

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Metodologia de Análise de Dioxinas em
Cinzas Obtidas da Incineração de Couro *Wet-Blue***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cristina Stein Hoff

Porto Alegre

2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Metodologia de Análise de Dioxinas em
Cinzas Obtidas da Incineração de Couro *Wet-Blue***

Cristina Stein Hoff

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e desenvolvimento de processos

Orientadores:

Prof^a. Dra. Ligia Damasceno Ferreira Marczak
PPGEQ/UFRGS

Dra. Maria Cândida Mendes

Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC

Porto Alegre

2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Metodologia de Análise de Dioxinas em Cinzas Obtidas da Incineração de Couro Wet-Blue*, elaborada por Cristina Stein Hoff, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Eng. Dr. Júlio César Trois Endres
Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC

Prof.^a Dra. Talita Furnaletto Mendes
PPGEQ/UFRGS

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio
PPGEQ/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Adriano e meu filho Lucas, pelo amor, incentivo e compreensão;

Às minhas orientadoras Lúcia e Maria Cândida, pela força e amizade;

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFRGS e funcionários da Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC), pela sua dedicação;

À CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 POLICLORADAS DIBENZO-P-DIOXINAS E DIBENZOFURANOS : DEFINIÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	3
2.1.1 <i>Fases Gás/Partícula de PCDDs e PCDFs</i>	10
2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO E TRANSFORMAÇÃO.....	11
2.2.1 <i>Processos Naturais de Remoção</i>	11
2.2.2 <i>Transformações de PCDDs e PCDFs da Fase Gás</i>	12
2.2.3 <i>Transformações de PCDDs e PCDFs da Fase Partícula</i>	12
2.3 FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS.....	13
2.3.1 <i>Mecanismos de Formação</i>	13
2.3.1.1 <i>Mecanismos de Formação de Produtos de Combustão Incompleta</i>	14
2.4 ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS.....	25
2.4.1 <i>Extração</i>	26
2.4.1.1 <i>Extração de Solos, Sedimentos e Cinzas</i>	26
2.4.2 <i>Clean-up e Fracionamento</i>	27
2.4.3 <i>Análise em Cromatografia Gasosa</i>	28
3. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	33
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO.....	33
3.1.1 <i>Amostragem</i>	33
3.1.2 <i>Análise Granulométrica</i>	34
3.1.3 <i>Determinação do Teor de Umidade</i>	36
3.1.4 <i>Determinação do Teor de Matéria Volátil</i>	36
3.1.5 <i>Determinação do Teor de Cinzas</i>	37
3.1.6 <i>Determinação do Carbono Fixo</i>	38
3.1.7 <i>Determinação de Cloretos Totais</i>	38
3.1.8 <i>Análise de Superfície</i>	39
3.1.9 <i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	42
3.1.10 <i>Análise Elementar</i>	43

3.2 TESTES DE INCINERAÇÃO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	44
3.2.1 <i>Descrição do Equipamento</i>	44
3.2.2 <i>Operação do Reator de Gaseificação</i>	47
3.2.3 <i>Análise Granulométrica das Cinzas</i>	49
3.2.4 <i>Análise de MEV nas Cinzas</i>	50
4. MÉTODOS ANALÍTICOS	53
4.1 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE DIOXINAS POLICLORADAS.....	53
4.1.1 <i>Coleta e Armazenamento das Amostras</i>	56
4.1.2 <i>Extração das Amostras</i>	56
4.1.2.1 <i>Extração de Cinzas</i>	57
4.1.3 <i>Concentração por Evaporador Rotativo</i>	57
4.1.4 <i>Micro-concentração: Técnica de Evaporação com Gás Nitrogênio (N₂)</i>	58
4.1.5 <i>Operações de Clean-up do Extrato</i>	58
4.1.6 <i>Concentração Final</i>	60
4.1.7 <i>Condições Cromatográficas</i>	60
4.2 ANÁLISES DE DIOXINAS EM CINZAS DE COURO.....	61
4.2.1 <i>Condições Operacionais do Cromatógrafo</i>	61
4.2.2 <i>Extração das Amostras de Cinzas do Couro Wet-Blue</i>	63
4.2.3 <i>Clean-up dos Extratos</i>	66
4.2.4 <i>Concentração das Amostras</i>	67
5. RESULTADOS	68
5.1 ANÁLISE DOS EXTRATOS EM CROMATOGRAFIA GASOSA.....	68
5.1.1 <i>Verificação dos Compostos Constituintes do Padrão Analítico</i>	68
5.1.2 <i>Análises das Amostras Matrizes Contaminadas</i>	69
5.1.3 <i>Cálculo da Eficiência do Método de Extração</i>	71
5.1.4 <i>Limite de Sensibilidade</i>	71
5.2 ANÁLISE EM ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	72
6. CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE A – ESPECTROS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	79
APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS	82
APÊNDICE C – ESPECTROS DE MASSAS	87
APÊNDICE D – PARÂMETROS OPERACIONAIS	101

RESUMO

O presente trabalho trata da validação de uma metodologia de análise para a determinação de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) em cinzas obtidas através de um processo de incineração de aparas de couro *wet-blue*. As dioxinas, compostos de extrema toxicidade, podem ser formadas na superfície das partículas de cinzas em reações de combustão. O mecanismo de formação de PCDDs requer uma atmosfera rica em oxigênio, uma fonte de cloro e a presença na cinza de um metal capaz de catalizar uma reação Deacon. O couro *wet-blue* apresenta em sua composição os precursores para a formação de dioxinas tais como o cloro e o metal catalisador sódio, cuja presença destes elementos foi comprovada por análises de superfície realizadas no couro e nas cinzas usando as técnicas de *Rutherford Back-scattering Spectrometry* (RBS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Desta forma, torna-se necessária a análise de dioxinas em cinzas de couro para especificar seu tratamento e destino final. As cinzas de couro foram obtidas numa unidade de bancada de incineração com reator de leito fixo, processo conhecido como GCC (Gaseificação e Combustão Combinadas). A metodologia utilizada para analisar dioxinas nas cinzas de couro foi baseada no Método 8280B da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA-USA). Este método descreve os procedimentos de extração de matrizes específicas, o clean-up para os analitos específicos e a determinação de dioxinas através das técnicas de cromatografia gasosa de alta resolução e espectrometria de massa de baixa resolução. O sucesso da análise depende da preparação dos extratos das amostras, etapa conhecida como *clean-up*, a qual é descrita minuciosamente neste trabalho, incluindo a montagem das colunas cromatográficas. A eficiência de extração das dioxinas foi obtida com os resultados comparativos das análises entre matrizes contaminadas com solução padrão de dioxinas e o padrão analítico. A validação deste método para análise de dioxinas policloradas em cinzas de couro *wet-blue* foi considerada satisfatória para os objetivos do trabalho, uma vez que a eficiência de extração de dioxinas obtida ficou dentro dos critérios estabelecidos pelo método.

ABSTRACT

The present work studies the validation of analysis methods for the detection polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) in fly-ash obtained from the incinerator of wet-blue leather. Dioxins, compounds of extreme toxicity, can be formed on the surface of the fly-ash particles in combustion reactions. The key requirements for PCDDs formation mechanism are oxygen-rich environment, a source of chlorine, and the presence in the fly-ash, of a metal capable of catalysing a Deacon reaction. Precursors for the formation reactions of dioxins are in the composition of the wet-blue leather such as chlorine and the catalyst metal sodium that their presence are proved by surface analysis technique *Rutherford Back-scattering Spectrometry* (RBS) and *Electronics Microscopy* in leather and fly-ash samples. Thus it's necessary the analysis of dioxins in leather fly-ash to specify your treatment and final deposit. Fly-ash have been obtained from a scale-up incinerator with fix bed reactor, process called GCC (Gaseification and Combustion Combined). The method used to analyze dioxins in leather fly-ash has been found on Method 8280B of the Environmental Protection Agency – USA (EPA-USA). This method contains procedures for a matrix-specific extraction, analyte-specific cleanup, and high-resolution capillary column gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS) techniques. The successful analysis depend on the efficiency of the cleanup procedures, whose procedures are described in this work containing chromatography columns procedures. The efficiency of the extraction has been gotten with comparative results between contaminated matrices and standard solution. This method validation for analysis of PCDDs in wet-blue leather fly-ash samples has been considered satisfactory to objects of this work because the efficiency of the extraction of dioxins that has been gotten it is in the established limits by method.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Fórmula estrutural de dibenzo-p-dioxina.....	4
Figura 2.2: Fórmula estrutural do dibenzofurano.....	4
Figura 2.3: Fluxos de dioxinas e furanos no ecossistema.....	10
Figura 2.4: Representação esquemática da formação de PCDDs e PCDFs na pós-combustão.....	19
Figura 3.1: Farelo de rebaixadeira de couro <i>wet-blue</i>	34
Figura 3.2: Gráfico da composição do fragmento 1 de couro em análise de RBS.....	40
Figura 3.3: Gráfico da composição do fragmento 2 de couro em análise de RBS.....	40
Figura 3.4: Ampliação do gráfico da composição do fragmento 1 de couro.....	41
Figura 3.5: Ampliação do gráfico da composição do fragmento 2 de couro.....	41
Figura 3.6: MEV em couro <i>wet-blue</i> com aumento de 800 vezes.....	42
Figura 3.7: MEV em couro <i>wet-blue</i> com aumento de 5000 vezes.....	43
Figura 3.8: Fluxograma da bancada de incineração com reator de leito fixo.....	45
Figura 3.9: Fotografia da bancada de incineração de leito fixo.....	46
Figura 3.10: Esquema interno do reator de gaseificação de leito fixo.....	47
Figura 3.11: Gráfico Temperatura versus Tempo do processo de queima de couro <i>wet-blue</i>	48
Figura 3.12: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 50 vezes.....	50
Figura 3.13: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 600 vezes.....	51
Figura 3.14: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 5000 vezes.....	51
Figura 3.15: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 9000 vezes.....	52
Figura 4.1: Fotografia do aparelho de extração Soxhlet.....	64
Figura 4.2: Fluxograma da extração de amostras de cinzas de couro.....	65
Figura A.1: Espectro da MEV para o couro <i>wet-blue</i>	79
Figura A.2: Espectro da MEV para a cinza de couro em uma região da superfície plana.....	80
Figura A.3: Espectro da MEV para a cinza de couro em uma região da superfície mais rugosa.....	80
Figura A.4: Espectro da MEV para os cristais da cinza.....	81
Figura B.1: Cromatograma da solução padrão de dioxinas.....	83

