir oxidantes gerados electroquimicamente com compostos organoclorados, formando-se dióxido de carbono, água e iões inorgânicos. Todas as emissões e resíduos podem ser capturados para testes e reprocessamento.	Desconhecidas
Metal fundido	Os organoclorados e outros materiais são oxidados numa cuba de metal fundido produzindo-se hidrogénio, monóxido de carbono, escórias cerâmicas e sub-produtos metálicos. Pode, no entanto, ser necessário um processo de combustão, o que requer o tratamento dos gases de escape. A US EPA reconhece este método como a melhor tecnologia actualmente disponível (BAT).	DE desconhecida DRE > 99,99%
Sais fundidos	Os organoclorados e outros materiais são oxidados numa cuba de sais alcalinos fundidos, a elevadas temperaturas (900-1000°C), produzindo-se dióxido de carbono, água, azoto, oxigénio e sais neutros. Os gases efluentes requerem tratamento (despoeiramento) e a quantidade de sais produzidos (que devem ser depositados em aterro) pode ser várias vezes superior à dos resíduos tratados.	DE provavelmente elevada DRE > 99,99%

Solvatação electrónica	Numa solução de electrões solvatados, os electrões livres convertem contaminantes em substâncias como o bifenil, benzeno, hidróxido de cálcio e cloreto de cálcio. Todos os resíduos e emissões podem ser recolhidos para medições e reprocessamento, se necessário.	DE: 86-100%
Oxidação supercrítica da água	Sob pressões e temperaturas elevadas, os organoclorados e outros materiais são oxidados em água, dióxido de carbono, iões de cloro, nitratos, sulfatos e fosfatos, consoante o material em causa. Os gases de escape não contêm, contudo, óxidos de azoto ou de enxofre nem vapores ácidos. As cinzas resultantes requerem um destino final seguro. É possível conter todas as emissões e resíduos para efectuar medições e o seu reprocessamento, se necessário.	DE desconhecida DRE > 99,99%
Pirólise por plasma	A passagem de uma corrente eléctrica por um gás a baixa pressão cria um campo térmico de plasma que pode atingir entre 5000 e 15 000°C. A estas temperaturas ocorre a oxidação dos organoclorados e de outros materiais em elementos simples (átomos), dando-se a sua recombinação em zonas mais frias. O processo parece ser semelhante à incineração, produzindo-se inclusivamente dioxinas.	DE desconhecidas DRE > 99,99%
Hidrogenação catalítica	Os organoclorados reagem com hidrogénio na presença de metais nobres que funcionam como catalisadores. Do processo resultam HCl e hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Ainda não existe informação detalhada sobre outros resíduos produzidos.	Ambas elevadas
Descloração catalisada em meio alcalino	Os organoclorados reagem com um polietileno glicol alcalino, formando um éter glicólico e/ou um composto hidroxilado que requer tratamento adicional, bem como um sal. Ocorre ainda produção de dioxinas cuja concentração nos resíduos sólidos pode, aparentemente, ser reduzida se os resíduos forem reintroduzidos no reactor. Se a reacção não for completa, podem formar-se congéneres de dioxinas com menor grau de cloração.	Baixas

\* - Cf. o capítulo 5.2, "Critérios para a destruição de POPs armazenados"

Deve notar-se, contudo, que muitas destas tecnologias ainda não se encontram suficientemente bem estudadas. Pode ser preferível optar, para a destruição imediata de poluentes persistentes armazenados, por uma tecnologia cujos resultados sejam mais previsíveis e fiáveis. Só uma investigação bibliográfica exhaustiva e a realização de testes permitirão esclarecer as dúvidas que subsistem.

## 5.5. Recomendações

De acordo com os princípios estabelecidos neste relatório e com os dados recolhidos, a transição para um ambiente livre de poluentes persistentes deverá ser gradual e obedecer a prioridades. A consagração do princípio da precaução está, naturalmente, subjacente, e deve ser tomado como orientador de toda e qualquer política no domínio da protecção do ambiente e da saúde pública.

Para a concretização desta política devem ser levadas em consideração as recomendações que se seguem.