Figura B.2: Relatório das áreas referente ao cromatograma da Fig. B.1.....	84
Figura B.3: Cromatograma da amostra matriz A2.....	85
Figura B.4: Cromatograma da amostra matriz contaminada A2.....	86
Figura C.1: Cromatograma da solução padrão.....	88
Figura C.2: Espectro de massas do composto 1,2,3,4 – TCDD.....	89
Figura C.3: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4 – TCDD com a biblioteca do equipamento.....	90
Figura C.4: Espectro de massas do composto 1,2,3,4,7 – PeCDD.....	91
Figura C.5: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4,7 – PeCDD com a biblioteca do equipamento.....	92
Figura C.6: Espectro de massas do composto 1,2,3,4,7,8 – HxCDD.....	93
Figura C.7: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4,7,8 – HxCDD com a biblioteca do equipamento.....	94
Figura C.8: Espectro de massas do composto 1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD.....	95
Figura C.9: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD com a biblioteca do equipamento.....	96
Figura C.10: Cromatograma da amostra matriz de cinzas de couro <i>wet-blue</i>	97
Figura C.11: Espectro de massas do ácido 1,2 – Benzeno dicarboxílico.....	98
Figura C.12: Espectro de massas do ácido mercaptoacético.....	99
Figura C.13: Espectro de massas do composto 3,6-dioxa-2,4,5,7-tetrasilaoctano.....	100

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Fatores internacionais de equivalência de toxicidade.....	6
Tabela 2.2: Propriedades de dibenzo-p-dioxinas cloradas.....	7
Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas dos PCDDs e PCDFs a 25 °C.....	8
Tabela 2.4: Níveis de PCDDs e PCDFs no meio ambiente.....	9
Tabela 2.5: Influência da temperatura na formação de dioxinas.....	20
Tabela 2.6: Concentração de dioxinas em diferentes partes do incinerador de resíduo municipal.....	21
Tabela 2.7: Comparação da formação de PCDD/PCDF entre várias composições de <i>fly-ash</i> expostas ao ar.....	22
Tabela 2.8: Concentrações de compostos clorados em cinzas devido a síntese “de novo” de carbono residual e cloreto inorgânico.....	23
Tabela 2.9: Influência da concentração de cobre (II) na formação de PCDD/PCDF.....	24
Tabela 2.10: Influência de oxigênio e água na formação de PCDD/PCDF em cinzas de um incinerador de resíduo municipal.....	25
Tabela 2.11: Adsorventes utilizados para <i>clean-up</i>	28
Tabela 2.12: Condições e limite de detecção de PCDDs/PCDFs em cromatografia gasosa.....	30
Tabela 3.1: Análise granulométrica do farelo de rebaixadeira do couro.....	35
Tabela 3.2: Análise granulométrica do farelo de rebaixadeira moído.....	35
Tabela 3.3: Análise elementar do farelo de rebaixadeira de couro <i>wet-blue</i>	43
Tabela 3.4: Condições de operação do reator de gaseificação.....	48
Tabela 3.5: Análise granulométrica das cinzas do couro.....	49
Tabela 4.1: PCDDs e PCDFs determinados pelo Método 8280B – EPA.....	55
Tabela 4.2: Condições cromatográficas recomendadas.....	60
Tabela 4.3: Dioxinas do padrão analítico Ultra Scientific.....	62
Tabela 4.4 Características do equipamento e condições cromatográficas para a análise de PCDDs.....	62
Tabela 4.5: Extração das amostras de cinzas de couro <i>wet-blue</i>	64
Tabela 5.1: Valores de tempo de retenção e área de cada isômero composto no padrão analítico.....	69
Tabela 5.2: Valores de tempo de retenção e área da cromatografia realizada na amostra matriz contaminada (A1).....	70
Tabela 5.3: Valores de tempo de retenção e área da cromatografia realizada na amostra matriz contaminada (A2).....	70

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O gerenciamento e a prevenção de resíduos perigosos têm sido, desde o início da década de 80, um dos maiores problemas ambientais a serem solucionados. A descoberta de numerosas catástrofes ambientais, resultantes de práticas de disposição imprópria no passado, tem despertado o interesse público. A disposição de resíduos sólidos é um problema em muitos centros urbanos e industriais, uma vez que existem diversos tipos de resíduos que, devido à sua natureza e complexidade, não são passíveis de tratamento pelos métodos convencionais de reciclagem e redução de toxicidade. Neste contexto, o tratamento térmico surge como alternativa ambientalmente segura para a solução deste problema que vem se agravando dia após dia.

As indústrias de curtume do Estado do Rio Grande do Sul são geradoras de grandes volumes de resíduos, na ordem de 120 mil toneladas por ano. Apesar da importância e da riqueza gerada neste setor econômico, cujos valores são da ordem de 4 bilhões de dólares, o problema ambiental gerado por este seguimento industrial é um dos mais graves a nível nacional. As sobras resultantes das atividades coureiro-calçadistas são de natureza sólida e estão contaminadas pelo metal cromo, utilizado no método de curtimento empregado. As técnicas utilizadas atualmente de disposição final da grande parte destes resíduos é o armazenamento em depósitos, o descarte como lixo sem tratamento prévio ou a queima sem o devido controle. Esta preocupação tem motivado investimentos no setor em novas técnicas de descarte com menor impacto ambiental e que, ao mesmo tempo, sejam economicamente viáveis. Considerando a quantidade e toxicidade destes resíduos, o desenvolvimento de uma tecnologia de incineração é de grande importância, uma vez que é um processo seguro e, em muitas vezes, o único capaz de destruir determinados resíduos. Entretanto, ainda existe uma polêmica a respeito deste assunto: a questão da emissão de dioxinas e furanos, compostos considerados extremamente tóxicos. Assim, é de fundamental importância o desenvolvimento de uma tecnologia que atenda os padrões de desempenho exigidos pela Legislação Ambiental

a fim de que a emissão de gases poluentes e materiais particulados seja a mínima possível dentro dos limites permitidos.

No passado, a indústria química era considerada a principal fonte de dioxinas; porém, hoje em dia, têm sido identificados os processos térmicos como os responsáveis pela maior emissão de dioxinas ao meio ambiente. A contaminação por estes produtos supõe-se ser um grave problema devido a sua estabilidade química e sua facilidade para introduzir e acumular-se nos seres vivos com risco de mutações genéticas. O interesse por estes compostos vem aumentando nos últimos vinte anos, devido às repercussões ocorridas em diferentes acidentes de contaminação ambiental, como o de Yusho (Japão, 1968), Missouri (USA, 1971), Seveso (Itália, 1976), Binghamton (USA, 1981) e, mais recentemente, em 1999 na Holanda, através da contaminação de frangos.

Uma das grandes preocupações em relação às emissões são os materiais particulados, uma vez que estes transportam as dioxinas. Além das partículas emitidas na atmosfera, as dioxinas e furanos podem estar presentes, também, na cinza que se deposita no incinerador quando o processo de incineração é o utilizado. Desta forma, é de extrema importância a análise destas cinzas para especificar seu tratamento e destino final.

A análise de dioxinas, a qual requer muitos cuidados na manipulação do material devido a sua alta toxicidade, não é muito desenvolvida no Brasil. Apenas o Centro de Pesquisas da Petrobrás, situado no Rio de Janeiro, realiza este tipo de análise. Devido à importância da análise de dioxinas em cinzas, o propósito deste trabalho é desenvolver e verificar a metodologia de análise destes compostos em cinzas geradas pela queima de couro *wet-blue* em incineradores de leito fixo.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos e a revisão bibliográfica da caracterização, dos mecanismos e fontes de formação de dioxinas e furanos e também dos métodos de análises destes compostos; furanos serão tratados apenas neste capítulo uma vez que estes compostos não são o objetivo de análise deste trabalho. O Capítulo 3 discute as análises feitas para caracterizar o couro *wet-blue* e os testes realizados na unidade de bancada de incineração com reator de leito fixo para a obtenção das cinzas utilizadas na análise de dioxinas. O Capítulo 4 descreve todas as etapas da metodologia de análise de dioxinas e a validação deste método para cinzas de couro. O Capítulo 5 apresenta os resultados e o Capítulo 6 as conclusões e sugestões para a continuidade da pesquisa em trabalhos futuros.

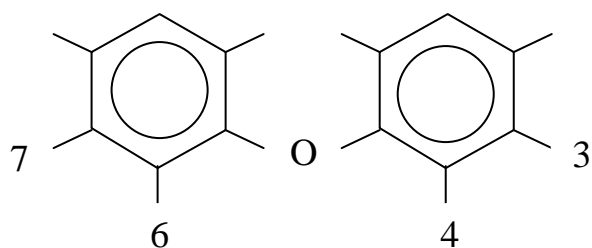


Fig. 2.1: Fórmula estrutural de dibenzo-p-dioxina.

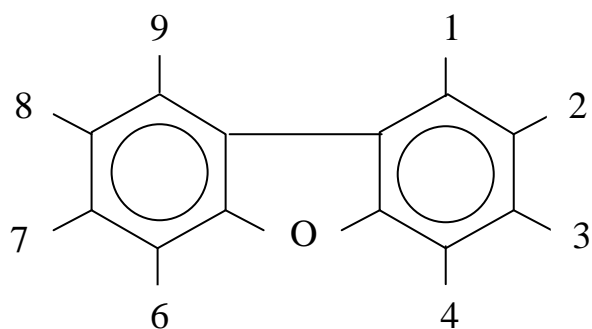


Fig. 2.2: Fórmula estrutural do dibenzofurano.

Do ponto de vista do perigo à saúde humana, as dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) e os dibenzofuranos policlorados (PCDFs), especialmente as formas tetra e penta, são as mais significativas. Conforme Blanco (1998), dioxinas e furanos são dificilmente biodegradáveis e metabolizáveis e o composto considerado de maior toxicidade é o 2,3,7,8 – tetraclorodibenzo-p-dioxina ou TCDD. A toxicidade de outras dioxinas, furanos e compostos químicos como as bifenilas policloradas (PCBs) é medida em relação ao TCDD. Segundo Dempsey and Oppelt (1993), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA USA (Environmental Protection Agency of United States of America) classifica o composto 2,3,7,8 – TCDD como um carcinogênico “B2” que significa ser o mais potente composto cancerígeno já avaliado pela Agência. A categoria B2 é uma das cinco categorias que o EPA usa para agrupar evidências da carcinogenicidade de um composto químico para os seres humanos baseado nos estudos em animais. Segundo Travis and Nixon (1996), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabeleceu como dose máxima permitida de ingestão diária de dioxinas sem riscos para a saúde humana o valor de 0,006 pg de dioxinas com toxicidade equivalente ao TCDD por kg (peso do corpo humano).

A fim de se aplicar os riscos afirmados pelos outros dibenzofuranos clorados (CDFs) e dibenzo-p-dioxinas cloradas (CDDs), a EPA, em 1987, adotou um procedimento para estimar a periculosidade e a dose de misturas complexas contendo CDDs e CDFs em relação ao 2,3,7,8 – TCDD. Segundo Travis and Nixon (1996), este procedimento foi baseado numa série de fatores da equivalência de toxicidade (TEFs), os quais permitem a conversão de qualquer CDD ou CDF numa concentração equivalente ao 2,3,7,8 – TCDD ou Equivalentes de Toxicidade (TEQs). Em 1989, a EPA atualizou este procedimento para Fatores Internacionais de Equivalência de Toxicidade (I-TEFs/89), os quais estão mostrados na Tabela 2.1.

Como pode ser visto na Tabela 2.1, as toxicidades relativas dos outros 209 congêneres de dioxinas e furanos (excetuando dos 210 o 2,3,7,8 - TCDD) variam de 0 a 50% da toxicidade do 2,3,7,8 – TCDD. Vale salientar que a toxicidade combinada de uma mistura de PCDDs ou PCDFs é altamente dependente dos isômeros específicos que compõem esta mistura. Segundo Acharya et alii (1991), dados indicam que somente aqueles compostos com átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8 são provavelmente importantes toxicologicamente. Um aumento de átomos de cloro substituintes, de quatro para oito, geralmente resulta numa diminuição da toxicidade.

Conforme Safe (1996), diversos estudos têm examinado outros possíveis efeitos à saúde humana, além do câncer, associados à exposição às dioxinas e furanos e estes estudos incluem alteração das funções tiróide, gastrointestinais, problemas reprodutivos, neurológicos, imunológicos, pulmonares e cardiovasculares. As doenças causadas pela exposição ou ingestão de dioxinas e furanos são listadas como sendo cloracne (erupção cutânea pelo corpo inteiro por muitos anos); câncer de próstata, de útero, fígado, rins, pulmão e sangue; efeitos no sistema nervoso central (estudos realizados em macacos revelaram que com uma dose de 42 ng de dioxina/kg de peso corporal os animais ficavam perturbados); diabetes; endometriose (doença causada em mulheres na qual o tecido do útero cresce em outros locais do corpo).

Tabela 2.1: Fatores Internacionais de Equivalência de Toxicidade, (International Toxicity Equivalency Factors/89 - I – TEFs/89)

Composto	I –TEFs/89
Mono-, Di-, e TriCDDs	0
2, 3, 7, 8 - TCDD	1
Outros TCDDs	0
2, 3, 7, 8 - PentaCDD	0,5
Outros PentaCDDs	0
2, 3, 7, 8 - HexaCDD	0,1
Outros HexaCDDs	0
2, 3, 7, 8 – HeptaCDD	0,01
Outros HeptaCDDs	0
OctaCDD	0,001
Mono-, Di-, e TriCDFs	0
2, 3, 7, 8 - TCDF	0,1
Outros TCDFs	0
1, 2, 3, 7, 8 - PentaCDF	0,05
2, 3, 4, 7, 8 - PentaCDF	0,5
Outros PentaCDFs	0
2, 3, 7, 8 - HexaCDF	0,1
Outros HexaCDFs	0
2, 3, 7, 8 – HeptaCDF	0,01
Outros HeptaCDFs	0
OctaCDF	0,001

Fonte: Dempsey and Oppelt (1993)

Todas dioxinas e furanos são sólidos à temperatura ambiente, incolores, inodoros, lipossolúveis e têm altos pontos de fusão e de vaporização, afirmam Acharya et alii (1991). A Tabela 2.2 lista as propriedades de 15 dibenzo-p-dioxinas incluindo o número de átomos de cloro, a massa molar e o ponto de fusão. Através desta tabela pode-se observar que o ponto de fusão é função do número de átomos de cloro e da posição destes átomos na molécula da dioxina. Quanto maior o número de átomos de cloro na estrutura das dioxinas maior é o ponto de fusão.

Tabela 2.2: Propriedades de dibenzo-p-dioxinas cloradas

	Nº Átomos cloro	Massa molar (g)	Ponto de fusão (°C)
Dibenzo-p-dioxina	0	184,0	123,0
1-cloro-	1	218,5	105,5
2-cloro-	1	218,5	89,0
2,3-dicloro-	2	253,0	164,0
2,7-dicloro-	2	253,0	210,0
2,8-dicloro-	2	253,0	151,0
1,2,4-tricloro-	3	287,5	129,0
1,2,3,4-tetracloro-	4	322,0	190,0
1,2,3,7-tetracloro-	4	322,0	175,0
1,3,6,8-tetracloro-	4	322,0	219,0
2,3,7,8-tetracloro-	4	322,0	305,0
1,2,3,4,7-pentacloro-	5	356,4	196,0
1,2,3,4,7,8-hexacloro-	6	391,0	273,0
1,2,3,4,6,7,8-heptacloro-	7	425,2	265,0
Octacloro-	8	460,0	332,0

Fonte: Shlu et alii (1988)

Segundo Harrad (1996), dioxinas e furanos possuem baixa pressão de vapor e pouca solubilidade em água à temperatura ambiente. Os valores destas propriedades para alguns compostos estão listados na Tabela 2.3; a pressão de vapor apresentada nesta tabela é a pressão de vapor do líquido soluto, K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água e W_s é o índice de solubilidade dos compostos em água. Através da análise desta tabela observa-se que a pressão de vapor e a solubilidade em água das dioxinas e dos furanos é função inversa do número de átomos de cloro na estrutura destes compostos, ou seja, quanto maior o número de átomos de cloro menor são os valores de pressão de vapor e índice de solubilidade em água. Shlu et alii (1988) observaram que o logaritmo do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) aumenta com o aumento do volume molar de PCDDs/PCDFs, definido pela seguinte equação:

$$\log K_{ow} = -1,63 + V/32,1 \quad (2.1)$$

onde, V é o volume molar, em cm^3/mol .

O volume molar, por sua vez, de acordo com Shlu et alii (1988) é definido por:

$$V = 192 + 20,9 \times N \quad (2.2)$$

onde, N é o número de átomos de cloro na estrutura de PCDDs/PCDFs.

Esta relação entre o número de átomos de cloro e o $\log K_{ow}$ é observada na Tabela 2.3, uma vez que quanto maior o número de átomos de cloro na estrutura de PCDDs/PCDFs maior é o logaritmo do coeficiente de partição octanol-água.

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas dos PCDDs e PCDFs a 25 °C.