## Em geral

- Utilizar, para destruição de POPs armazenados, tecnologias que não libertem poluentes persistentes (a incineração e co-incineração destes resíduos deve estar, em princípio, excluída à partida).
- Proceder à actualização de todos os valores de toxicidade equivalente legislativos para o sistema WHO-TEQ, que também considera o efeito de PCBs co-planares e monosubstituídos em *orto*; da mesma forma, utilizar este sistema em quaisquer análises efectuadas.
- Informar o público acerca de todos os dados obtidos relativamente à contaminação de alimentos, ar, água e solo com POPs, e emissões de indústrias e outras instalações com elevado potencial de produção de dioxinas (o princípio é o de que toda a informação deve estar facilmente acessível e traduzida numa linguagem compreensível pelo cidadão comum); sensibilizar a população para formas de minimizar a sua exposição aos POPs.

## Legislação

- Ratificar, tão rapidamente quanto possível, a Convenção de Estocolmo, e iniciar imediatamente a sua implementação.
- Ratificar, tão rapidamente quanto possível, o Protocolo da Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância, de 1998.
- Ratificar, tão rapidamente quanto possível, a Convenção de Roterdão, sobre o Consentimento Previamente Informado.
- Ratificar, tão rapidamente quanto possível, o Protocolo da Convenção de Londres para a Prevenção da Poluição Marinha Causada por Operações de Imersão de Detritos e outros Produtos, de 1996.
- Realizar o inventário de PCBs previsto na Directiva 96/59/CE (que já deveria estar concluído e que motivou mesmo uma acção no Tribunal Europeu de Justiça, ainda em curso).
- Proceder a uma avaliação sistemática dos meios existentes para aplicar os diversos diplomas, bem como do sucesso da sua implementação; simplificar os mecanismos burocráticos necessários em casos de violação, designadamente na comunicação interministerial.
- Passar a expressar os limites de emissão em termos de caudais e não de concentrações.
- Tornar obrigatória a reportação de todos os dados relacionados com POPs (uso, produção, análises, etc.) ao Instituto dos Resíduos e assegurar que ficam disponíveis publicamente.

### **Alimentação e saúde**

- Compilar informação relativamente a rações animais e alimentos, nomeadamente no que respeita aos métodos de produção (com identificação das etapas que apresentam maior risco de contaminação) e fluxos.
- Desenvolver um programa de análises a rações e alimentos com o objectivo de detectar dioxinas e outros POPs; concentrar esforços nos alimentos suspeitos de contaminação.
- Determinar, com precisão, a exposição a dioxinas e outros POPs via alimentação, dedicando maior atenção a grupos de risco (pescadores, agricultores, crianças, etc.).
- Aplicar a recomendação da WHO de 1-4 pg WHO-TEQ/(kg pc.dia).
- Estabelecer valores limite e guia de contaminação por POPs em alimentos chave.
- Desenvolver um programa de monitorização sistemática de POPs no leite materno, sangue e tecidos adiposos, agrupando os dados segundo sexo e faixas etárias.
- Promover investigação acerca dos efeitos dos poluentes persistentes na saúde humana, inclusivamente dos efeitos agudos resultantes da exposição a elevadas doses durante curtos períodos.

### **Ecotoxicologia**

- Identificar *habitats* e áreas especialmente sensíveis aos efeitos dos poluentes persistentes.
- Estabelecer valores guia de contaminação de diversos meios ambientais, animais e plantas, cuja ultrapassagem obrigue à implementação de medidas correctivas.

### **Inventários e análises**

- Desenvolver um cuidadoso inventário de todas as fontes de POPs em Portugal (incluindo emissões para a atmosfera, água e solo), bem como do nível de contaminação ambiental em vários meios; este inventário deve ser baseado no maior número possível de medições e análises.
- Caso o inventário seja realizado com base em factores de emissão, é fundamental que existam estatísticas precisas e fiáveis sobre diversos temas; a equipa responsável pelo inventário deve incorporar peritos do Instituto Nacional de Estatística.
- Determinar com precisão as fontes responsáveis por concentrações muito elevadas de dioxinas na região do Porto.
- Os inventários de libertação de dioxinas para o solo devem concentrar especial atenção à produção de pesticidas, visto que é a principal fonte de contaminação.

- Os inventários de libertação de dioxinas para a água devem dedicar especial atenção ao tratamento de águas residuais e ao destino das lamas resultantes, visto que nesta etapa é retida uma parte significativa das PCDD/Fs; deve ainda ser aprofundado o conhecimento de actividades como a produção e uso de pesticidas, produção de químicos, incêndios acidentais, deposição de RSUs em aterros e metalurgia de metais não-ferrosos.
- Normalizar os métodos de inventariação de emissões para assegurar a comparabilidade dos dados (recomenda-se a aplicação do “EMEP/UNECE Guidebook” [26] para as emissões atmosféricas); os métodos analíticos também devem obedecer, sempre, a métodos normalizados cuja precisão e exactidão são conhecidas.
- Criar um laboratório estatal de referência capaz de proceder a análises de PCDD/Fs, de PCBs e de outros POPs.