Composto	Pressão de vapor (Pa)	$\log K_{ow}$	W_s (mol/m^3)
2,3,7,8-TCDD	$6,2 \times 10^{-7}$	6,8	$1,50 \times 10^{-6}$
1,2,3,7,8-PeCDD	$5,8 \times 10^{-8}$	7,4	$3,37 \times 10^{-7}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$5,1 \times 10^{-9}$	7,8	$1,12 \times 10^{-8}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$7,5 \times 10^{-10}$	8,0	$5,64 \times 10^{-9}$
OCDD	$1,1 \times 10^{-10}$	8,2	$8,70 \times 10^{-10}$
2,3,7,8-TCDF	$2,0 \times 10^{-6}$	6,1	$1,37 \times 10^{-6}$
2,3,4,7,8-PeCDF	$3,5 \times 10^{-7}$	6,5	$6,93 \times 10^{-7}$
1,2,3,4,7,8-HxCDF	$3,2 \times 10^{-8}$	7,0	$2,2 \times 10^{-8}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$4,7 \times 10^{-9}$	7,4	$3,30 \times 10^{-9}$
OCDF	$5,0 \times 10^{-10}$	8,0	$2,70 \times 10^{-9}$

Fonte: Harrad (1996)

Conforme Tschirley (1986) apud Jones (1999) o tempo de meia-vida médio de eliminação destes compostos pelo corpo humano é em torno de 8 anos. O fato mais preocupante é que as dioxinas e os furanos têm apresentado uma crescente bioconcentração em alimentos como mostra a Tabela 2.4. De acordo com a coluna desta tabela referente à gordura humana, pode-se observar que quanto maior o número de átomos de cloro na estrutura da dioxina ou do furano, mais lipossolúvel é o composto.

Tabela 2.4: Níveis de PCDDs e PCDFs no meio ambiente.

Composto	Ar (pg/m ³)	Água (ng/m ³)	Solo (µg/kg)	Alimento (ng/kg)	Gordura Humana (µg/kg)
2,3,7,8-TCDD	6,1 x 10 ⁻³	3,1 x 10 ⁻³	1,1 x 10 ⁻⁴	0,28	6,4 x 10 ⁻³
1,2,3,7,8-PeCDD	2 x 10 ⁻²	4 x 10 ⁻⁴	3,0 x 10 ⁻⁴	0,41	2,3 x 10 ⁻²
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,8 x 10 ⁻²	6 x 10 ⁻⁴	3,7 x 10 ⁻⁴	0,55	3,7 x 10 ⁻²
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,31	3,6 x 10 ⁻²	6,3 x 10 ⁻³	7,7	0,15
OCDD	1,0	0,14	2,4 x 10 ⁻²	13	0,82
2,3,7,8-TCDF	3,3 x 10 ⁻²	2,6 x 10 ⁻²	9,5 x 10 ⁻⁴	0,32	9,0 x 10 ⁻³
2,3,4,7,8-PeCDF	2,2 x 10 ⁻²	8,5 x 10 ⁻³	9,3 x 10 ⁻⁴	0,39	2,4 x 10 ⁻²
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,3 x 10 ⁻³	9,5 x 10 ⁻³	1,3 x 10 ⁻³	0,37	2,6 x 10 ⁻²
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,23	9,9 x 10 ⁻²	4,1 x 10 ⁻³	0,5	3,4 x 10 ⁻²
OCDF	0,24	0,1	4,6 x 10 ⁻³	11	4,6 x 10 ⁻²

Fonte: Harrad (1996)

A Fig. 2.3 ilustra o complexo ciclo de dioxinas e furanos no meio ambiente que envolve múltiplas fontes, fluxos entre os diversos ambientes do ecossistema e depósitos destes compostos tóxicos. As fontes geradoras de dioxinas e furanos para o ar são, predominantemente, a combustão de resíduos sólidos industriais, de lixo urbano e de combustíveis. As fontes contaminadoras da água incluem as enxurradas, a deposição de particulados do ar e os efluentes líquidos de certos processos industriais. As fontes que contribuem para o fluxo de dioxinas e furanos para o solo incluem a deposição de particulados do ar e os depósitos de resíduos e de lodos de estações de tratamento.

Ainda com relação à Fig. 2.3, os fluxos ocorrem no ar através do transporte de dioxinas em fase vapor e em particulados contaminados; na água ocorrem através do transporte de sólidos suspensos contaminados com dioxinas. O transporte de parte do solo, através do vento e da erosão, e o movimento de materiais comerciais contaminados, também estão incluídos nos fluxos de dioxinas e furanos. Os depósitos destes compostos químicos tóxicos são verificados no solo, nos sedimentos e materiais manufaturados, os quais contêm dioxinas que estão temporariamente depositadas, e que mais tarde serão liberadas para o ciclo do meio ambiente.

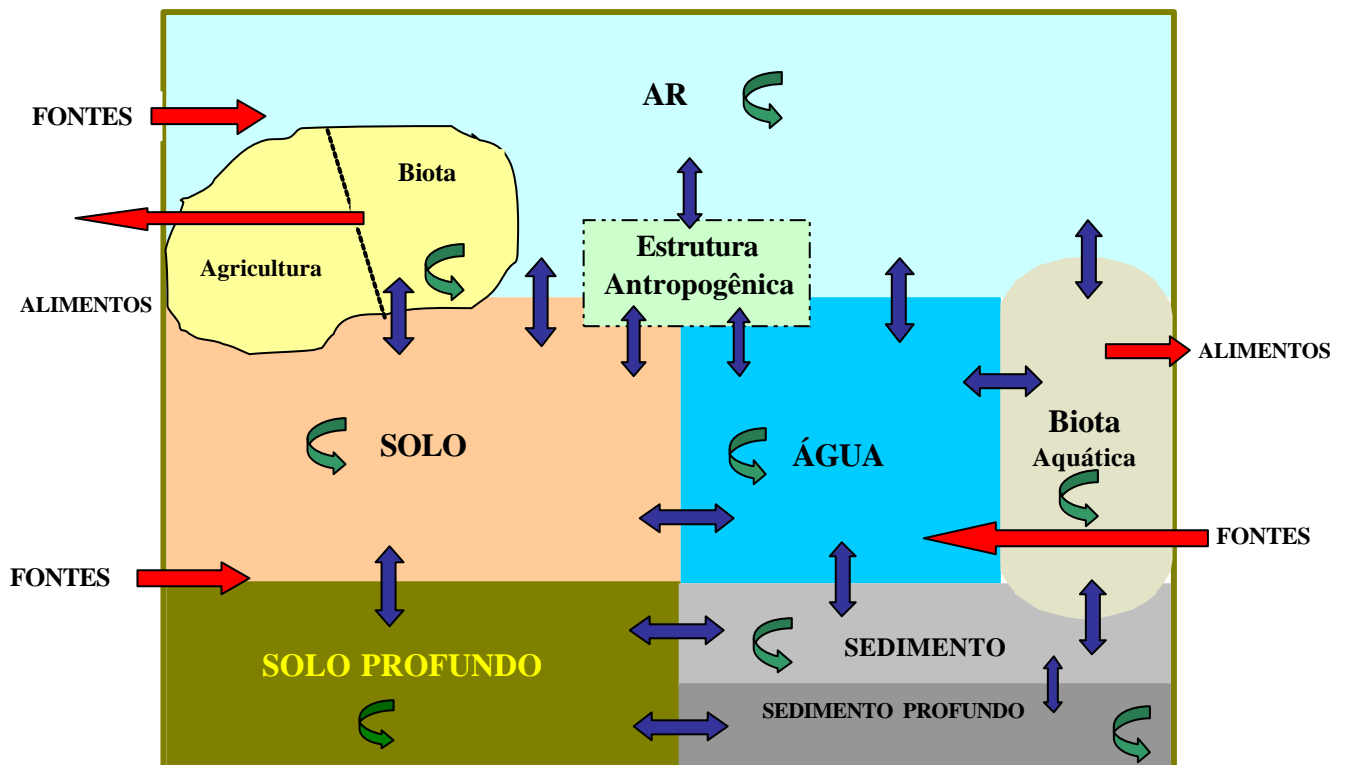


Fig. 2.3: Ciclo de dioxinas e furanos no meio ambiente.

Fonte: NCEA – National Center for Environmental Assessment – 1999
 Centro Nacional para Avaliação do Meio Ambiente

2.1.1 Fases Gás/Partícula de PCDDs e PCDFs

Assim como outros compostos químicos, dioxinas e furanos são separados entre fase gás e partícula na atmosfera. Segundo Atkinson (1996), esta separação depende da pressão de vapor da fase líquida na temperatura ambiente (P_L), da área da superfície das partículas por unidade de volume do ar (por exemplo, cm^2 de partícula/ cm^3 de ar), da natureza das partículas e do composto químico que está sendo adsorvido. À temperatura ambiente, as dioxinas com pressão de vapor na fase líquida, P_L menor do que 10^{-6} Pa, estão presentes na fase partícula, e aquelas com valores de P_L maiores que 10^{-2} Pa estão totalmente na fase gás. As dioxinas com valores intermediários de P_L (de 10^{-6} a 10^{-2} Pa) estão presentes em ambas fases gás e partícula, sendo chamadas de compostos orgânicos semi-voláteis (Atkinson, 1996).

As pressões de vapor na fase líquida de PCDDs na temperatura de 25 °C decrescem de 0,5 Pa para dibenzo-p-dioxinas a $(3-5) \times 10^{-7}$ Pa para octaclorodibenzo-p-dioxina. Baseado nas considerações teóricas de separação gás – partícula e os resultados de diversos estudos do ar ambiente, dioxinas contendo cinco ou menos átomos de cloro em sua molécula estão presentes na atmosfera no mínimo parcialmente na fase gás em temperatura ambiente. Já as dioxinas com seis ou mais átomos de cloro, estão presentes, principalmente, na fase partícula, embora esta separação gás – partícula seja uma função da temperatura atmosférica, uma vez que temperaturas mais baixas favorecem a fase partícula (Atkinson, 1996).