### **Processos industriais, outras fontes e materiais**

#### *Em geral*

- Evitar a introdução e expansão de processos ou indústrias que produzem POPs (quer deliberadamente quer como resíduo).
- Eliminar gradualmente os processos e indústrias que produzem POPs (quer deliberadamente quer como resíduo) e promover a sua substituição por outros que não envolvam cloro, sempre que das alternativas resulte um menor impacto ambiental.
- Promover a substituição de materiais e de produtos clorados por outros livres deste elemento.
- Implementar um plano de acção social de ajuda aos trabalhadores e comunidades afectados pela transição industrial referida.
- Nos processos para os quais não existam substitutos não clorados viáveis, devem aplicar-se as melhores tecnologias disponíveis (BAT) por forma a minimizar as emissões.
- Coordenar as medidas de prevenção e controlo da poluição, nomeadamente em sede de licenciamento ambiental, bem como as acções de avaliação e prevenção de acidentes industriais ou de armazenagem de alto risco.
- Analisar o ciclo de vida de produtos suspeitos de conterem POPs.

#### *Incineração de RSUs e de resíduos hospitalares*

- Até serem desactivadas, as centrais de incineração de RSUs devem incorporar filtros catalíticos para minimizar a emissão de PCDD/Fs para o solo.

- Realizar a amostragem de dioxinas em contínuo e tornar públicos os dados resultantes, por exemplo via internet; as amostragens devem incidir não apenas sobre os gases de escape mas também sobre as cinzas volantes, cinzas de fundo e escórias.
- Os planos de monitorização ambiental devem prever um número muito maior de amostragens a PCDD/Fs ao solo, água, ar, sedimentos, seres vivos e alimentos, e estender-se por vários anos, para que seja possível avaliar devidamente o impacto das centrais sobre a saúde pública e ecossistemas.
- Eliminar, com a brevidade e extensão possíveis, a incineração de resíduos hospitalares e substituir este método por alternativas com menores impactos ambientais.

#### *Siderurgias de minério de ferro*

- Analisar imediatamente os gases de escape, bem como as emissões para o solo e para a água de todas as instalações existentes.
- Implementar um sistema de monitorização semi-contínuo das emissões atmosféricas de PCDD/Fs.

#### *Caldeiras de arco eléctrico*

- Instalar as BAT de controlo de emissões.
- Implementar um sistema de monitorização semi-contínuo das emissões atmosféricas de PCDD/Fs.
- Desenvolver métodos de processamento dos filtros para evitar a contaminação do ambiente através das cinzas volantes.

#### *Outros sectores industriais*

- Realizar uma avaliação de instalações emissoras de dioxinas de pequena escala, mas com relevância regional ou local (eventualmente a produzir quantidades anormais de PCDD/Fs); um método rentável que pode ser aplicado para o efeito consiste na recolha das cinzas volantes provenientes dos filtros e analisar o seu conteúdo.
- Instalar filtros catalíticos nas instalações com maiores emissões de POPs sempre que não existam alternativas ou até à sua implementação.

#### *Combustão doméstica de combustíveis sólidos*

- Informar devidamente os consumidores acerca dos riscos que envolve a combustão de certo tipo de materiais em lareiras e salamandras (por exemplo, através de avisos impressos nas embalagens dos produtos).

## 6. Conclusões

Ao longo deste relatório identificaram-se as principais questões ambientais e de saúde pública relacionadas com os POPs, bem como dados nacionais e europeus que ilustram o grau de contaminação corrente por dioxinas e as principais vias de exposição. Sugeriram-se ainda tecnologias alternativas para a destruição de POPs armazenados, nomeadamente PCBs.

A Convenção de Estocolmo é actualmente o principal mecanismo internacional para controlar e eliminar a produção e uso de doze POPs. O Governo português já anunciou a intenção de a ratificar rapidamente, o que é uma medida positiva. Complementando este gesto político é necessário que seja posto em prática um plano detalhado com vista ao cumprimento do que a Convenção estabelece. No capítulo anterior, “Recomendações”, propõem-se várias medidas concretas que podem servir de base de trabalho.