2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO E TRANSFORMAÇÃO

A fase gás ou partícula, na qual PCDDs estão presentes na atmosfera, afeta grandemente os processos de remoção troposférica e tempos de vida de PCDDs e PCDFs. Analogamente a outros compostos orgânicos, as dioxinas podem ser removidas e/ou transformadas por um número de processos físicos e reações químicas que ocorrem na atmosfera.

2.2.1 Processos Naturais de Remoção

As dioxinas que estão em fase gás ou partícula podem ser removidas da troposfera por deposição úmida ou seca (Atkinson, 1996). A deposição úmida está relacionada à remoção dos compostos ou partículas da atmosfera por processos de precipitação através da precipitação da chuva, nevoeiro ou neve para a superfície da Terra. A deposição seca está relacionada à remoção dos compostos ou partículas da atmosfera por processos de sedimentação. Segundo Koester (1992), a velocidade de sedimentação de dioxinas é de 0,06 a 0,6 cm/s, sendo a média de 0,2 cm/s. Com um valor de velocidade de sedimentação de 0,2 cm/s, o tempo de residência das partículas na atmosfera devido à deposição seca é em torno de 30 dias. Contudo, o tempo de residência de partículas devido à deposição seca e úmida combinadas é de 5 a 15 dias.

2.2.2 Transformações de PCDDs e PCDFs da Fase Gás

PCDDs e PCDFs presentes na atmosfera em fase gás podem passar por diversos processos de transformação: reação com o radical hidroxila (OH), fotólise e reação com o radical NO₃. Contudo, a fotólise de PCDDs e PCDFs e a reação com o radical NO₃ não são tão importantes como processos de perda de dioxinas e furanos na atmosfera (Fisher et alii, 1999).

Conforme Atkinson (1996), o tempo de degradação estimado da fase gás de PCDDs e PCDFs aumenta conforme o número de átomos de cloro, ou seja, quanto mais clorados, maior o tempo de vida. Para dibenzo-p-dioxina e dibenzo-furano, o tempo de vida é de 0,8 a 3 dias e para pentaclorodibenzo-p-dioxinas é de em torno de 15 a 50 dias.

2.2.3 Transformações de PCDDs e PCDFs da Fase Partícula

Ainda existem poucos dados com relação à degradação química e fotoquímica de PCDDs e PCDFs presentes na fase partícula. Segundo Tyskind (1991) apud Atkinson (1996) amostras de *fly-ash* (termo técnico usado para cinza volante), contendo PCDDs e PCDFs proveniente de um incinerador, sob a irradiação de luz ultravioleta artificial, com comprimento de onda ≥ 300 nm, por mais de 288 horas apresentaram perdas em torno de 10 a 15 % de tetracloro a octaclorodibenzo-p-dioxinas e de 0 a 20 % de perdas de tetracloro a octaclorodibenzofuranos. Resultados similares foram obtidos com irradiação da luz solar por 28 horas. Koester (1992) apud Atkinson (1996) usou um fotoreator rotativo, com comprimento de onda > 295 nm (com a intensidade da luz em 295-305 nm e 310-315 nm sendo mais alta que a luz solar natural), para irradiar *fly-ash* contendo PCDDs e PCDFs; com incertezas experimentais de ± 35 %, o autor não observou fotodegradação de tetracloro a octaclorodibenzo-p-dioxinas ou dibenzofuranos em amostras de *fly-ash* sob radiação (variando em cores de preto para cinza para amarelo) por um tempo de exposição superior a 200 horas.

De acordo com os estudos realizados por Fisher et alii (1999), a fotólise de *fly-ash* contendo PCDDs e PCDFs é de pouca importância na atmosfera e esta conclusão pode ser considerada para PCDDs e PCDFs na fase partícula em geral. Assim, o tempo de vida da fase

partícula na atmosfera depende somente da deposição seca ou úmida das partículas com um tempo estimado de 5 a 30 dias, como foi visto por Atkinson (1996).

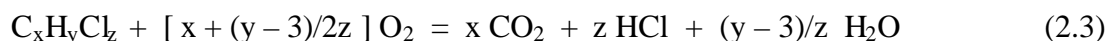
2.3 FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS

Com exceção dos padrões analíticos, dioxinas e furanos são compostos sem nenhum valor comercial e nenhuma aplicação prática. Estes compostos podem, contudo, ser formados como sub-produtos indesejáveis em determinados processos químicos industriais, principalmente, na indústria química de organoclorados (alguns pesticidas), processos metalúrgicos, fabricação de papel ou como resultado de uma combustão incompleta ou recombinação de produtos emitidos na queima de misturas contendo certos compostos organoclorados (Dempsey and Oppelt, 1993). Segundo Fångmark et alii (1993), os compostos clorados são formados, preferencialmente, em incineradores de lixo urbano devido à alta concentração de cloro no resíduo municipal comparado a outros combustíveis e, também, devido à presença de metais catalíticos. Por causa da alta toxicidade de algumas dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados, eles são os produtos de combustão aos quais se dá maior atenção, embora se constituam somente em uma pequena parte do total da emissão de hidrocarbonetos clorados.

Pesquisas mais recentes têm identificado o carbono como uma das fontes de formação de PCDDs e PCDFs durante o processo de incineração de resíduos sólidos municipais. A formação de PCDDs e PCDFs do carbono é chamada de síntese “de-novo”. Este mecanismo ocorre na zona de pós-combustão do incinerador a temperaturas entre 200 e 500 °C e é catalisada por partículas de *fly-ash* (Addink e Olie, 1995).

2.3.1 Mecanismos de Formação

O objetivo da incineração é obter a combustão completa do resíduo, convertendo carbono, hidrogênio e outros constituintes, como os halogênios, em dióxido de carbono, água e haletos de hidrogênio. Conforme sugere Eduljee (1994), a seguinte equação é a estequiometria geral que pode ser designada para a reação:



As condições requeridas para a combustão são oxidativas, ou seja, o fornecimento de oxigênio no combustor deve ser suficiente para converter o carbono em dióxido de carbono, e combinar com o hidrogênio remanescente após a formação de HCl para formar água. Se o resíduo contém hidrogênio insuficiente para efetuar a conversão de halogênios para haletos de hidrogênio, então uma adição de hidrogênio é alimentada através da introdução de um combustível auxiliar. Conforme Eduljee (1994), para manter as condições oxidativas, os incineradores operam com um excesso de oxigênio, geralmente de 50 % a 100 % do requerido estequiometricamente.

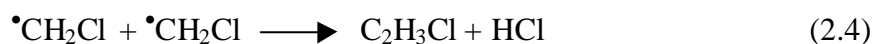
A reação entre os constituintes orgânicos do resíduo e o oxigênio presente no ar de combustão ocorre nas zonas de queima e pós-queima. O tempo de residência dos gases na zona de queima está na ordem de microssegundos, durante o qual acima de 95 % dos compostos orgânicos são oxidados (Eduljee, 1994). O tempo de residência na zona de pós-queima varia entre 0,5 e 2 segundos, dependendo do tipo de resíduo. Sob condições oxidativas, as reações de decomposição exotérmica conduzem à formação de produtos conforme descrito na Equação 2.3. Contudo, os incineradores não são combustores perfeitos, uma vez que podem ocorrer perturbações na temperatura. As variações na reatividade dos constituintes do resíduo resultam em pontos localizados de reagentes gasosos, nas quais o oxigênio está em quantidades abaixo do mínimo estequiométrico. Nestes pontos, a decomposição dos compostos orgânicos ocorre através de um processo pirolítico. Enquanto a cinética oxidativa domina a decomposição global de um composto orgânico, emissões de micropoluentes orgânicos se correlacionam com reações pirolíticas e produtos da decomposição.

2.3.1.1 Mecanismos de Formação de Produtos de Combustão Incompleta

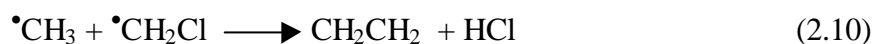
Os mecanismos de formação de Produtos de Combustão Incompleta (PCIs) serão tratados separadamente em reações homogêneas e reações heterogêneas.

a) *Reações Homogêneas*

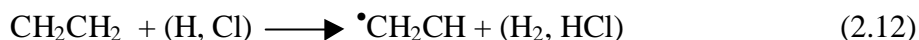
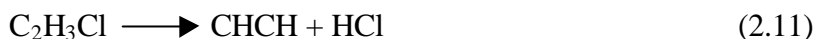
A fim de ilustrar a formação de produtos de combustão incompleta é mostrado a seguir um exemplo simples da decomposição do cloreto de metila (CH_3Cl). A decomposição é iniciada por duas reações dominantes: rompimento da ligação fraca entre o carbono e o cloro C-Cl para formar o radical $\cdot\text{Cl}$, e a formação do radical hidroxila (OH) pela reação $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \cdot\text{O}$. O ataque por estes radicais na molécula de CH_3Cl resulta na perda de um átomo de hidrogênio e a formação do radical $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. A decomposição deste radical ocorre através de uma série de reações apresentadas por Eduljee (1994):



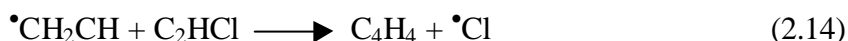
Os produtos estáveis de decomposição são HCl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ e 1,2 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Além disso, o ataque do radical resulta na formação do eteno (CH_2CH_2):

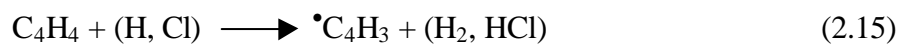


Outras reações conduzem à formação de acetileno (CHCH), CO e CO_2 , como por exemplo:



O benzeno pode ser formado através das reações envolvendo os precursores C_4H_2 e C_4H_4 :





A adição das espécies C_2 às espécies C_4 , seguidas de ciclização e desidrogenação dos intermediários, resulta na formação do benzeno (C_6H_6). A cloração do benzeno poderia levar à formação de clorobenzenos como produtos de combustão incompleta.