Apesar de vários condicionalismos abordados ao longo deste relatório, a sua elaboração permitiu concluir que:

- a informação existente é claramente insuficiente, ao que acresce o facto de a maior parte ter sido encomendada por empresas privadas sem controlo por parte do Governo;
- não existe qualquer estudo científico acerca da exposição total dos portugueses aos doze POPs, designadamente a PCDD/Fs e a PCBs (existem apenas algumas análises efectuadas a alimentos no âmbito dos planos de monitorização da Lipor II e Valorsul); os dados espanhóis sugerem que se poderá estar a ultrapassar o limite máximo que a WHO considera tolerável: 4 pg WHO-TEQ/(kg pc.dia);
- os planos de monitorização ambiental de grandes instalações susceptíveis de produção considerável de dioxinas prevêm um número muito reduzido de amostras, o que condiciona a validade dos resultados e da avaliação das consequências da laboração na saúde e no ambiente;
- aparentemente, os níveis de contaminação com dioxinas do leite materno, sangue, alimentos, ar, solo e água em Portugal são semelhantes aos encontrados nos restantes países europeus; no entanto, como se desconhece a relação entre estas concentrações e a exposição a dioxinas pelo Homem e seres vivos, não é possível averiguar o risco que correm;
- o alimento mais contaminado por dioxinas é o peixe, seguido das carnes (excluindo aves) e ovos; leite e lacticínios, aves, óleos e gorduras e pão e cereais apresentam níveis de PCDD/Fs inferiores; frutos e hortaliças são os menos contaminados;

- os alimentos que mais contribuem para a ingestão de dioxinas via alimentação (na Alemanha) são o leite e a carne, seguidos do peixe e, com menor importância, óleos vegetais, pão e cereais e ovos;
- aparentemente, os produtos de origem vegetal consumidos em Portugal não se encontram contaminados ou apresentam uma contaminação reduzida pelos pesticidas mencionados na Convenção de Estocolmo (excluindo o mirex, ao qual não foram feitas análises);
- as principais fontes de emissão atmosférica de dioxinas são os processos de combustão (cerca de 83% do total); na região do Porto e, porventura, noutras regiões, a metalurgia de metais não-ferrosos também assume particular relevância;
- as principais fontes de emissão de dioxinas para o solo e para a água são os processos industriais (especialmente a produção de pesticidas), a gestão de resíduos e os incêndios; a estimativa de emissões para a água está associada a uma incerteza muito elevada;
- a utilização de POPs em materiais e processos produtivos pode ser, na maior parte dos casos, prescindível; quando não existirem substitutos com menores impactos ambientais e for inviável cessar a actividade em causa, existem ainda assim várias tecnologias de fim-de-linha que permitem mitigar a emissão de dioxinas;
- existem vários métodos alternativos para a destruição de POPs que requerem, no entanto, maior investigação no sentido de se verificarem as vantagens que parecem apresentar relativamente a processos convencionais, como a incineração e co-incineração.

## 7. Anexos

### 7.1. Lista de químicos prioritários da Convenção OSPAR

- Dioxinas.
- Furanos.
- Bifenilos policlorados.
- Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.
- Pentaclorofenol.
- Parafinas cloradas de cadeia curta.
- Isómeros de hexaclorociclohexano.
- Compostos com mercúrio e compostos orgânicos com mercúrio.
- Cádmiio.
- Compostos com chumbo e compostos orgânicos com chumbo.
- Compostos orgânicos de estanho.
- Nonilfenóis, etoxilatos e substâncias relacionadas.
- Xileno.
- Retardadores de chama bromados.
- Certos ftalatos – dibutilftalato e dietilexiftalato.

### 7.2. Factores de toxicidade equivalente do Esquema Internacional de Toxicidade Equivalente (I-TEQ)

Composto	TEF
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,001

### 7.3. Factores de toxicidade equivalente da WHO (WHO-TEQ) para mamíferos (incluindo humanos), aves e peixes

	Mamíferos (incluindo humanos)	Aves	Peixes
<b>Dioxinas</b>			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,05	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,01	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	<0,001	0,001
OCDD	0,0001	0,0001	<0,0001
<b>Furanos</b>			
2,3,7,8-TCDF	0,1	1	0,05
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,1	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,0001	<0,0001
<b>PCBs*</b>			
3,4,4',5'-TCB (81)	0,0001	0,1	0,0005
3,3',4,4'-TCB (77)	0,0001	0,05	0,0001
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	0,1	0,1	0,005
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,01	0,001	0,00005
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,0001	0,0001	<0,000005
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	0,0005	0,0001	<0,000005
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	0,0001	0,00001	<0,000005
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	0,0001	0,00001	<0,000005
2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	0,0005	0,0001	<0,000005
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,0005	0,0001	<0,000005
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,00001	0,00001	<0,000005
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,0001	0,00001	<0,000005

\* - Os números entre parênteses correspondem aos códigos da IUPAC

Nota: a nomenclatura dos compostos encontra-se no capítulo 1, "Abreviaturas, unidades e nomenclatura"

## 7.4. Lista das empresas e instituições contactadas

- A Inovadora – Fiscalização Preventiva de Géneros Alimentícios, Lda.
- A Qualidade – Sociedade Controlo de Qualidade de Água, Lda.
- Acumuladores Autosil, S.A.
- AGIP Portugal-Combustíveis, S.A.
- Agrevo-Hoechst-Schering-Agrevo – Produtos para a Agricultura, Lda.
- Agripaza – Desenvolvimento Técnico e Comércio de Produtos Agro-Pecuários, Lda.
- Agroleico – Laboratórios de Análises Químicas e Bacteriológicas, Lda.
- Agroquisa – Agroquímicos, S.A.
- Ajotaqua – Tratamento de Efluentes Industriais, Lda.
- Alg – Tratamento de Águas, Lda.
- Alimentar, Lda.
- Alquímica – Química Industrial, Lda.
- Alstom – Equipamentos de Energia e Transporte, Lda.
- Amaro Tavares & Filho, Lda. Produtos para a Agricultura e Pecuária (At&F)
- Ambiaive – Sistemas de Tratamento de Águas e Efluentes, Lda.
- Ambiente – Recuperação de Materiais Plásticos, Lda.
- Ambilusa – Tratamento de Águas, Lda.
- Ambisegur, Lda.
- Angelo H. V. Pinto – Produtos Químicos e Farmacêuticos
- Aqua – Associação de Qualidade Ambiental
- Aqua Pura – Tratamento e Controlo de Águas, Lda.
- Aquamor – Manutenção de Equipamentos Industriais, Lda.
- Ashland Química Portuguesa, Lda.
- Associação Nacional de Protecção das Plantas
- Atlansul – Intercâmbio Comercial do Atlântico Sul, S.A.
- BASF Portuguesa, Lda.
- Bayer Portugal, S.A.
- BetzDearborn Portuguesa, Lda.
- Bhb – Sistemas de Controlo e Medida, Lda.
- Biochem Ibérica – Químicos Agrícolas e Industriais, Lda.
- Biocontec – Biotecnologia e Ambiente, Lda.
- Biogera – Tratamento Bioquímicos de Águas, Lda.
- Biomercado – Serviços em Ambiente, Lda.
- BP Portuguesa, S.A.
- Cadubal – Companhia de Adubos, Lda.
- CBO – Gabinete de Estudos da Água, Lda.
- Centro Agro-Técnico de Fumigações, Lda.
- Ciba-Geigy Portuguesa, Lda.
- Clinaqua – Análises de Água, Lda.
- Companhia de Celulose do Caima, S.A.
- Controlab – Laboratório de Análises Químicas, Físicas e Biológicas, Lda.
- Cyanamid Ibérica, S.A.
- Danifer – Higiene Industrial, Lda.
- Deco – Associação de Defesa do Consumidor
- Direcção Regional da Agricultura de Entre-Douro e Minho
- Direcção Regional do Ambiente – Alentejo
- Direcção Regional do Ambiente – Algarve
- Direcção Regional do Ambiente – Centro
- Direcção Regional do Ambiente – Lisboa e Vale do Tejo
- Direcção Regional do Ambiente – Norte
- Divisão de Laboratórios da Direcção Regional da Agricultura de Entre-Douro e Minho
- Dupont Ibérica, S.A.
- Efacec – Ambiente, S.A.
- Embalgarve, Embalagens e Equipamentos Agrícolas e Industriais, Lda.
- Emilio de Azevedo Campos & C<sup>a</sup>, Lda.
- Escola Superior Agrária de Beja – Laboratórios de Solos
- Escola Superior Agrária de Castelo Branco – Laboratório de Solos
- Escola Superior Agrária de Coimbra – Laboratório de Solos
- Escola Superior Agrária de Santarém – Laboratório de Solos
- Faracruz – Farmácia Agrícola, Lda.
- Farmácia Confiança
- Fiscalização Particular de Géneros Alimentícios, Lda.
- Fitoquímica – Produtos para a Agricultura, Lda.
- Formas e Conteúdos – Consultoria
- Gália – Importação e Distribuição, Lda.
- Garantia – Sociedade de Fiscalização Preventiva de Géneros Alimentícios, Lda.
- Gascontrol – Controlo Ambiental e Pesquisa de Gases, Lda.
- Gasin – Gases Industriais, S.A.