Uma observação interessante foi feita por Eduljee (1994) em relação ao papel da fuligem no ambiente de pós-queima do combustor. Uma parte dos produtos de combustão incompleta formados no combustor foram encontrados adsorvidos ou presos intersticialmente na fuligem gerada num ambiente deficiente em oxigênio. Enquanto os produtos de combustão incompleta presentes na fase gás exibiram uma cinética de decomposição oxidativa, os produtos de combustão incompleta adsorvidos na fuligem foram governados por uma cinética de destruição totalmente diferente associada com a combustão nas superfícies do coque e grafite.

Um ambiente de queima com insuficientes quantidades de oxigênio leva o combustível, por exemplo hidrogênio, às condições que favorecerão as reações de recombinação como as equações (2.4) e (2.6), levando à formação de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ como um produto de combustão incompleta, juntamente com outros produtos apresentados nas equações das reações subsequentes. Em ambientes ricos em combustível, os radicais hidrogênio (H) e metila (CH_3) dominarão, levando à formação de etileno ao invés de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. A fuligem também pode ser formada sob estas mesmas condições. Por outro lado, um ambiente com abundante quantidade de oxigênio resultará na decomposição do etileno e outros intermediários em CO e, por último, CO_2 , o produto final desejado, sendo que todo cloro é convertido em HCl conforme Eduljee (1994).

Além da quantidade de oxigênio, as reações também dependem da temperatura. A destruição global dos compostos diminui com a queda da temperatura e a formação de produtos de combustão incompleta, sob condições de oxigênio deficiente, inicialmente aumenta com a elevação de temperatura proporcionando uma decomposição térmica ineficiente. Deste modo, o projeto do combustor deve ser tal que contemple uma completa mistura dos gases, a fim de eliminar pontos frios e micro-ambientes, nos quais a decomposição pirolítica ou deficiente em oxigênio seja favorecida.

b) Reações Heterogêneas

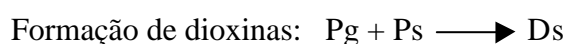
As reações heterogêneas devem ser discutidas pois elucidam as reações que governam a formação de dioxinas e furanos. Existem três caminhos propostos por Eduljee (1994) e Fångmark et alii (1994) para a formação destes compostos:

- (i) as emissões de PCDDs e PCDFs ocorrem como resultado de sua presença no resíduo alimentado, isto é, como uma fração química que não entra em combustão;
- (ii) PCDDs e PCDFs são produzidos por reações entre precursores orgânicos, assim como clorobenzenos, clorofenóis, bifenilas policloradas (PCBs), etc;
- (iii) PCDDs e PCDFs são formados pela síntese chamada “de novo” ou *reforming* de fragmentos orgânicos gerados durante a decomposição térmica de orgânicos, e cloretos orgânicos ou inorgânicos. Este *reforming* será discutido com maiores detalhes mais adiante.

A formação de dioxinas e furanos pode ocorrer através de mecanismos de reação homogênea da fase gás a partir de qualquer material que contenha carbono, hidrogênio e cloro. Entretanto, em temperaturas altas, típicas da zona de combustão, a decomposição dos compostos precursores da formação de PCDDs/PCDFs dominam mais do que as reações de formação de dioxinas e furanos. Em temperaturas mais baixas, na zona de pós-combustão, a taxa de formação de dioxinas não pode ser considerada pelas baixas concentrações encontradas (Eduljee, 1994).

Se durante o processo de incineração a temperatura for suficientemente alta, o tempo de residência suficientemente longo e havendo oxigênio suficiente, todos os organoclorados de qualquer espécie estarão destruídos ao término da combustão. A taxa de destruição acima de 600 °C é muito mais alta que o *reforming* das dioxinas, furanos, clorofenóis, PCBs e compostos não clorados como butadieno, benzeno e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs). Somente uma mistura de óxidos, carbono e cloro (sob a forma de sais) na cinza permanecerá. Porém, é na superfície destas partículas que novas dioxinas e furanos são formados durante o

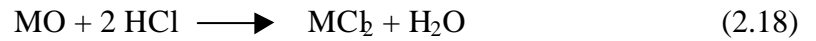
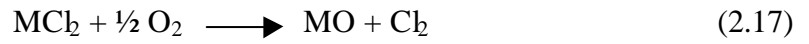
resfriamento em temperaturas abaixo de 600 °C: furanos em torno de 500 °C e dioxinas em torno de 300 °C. Segundo Eduljee (1994), Fångmark et alii (1994), Engelbeen (1996) e Stieglitz et alii (1989), a formação de dioxinas alcança uma taxa de reação máxima em torno de 300 °C e a taxa de reação de decloração ou decomposição da dioxina aumenta exponencialmente com a temperatura. Abaixo de 200 °C, as reações são muito lentas para ter algum resultado significativo; acima de 400 °C, a taxa de destruição domina e os níveis de dioxina diminuem rapidamente. De acordo com dados experimentais, Eduljee (1994) apresentou um modelo de quatro estágios:



P_g e P_s são as concentrações de precursores na fase gás e na superfície da cinza, respectivamente, enquanto que D_s e D_g são as concentrações de dioxinas na cinza e na fase gás, respectivamente. Uma parte de PCDDs e PCDFs que são formados desorvem da cinza e saem do incinerador como uma componente da fase gás.

Estudos têm demonstrado, segundo Eduljee (1994), que o mecanismo dominante de formação de dioxinas e furanos envolve reações heterogêneas como as reações catalisadas de superfície entre precursores clorados e/ou os produtos da síntese “de novo”, em partículas de cinzas mantidas em ambiente relativamente frio na zona de pós-combustão (200 °C – 400 °C).

Os principais fatores para a formação de PCDDs e PCDFs são um ambiente rico em oxigênio, uma fonte de cloro e a presença de um metal na cinza capaz de catalisar uma reação Deacon, afirmam Addink e Olie (1995), Eduljee (1994) e Kanters et alii (1996). A síntese “de novo” é iniciada pela reação Deacon, na qual ocorre a formação de cloro via a ação de oxigênio no cloreto de hidrogênio; nas reações de Deacon a seguir M representa o metal presente na cinza, que é tipicamente cobre (catalisador mais efetivo), embora potássio, sódio e zinco foram, também, correlacionados positivamente com a formação de dioxinas e furanos.



levando a:



O cloreto de hidrogênio (HCl) é formado como um produto de decomposição de orgânicos clorados e carregado junto à cinza para a região de pós-combustão do incinerador. Cloretos inorgânicos (principalmente o cloreto de sódio ou cloreto de ferro) são efetivas fontes de cloro de acordo com Kanters et alii (1996). Um esquema geral para as formações de PCDDs e PCDFs pode ser mostrado na Fig. 2.4.