- Geoestudos – Estudos de Geologia e Hidrogeologia, Lda.
- Groquifar
- Grupágua – Sociedade de Produtos Químicos Industriais, Lda.
- Has – Higiene Segurança e Ambiente
- Herbex Produtos Químicos, Lda.
- Iberbio
- Infarmed
- Instituto da Água da Região Norte
- Instituto de Hidráulica e Recursos Hídricos
- Instituto de Hidráulica, Engenharia Rural e Ambiente do Ministério da Agricultura
- Instituto de Patologia e Imunologia Molecular da Universidade do Porto
- Instituto Nacional de Defesa do Consumidor
- Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
- Instituto Nacional de Saúde “Dr. Ricardo Jorge”
- J. L. Vieira, Lda.
- Janssen Farmacêutica Portugal, Lda.
- José Manuel Araújo, Lda.
- L. Gobbi, S.R.L.
- L.P.Q. – Laboratório Pro-Qualidade, S.A.
- LAAEI – Laboratório de Análises de Águas e Efluentes Industriais, Lda.
- Labanatec – Laboratório de Análises, Lda.
- Labnorma – Equipamentos de Controlo de Qualidade e Investigação, Lda.
- Laboratório Agrícola da Madeira
- Laboratório de Águas do Litoral Alentejano, Lda.
- Laboratório de Análise de Águas Maria Arminda Nunes de Oliveira, Lda.
- Laboratório de Análises de Solo da Universidade de Évora
- Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico
- Laboratório Irmãos Santos – Análises de Produtos Alimentares, Lda.
- Laboratório Pró-Qualidade, S.A.
- Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva
- Laboratório Tomaz
- Labtest – Portugal Testes Laboratoriais, Lda.
- Lainco Portugal, Lda.
- LCQA – Laboratórios de Controlo
- Linde Sogás, Lda. Liqual – Especialidades Químicas Industriais, Lda.
- Makhteshim Agan
- Marconi – Telecomunicações, Lda.
- Merck Farma e Química, S.A.
- Merck Sharp & Dohme, Lda.
- Microágua – Análises Microbiológicas e Químicas de Águas, Lda.
- Miguel Oliveira Sucessores, S.A.
- Mitsui & Co Portugal, Lda.
- Moysés Cardoso & C<sup>a</sup>
- MSD Agvet-Merck
- Nalco Portuguesa Química Industrial, Lda.
- Nemus – Gestão e Requalificação Ambiental, Lda.
- Neoquímica – Exportação e Importação, S.A.
- Norcete – Estudos e Montagens Eléctricas, Lda.
- Nostoc – Laboratório de Investigação Biológica, Lda.
- Novartis Agro, Lda.
- Nubiola Produtos Químicos
- Núcleo de Prestação de Serviços à Comunidade na Área da Ecologia da Hidrosfera
- Nutea de Portugal – Agro Indústria e Alimentação, Lda.
- Pesteuropa – Pesticidas e Aplicações, Lda.
- Petrogal – Petróleos de Portugal, S.A.
- Petroibérica – Sociedade de Petróleos Ibero-Latinos, S.A.
- Philips Portuguesa, Lda.
- Portugal, Lda.
- Prochiqueme – Produtos Químicos Industriais, Lda.
- Produtos Sandoz, Lda.
- Prolixo – Reciclagem, Tratamento e Eliminação de Resíduos Industriais
- Publiambiente – Equipamentos e Serviços para a Protecção do Ambiente, Lda.
- Qualabe Alimentar, Lda.
- Qualidade Alimentar, Lda.
- Quicom – União Comercial de Produtos Químicos, Lda.
- Quimagro – Agroquímica e Biotecnia, Lda.
- Química Industrial
- Quiminova, Química Industrial e Agrícola, Lda.
- Quimipol Portugal – Produtos Químicos Industriais, Lda.
- Quimitejo – Produtos Químicos, Lda.
- Quimiteste – Engenharia e Tecnologia
- Reagente 5 – Química e Electrónica, Lda.
- Reciclagem de Resíduos Industriais, S.A.
- Rentokil Portugal – Serviços de Protecção Ambiental, Lda.

- Repsol Portugal – Petróleo e Derivados, Lda.
- Rivaz Química, Lda.
- Rodrigo Costa Gomes, Lda.
- S.P.I. – Sociedade de Petróleo Independente, S.A.
- Sampaio & Rodrigues, Lda.
- Samtra – Saúde e Ambiente de Trabalho Estudos e Projectos, Lda.
- Setric Portugal – Produtos para Aquariofilia
- Shell Portuguesa, Lda.
- SIEB –Consultoria e Engenharia, S.A.
- Siemens, S.A.
- Sika – Indústria Química, Lda.
- Sinópsia – Produtos Químicos e Óleos Lubrificantes, Lda.
- Sociedade Permutadora, S.A.
- Sociedade Portuguesa do Acumulador Tudor, S.A.
- Solvay Portugal – Produtos Químicos, S.A.
- Sondeca – Material de Sondagens, Lda.
- STA – Saúde Trabalho e Ambiente, Lda.
- Total – Empresa Portuguesa de Petróleos, S.A.
- Totalfina Portugal – Companhia de Petróleos, S.A.
- UBC – Produtos Farmacêuticos, Lda.
- Uniamb – Actividades Ambientais, Lda.
- União Industrial Têxtil e Química, S.A.
- Uniteca, Lda.
- Unsida – Processos Químicos, Lda.
- Vetlima – Sociedade Distribuidora de Produtos Agro-Pecuários, Lda.
- Zeneca Agro

## 8. Bibliografia

- [1] Allsopp, Michelle; Santillo, David; Johnston, Paul; Stringer, Ruth (1999). The tip of the iceberg. Greenpeace International, Amsterdam.  
<http://www.greenpeace.org/~toxics/reports/reports.html>
- [2] Bernes, Claes (1998). Persistent organic pollutants: a swedish view of an international problem. Swedish Environmental Protection Agency, Estocolmo.
- [3] Buckley-Golder, D. (1999). Compilation of EU dioxin exposure and health data. AEA Technology, Oxfordshire. <http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/download.htm>
- [4] Carvalho, C.; Campo, E.; Martins, D.; Raposo, A.; Viveiros, A.; e Betoréu, M. (2001). Dioxinas: origens e efeitos na população humana. Ordem dos Biólogos, Biologias, nº 3. <http://www.ordembiologos.pt/Biologias/N3/Dioxinas.pdf>
- [5] Costner, Pat. (1998). Technical criteria for the destruction of stockpiled persistent organic pollutants . Greenpeace International.  
<http://www.greenpeace.org/~toxics/reports/reports.html>
- [6] Coutinho, Miguel; Borrego, Carlos; Ferreira, C. (1998). Atmospheric emissions of PCDD/PCDF and heavy metals in the Oporto urban area. Organohalogen compounds, 36: 153-156.
- [7] Coutinho, Miguel; Conceição, Miguel; Borrego, Carlos; e Nunes, Myriam (1998). Atmospheric impact assessment and monitoring of dioxin emissions of municipal solid waste incinerators in Portugal. Chemosphere, 37: 2119-2125.
- [8] Coutinho, Miguel; Ferreira, Joana; Gomes, Paulo; Mata, Paula; e Borrego, Carlos (2001). Atmospheric baseline levels of PCDD and PCDF in the region of Oporto. Chemosphere, 43: 497-500.
- [9] Coutinho, Miguel; Ferreira, Joana; Gomes, Paulo; Mata, Paula; e Borrego, Carlos (2001). Níveis atmosféricos de dioxinas e furanos em Portugal. Universidade de Aveiro. Actas da VII Conferência Nacional da Qualidade do Ambiente, pág. 680-690.
- [10] Direcção Geral de Protecção das Culturas (1999). Guia dos produtos fitofarmacêuticos. Condições de utilização – lista dos produtos com venda autorizada. DGPC, Oeiras. <http://www.dgpc.min-agricultura.pt/fitofarma.htm>
- [11] Direcção Geral de Protecção das Culturas (1999). Resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal: 1995-1997. DGPC, Oeiras.  
<http://www.dgpc.min-agricultura.pt/fitofarma.htm>
- [12] Direcção Geral de Protecção das Culturas (2001). Resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal: 1999. DGPC, Oeiras.  
<http://www.dgpc.min-agricultura.pt/fitofarma.htm>