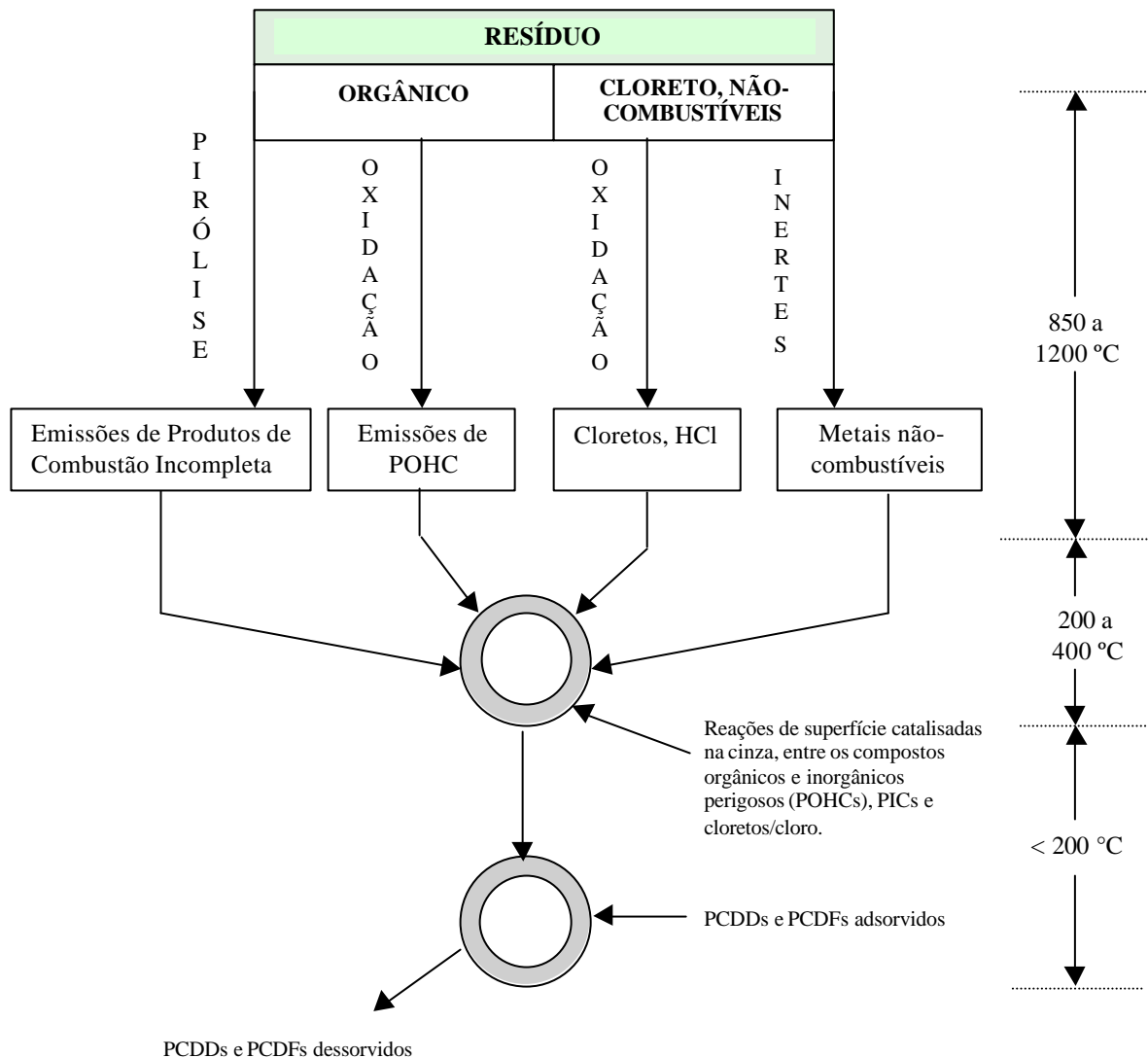


Fig. 2.4: Representação esquemática da formação de PCDDs e PCDFs na pós-combustão.

Fonte: Eduljee (1994)

As reações homogêneas da fase gás na zona de combustão geram uma variedade de produtos de combustão incompleta, ambos clorados e não-clorados, os quais são adsorvidos na superfície da cinza. O cloro obtido da reação de Deacon, equações (2.17) e (2.19), clora espécies de hidrocarbonetos para somar aos precursores clorados na cinza. Estes precursores reagem para formar as dioxinas e furanos. Tomando o diclorobenzeno e o ortoclorofenol como precursores típicos, a formação de monoclorodibenzodioxina pode proceder inicialmente pelo ataque do oxigênio no diclorobenzeno para formar um radical fenoxi, o qual reage com o clorofenol para formar um intermediário difenil éter. A combinação do hidrogênio do radical hidroxila com cloro no anel fenila adjacente permite a permanência do átomo de oxigênio como ponte entre os dois anéis fenila e completar a molécula de dioxina.

Estudos realizados em fuligens retiradas das paredes de um trocador de calor multi-passos de uma corrente de *off-gases* (termo técnico usado para gases de saída) mostra a influência da temperatura na formação das dioxinas. Ao longo do trocador de calor ocorre o resfriamento da corrente de gases, propiciando a formação de dioxinas nas fuligens depositadas nas paredes do equipamento. No quarto passo do trocador em que a temperatura decresce de 400 °C até 220 °C observa-se nitidamente a formação destes compostos, uma vez que a temperatura ideal de formação é 300 °C. Estes resultados estão apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 : Influência da temperatura na formação de dioxinas.

Tipo de dioxina	Temperatura (800-400 °C)	Temperatura (400-220 °C)
	Passo 2/3 (mg/t resíduo)	Passo 4 (mg/t resíduo)
OCDD	0,6	265
HpCDD	0,2	124
HxCDD	0,1	105
PeCDD	0,1	75
TCDD	0,1	25
PCDD	101	594

Fonte: Vogg et alii (1987)

Para todos os experimentos realizados num incinerador operando com quantidades reduzidas de *fly-ash* pelo controle de alimentação e ar primário reduzido, temperatura continuamente alta (acima de 600 °C) do ar secundário e resfriamento tão rápido quanto possível, observou-se uma diminuição de emissões de dioxina com um fator de 1 para 10, (Engelbeen, 1996).

O maior problema em se tratando de formação de dioxinas em processos de incineração é a síntese de *reforming* das dioxinas nas cinzas, principalmente no eletrofiltro, o qual está sempre operando a uma temperatura de 300 °C e com um tempo de residência relativamente longo. Tais circunstâncias são ideais para a formação das dioxinas. Segundo Addink e Olie (1995), Engelbeen (1996), de 90 a 95 % das dioxinas se formam, principalmente, durante o resfriamento e, no eletrofiltro, a quantidade de dioxinas dobra. A Tabela 2.6 mostra como as dioxinas estão relacionadas às diferentes partes de incineradores de resíduo municipal.

Tabela 2.6: Concentração de dioxinas em diferentes partes do incinerador de resíduo municipal.

Corrente	Massa/Volume	Fator de emissão	Total PCDD/F (g/ano)
<i>Off-gases</i>	2.760 x 10 ³ t resíduo	138 µg/t resíduo	382
<i>Fly-ash</i> do eletrofiltro	83,2 x 10 ³ t material seco	12.200 µg/t <i>fly-ash</i>	1020
Escória	490 x 10 ³ t material seco	17,3 µg/t escória	8,5
Lavador de gases	0,851 x 10 ³ t material seco	12.200 µg/t lodo	10,4
Água de lavagem	175 x 10 ³ m ³	1,87 ng/m ³ água	0,0003

Fonte: Engelbeen (1996)

Um estudo realizado por Stieglitz et alii (1989) relata que a formação de dioxinas, furanos, PCBs, clorofenóis, clorobenzenos está relacionada à natureza do carbono na *fly-ash*. O tipo de carbono é um fator importante pois a fuligem de queima doméstica, o carvão ativado limpo e o açúcar carbonizado são considerados bons precursores para a formação destes compostos. Já o grafite não é um bom precursor, devido às diferenças das estruturas em

relação ao carvão. A estrutura cristalina do grafite resiste muito mais ao ataque dos átomos de cloro e oxigênio que as outras amostras de carbono, as quais consistem, em parte, de carbono amorfo e de carbono microcristalino com estrutura gráfitica degenerada. As diferentes camadas de carbono, com suas fracas ligações, estão expostas às reações químicas de uma variedade de estruturas aromáticas, tais como benzenos, naftalenos, bifenilas, dioxinas e furanos.

Conforme Stieglitz et alii (1989), a superfície específica não parece ser um fator importante; porém, a quantidade de carbono também é essencial, pois acima de 2 % de carbono toda matéria orgânica é rapidamente formada, e abaixo de 2 % a reação pára.

Enquanto a concentração de cloro (principalmente como ácido clorídrico) na fase gás não parece ter qualquer influência para a formação de dioxinas, a quantidade de cloro na cinza é muito importante. Verifica-se que 0,5 a 6 % de cloro presentes nas cinzas leva à formação de PCDD/F totais ao dobro. O cloro inorgânico é rapidamente transformado em matéria orgânica clorada (Engelbeen, 1996).

Acharya et alii (1991) concluíram que altas concentrações de carbono, e também de cloretos, nas cinzas favorecem a formação de dioxinas e furanos. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.7. Nesta tabela pode-se perceber também a redução da formação de dioxinas entre as cinzas do tipo B e C devido à diminuição significativa de cobre (Cu).

Tabela 2.7: Comparação da formação de PCDD/PCDF entre várias composições de *fly-ash* expostas ao ar. (dados em ppb)

Cinza	A	A	A	A	B	B	B	C	C	C
Tempo		2 h	8 h	22 h		2 h	8 h		2 h	8 h
PCDD	395	3915	9855	2054	249	1670	2073	65	1462	1078
PCDF	358	4577	19371	3256	157	976	3504	71	1938	3787

Ar atmosférico a 300 °C.

Cinza A: 4,3 % C, 6,2 % Cl, 2,5 H₂O, 1190 µg/g Cu.

Cinza B: 1,5 % C, 2,6 % Cl, 1,5 H₂O, 1060 µg/g Cu.

Cinza C: 1,8 % C, 2,9 % Cl, 1,6 H₂O, 780 µg/g Cu.

Fonte: Acharya et alii (1991)

Acharya et alii (1991) apud Schwarz et alii (1990) moeram uma amostra de cinza de um incinerador municipal e extraíram por 12 horas com tolueno para remover precursores

orgânicos de dioxinas e furanos. Após secagem, a amostra foi aquecida num forno por duas horas numa escala de temperaturas de 250 a 550 °C. Durante o tratamento térmico, uma corrente de 50 mL/min de ar sintético contendo 120 mg/L de vapor d'água foi passada pela amostra. Os resultados experimentais da Tabela 2.8 indicam que clorobenzenos, dioxinas, furanos e outros compostos clorados podem ser formados nas cinzas de carbono residual e cloretos inorgânicos tal como cloreto de sódio (NaCl), ou seja, sem a presença de precursores orgânicos.

Tabela 2.8: Concentrações de compostos clorados em ppb em cinzas devido a síntese “de novo” de carbono residual e cloreto inorgânico.

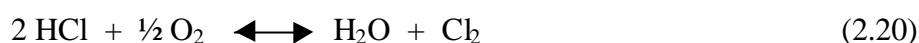
Temperatura (°C)	250	300	350	400
PCDD	53	1149	468	109
PCDF	131	4380	5801	3405
Cloro-benzenos	1819	27410	27800	20484

Fonte: Acharya et alii (1991)

Luijk et alii (1994) afirmam que a natureza da fonte de cloro é um importante fator no mecanismo de formação de PCDDs e PCDFs. Entretanto, um mecanismo diferente tem sido observado quando somente cloreto de cobre II (CuCl_2) está presente na formação de dioxinas e furanos, sem qualquer correlação com clorofenóis como precursores destes compostos.