- [13] Fiedler, Heidelore; Hutzinger, Otto; Welsch-Pausch, Kerstin; Schmiedinger, Andreas (2000). Evaluation of the occurrence of PCDD/PCDF and POPs in wastes and their potential to enter the foodchain. University of Bayreuth – Ecological Chemistry and Geochemistry, Bayreuth.  
[http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/001-ubt\\_final.pdf](http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/001-ubt_final.pdf)
- [14] Formosinho, Sebastião; Pio, Casimiro; Barros, José; Cavalheiro, José (2000). Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos. Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-incineração, Aveiro.
- [15] IDAD (2000). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: qualidade do ar: situação de referência. Relatório 3.2000-99/08. IDAD, Aveiro.
- [16] IDAD (2000). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: recursos hídricos: fase de testes. IDAD, Aveiro.
- [17] IDAD (2000). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: recursos hídricos: situação de referência. Relatório 2.2000-99/08. IDAD, Aveiro.
- [18] IDAD (2000). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: biomonitorização: fase de testes. Relatório IMA 31.00-99/08. IDAD, Aveiro.
- [19] IDAD (2000). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: biomonitorização: situação de referência. Relatório 9.2000-99/08. IDAD, Aveiro.
- [20] IDAD (2000). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: dados ambientais e biológicos de referência. Relatório 59.99-99/08, IDAD, Aveiro.
- [21] IDAD (2001). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: qualidade do ar: fase de operação. Relatório IMA 3.01-00/13. IDAD, Aveiro.
- [22] IDAD (2001). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: recursos hídricos: fase de operação. Relatório IMA4.01-00/12. IDAD, Aveiro.
- [23] IDAD (2001). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: biomonitorização: fase de operação. Relatório IMA 13.00-00/12. IDAD, Aveiro.
- [24] IDAD (2001). Programa de monitorização externa da Lipor II: programa de monitorização ambiental: biomonitorização: Inverno 2000/2001. Relatório IMA 39.01-00/12. IDAD, Aveiro.

- [25] Luscombe, Darryl; Costner, Pat (2001). Zero toxics: sources of by-product POPs and their elimination. Greenpeace International.  
<http://www.greenpeace.org/~toxics/reports/reports.html>
- [26] McInnes, G. (1996). EMEP/CORINAIR atmospheric emission inventory guidebook.  
<http://reports.eea.eu.int/EMEPCORINAIR/en>
- [27] Port'Ambiente (2000). Central de tratamento de resíduos sólidos Lipor II: relatório dos resultados do auto-controlo periódico das emissões para a atmosfera: dioxinas e furanos, Agosto de 2000. Port'Ambiente, Porto.
- [28] Port'Ambiente (2000). Central de tratamento de resíduos sólidos Lipor II: relatório dos resultados do auto-controlo periódico das emissões para a atmosfera: dioxinas e furanos, Abril de 2000. Port'Ambiente, Porto.
- [29] Quass, Ulrich; Fermann, Michael; Bröker, Günter (1997). Identification of relevant industrial sources of dioxins and furans in Europe. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.  
<http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/download.htm>
- [30] Quass, Ulrich; Fermann, Michael; Bröker, Günter (2000). The european dioxin emission inventory: stage II. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.  
<http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/download.htm>
- [31] Thornton, Joe (2000). Pandora's poison: chlorine, health, and a new environmental strategy. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
- [32] Valorsul (2001). Valorizar os resíduos, monitorizar o ambiente: monitorização descontinua da qualidade do ar. Valorsul.
- [33] Valorsul (2001). Valorizar os resíduos, monitorizar o ambiente: monitorização da saúde pública. Valorsul.
- [34] Wenborn, M.; King, K.; Buckley-Golder, D.; Gascon, J. (1999). Releases of dioxins and furans to land and water in Europe. AEA Technology, Oxfordshire.  
<http://europa.eu.int/comm/environment/dioxin/download.htm>
- [35] World Wildlife Fund (1999). Issue brief: successful, safe, and sustainable alternatives to persistent organic pollutants. WWF, Washington, D.C.  
[http://www.panda.org/toxics/downloads/successful\\_english.pdf](http://www.panda.org/toxics/downloads/successful_english.pdf)