O fator mais importante é a presença de metais pesados. Segundo Stieglitz et alii (1989) o cobre tem sido um bom catalisador para a formação de dioxinas, conforme mostra a Tabela 2.9.

O cloro livre pode ser formado da oxidação do HCl; o excesso de oxigênio ou alta concentração de HCl e temperaturas baixas direcionam o equilíbrio da reação a favor do cloro livre, enquanto que o excesso de vapor d'água direciona a reação a favor do HCl, afirmam Acharya et alii (1991) de acordo com a seguinte reação.



As cinzas são, geralmente, alcalinas por natureza e, portanto, são capazes de reter o cloreto de hidrogênio (HCl) através da formação de sais. É comprovado que grande parte do cloro inorgânico, principalmente cloreto de sódio (NaCl), é convertido em HCl. Para

investigar como NaCl é transformado em HCl, experimentos foram realizados por Kanters et alii (1996) em incineradores de sólidos municipais. A adição de uma solução aquosa de cloreto de sódio em compostagens para alimentação do incinerador, operando a 850 °C, converteu 30 % de seu cloro em HCl; já com a adição de cloreto de sódio aquoso em compostagens e com o uso de um umidificador de ar, a emissão de HCl foi de 50 a 60 % do NaCl adicionado, sendo que 25 % do cloro permaneceu na cinza. O restante do cloro deve ter se depositado nas paredes do incinerador.

Tabela 2.9: Influência da concentração de cobre (II) na formação de PCDD/PCDF.

Composto	Concentrações de PCDD/PCDF (ng/g) conforme percentual de cobre (II) adicionado			
	0%	0,08%	0,24%	0,4%
T4CDD	1,3	8	20	13
P5CDD	1,0	20	80	65
H6CDD	0,9	37	240	400
H7CDD	0,3	24	230	860
OCDD	1,0	12	200	110
PCDD TOTAIS (ng/g)	4,5	101	770	1448
T4CDF	7	100	310	260
P5CDF	11	310	1290	1550
H6CDF	3	230	1150	3100
H7CDF	1,6	100	690	2730
OCDF	0,07	20	200	840
PCDF TOTAIS (ng/g)	22,6	760	3640	8480

Fonte: Stieglitz et alii (1989)

A quantidade de oxigênio influencia muito a síntese de dioxinas e furanos na cinza. Enquanto na ausência de oxigênio a decomposição por decloração predomina, com 1% de oxigênio um sensível aumento de concentrações de PCDDs e PCDFs em relação ao material alimentado no incinerador é observado por Stieglitz et alii (1989). A Tabela 2.10 mostra os dados sobre a influência da presença de oxigênio na formação de PCDDs e PCDFs em cinzas.

Pelos dados da Tabela 2.10 observa-se que na ausência de oxigênio ocorreu decomposição térmica a temperatura de 300 °C. Entretanto, com 1 % de oxigênio um estreito aumento nas concentrações de PCDD/PCDF foi observado. Outro dado importante a analisar na Tabela 2.10 é a influência da água cuja adição provocou um aumento nas concentrações de PCDDs e PCDFs, conforme apresenta o caso 4 da Tabela 2.10. A presença do vapor de água é também um fator importante na composição dos produtos de reação. Acharya et alii (1991) afirmam que a formação de dioxinas altamente cloradas dominam em experimentos sem vapor de água. Contudo, os experimentos com vapor de água produzem um máximo de isômeros de hexacloro, os quais estão associados com o aumento de formação de isômeros penta e tetracloro. Isto indica que na presença de água a nova formação é imposta pela reação de decloração.

Tabela 2.10: Influência de oxigênio e água na formação de PCDD/PCDF em cinzas de um incinerador de resíduo municipal. (dados em ppb)

Composto	Não tratado	Inerte	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
PCDD	423	76	738	3537	8708	11355
PCDF	558	89	1225	2469	4361	11593

Tratamento a 300 °C por duas horas. Gás inerte é nitrogênio.

Caso 1: nitrogênio como gás de arraste, 1000 mg de HCl, 300 mg de SO₂ e 1% de O₂ por nm³;

Caso 2: nitrogênio como gás de arraste, 1000 mg de HCl, 300 mg de SO₂ e 4% de O₂ por nm³;

Caso 3: nitrogênio como gás de arraste, 1000 mg de HCl, 300 mg de SO₂ e 10% de O₂ por nm³;

Caso 4: nitrogênio como gás de arraste, 1000 mg de HCl, 300 mg de SO₂ e 10% de O₂ por nm³, 150 g de água por Nm³.

Fonte: Acharya et alii (1991)

Addink and Olie (1995) afirmam que quando a concentração de oxigênio varia entre 1 e 10 % (em N₂), a taxa de formação de dioxinas aumenta, e a máxima formação encontrada foi com concentração de oxigênio ≥ 5 %. Para a formação de PCDDs/PCDFs em cinzas não é necessário um fluxo de gás e o oxigênio pode penetrar pela superfície da cinza por difusão e iniciar a quebra oxidativa do carbono, levando a PCDD/PCDF.

Portanto, pode-se afirmar que sempre que houver carbono, oxigênio e cloro inorgânico presentes poderá haver a formação de qualquer quantidade de dioxinas, caso exista um catalisador presente numa temperatura favorável.

2.4 ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS

O problema em se tratando da toxicidade de dioxinas e furanos torna-se mais sério quando a bioacumulação destes compostos é levada em consideração. A bioacumulação destes compostos químicos orgânicos hidrofóbicos em ecossistemas aquáticos e terrestres tem sido objeto de intensa pesquisa nos últimos 20 anos.

Os compostos tetraclorodioxinas, os mais tóxicos da classe, são 22 isômeros que têm a mesma massa molar, apresentando, assim, dificuldade de se analisar um composto individualmente, sendo que cada um destes isômeros tem diferentes características toxicológicas. A análise de dioxinas, desta forma, requer um método extremamente seletivo e sensível para a sua separação e detecção. Visto que diferentes substratos podem acumular dioxinas, o método de extração e *clean-up* (termo utilizado para remoção de interferentes da amostra) será diferente para diferentes matrizes. A coleta destes compostos químicos tóxicos de amostras ambientais, suficientes para análise, também requer habilidade a qual basicamente depende do método de extração e *clean-up*.

2.4.1 Extração

Os métodos de extração de diferentes substratos são descritos a seguir para solos, sedimentos, cinzas, amostras da biota, água, ar, pasta de moinho e outras fontes.

2.4.1.1 Extração de Solos, Sedimentos e Cinzas

Segundo Singh (1997), a extração Soxhlet é o procedimento melhor reconhecido para extração de PCDDs e PCDFs de amostras de solos, sedimentos e cinzas. Os solventes usados para extração Soxhlet são: tolueno, hexano, diclorometano, diclorometano-acetona (1:1, v/v (volume/volume)), 2-propanol-diclorometano (1:1, v/v) e benzeno, sendo que o tempo de extração varia de 12 a 60 horas.

A extração supercrítica, uma das técnicas mais avançadas, é também usada para a extração de amostras destes substratos.

2.4.2 *Clean-up* e Fracionamento

Dioxinas e furanos são um grupo de contaminantes ambientais que estão sempre associados com poluentes de alta massa molar como bifenilas policloradas (PCBs) e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs). Durante a extração, esses tipos de compostos são co-extraídos com dioxinas e furanos. Similarmente, outros compostos da matéria orgânica dos solos, lipídios de materiais biológicos e clorofila de amostras de plantas são também extraídas e podem interferir nas análises de cromatografia gasosa por detector de captura de elétrons GC (ECD) ou por espectrometria de massa GC (MS).

Os interferentes estão tipicamente presentes em maior quantidade que os compostos tóxicos de interesse a serem analisados. Diferentes tipos de procedimentos de *clean-up* são usados para a purificação de PCDDs e PCDFs, os quais dependem do substrato do qual têm sido extraídos. Os extratos concentrados são, algumas vezes, fracionados com diferentes solventes não polares para um *clean-up* confiável. Porém, o *clean-up* mais eficiente é alcançado pela passagem do extrato através de diferentes colunas de adsorventes. Os solventes para a eluição destas colunas são hexano, diclorometano, ciclohexano, pentano e nonano.

Geralmente, o processo de *clean-up* consiste de duas etapas. Na primeira etapa, o extrato de sedimentos ou amostras de solo passam através dos adsorventes na seguinte ordem: silicato de potássio, sílica-gel, céσιο ou silicato de potássio, sílica-gel e finalmente no adsorvente de carvão ativado. Os resíduos de interesse são retidos no adsorvente de carvão e, subsequenteemente, recuperados pela eluição reversa. Na segunda etapa, a amostra é aplicada numa série de adsorventes contendo duas colunas, uma seguida da outra, de céσιο ou silicato de potássio e outra de sílica-gel impregnada com ácido sulfúrico e alumina ativada. Desta

forma, são empregados sete processos em duas etapas do procedimento, reduzindo significativamente o tempo do processo de *clean-up*.

O uso de carvão ativado e carvão disperso em sílica-gel ou fibra de vidro têm sido também estudados em experimentos de cromatografia para separação dos compostos PCBs planares e PCDDs/PCDFs dos compostos PCBs não planares. Existem três recentes desenvolvimentos para a separação de PCBs planares, PCDDs e PCDFs, os quais são: *Graphitic Carbon Poroso* (GPC), 2-(1-pyrenil)-etil dimetil sílica-gel e C60/V70 com um determinado composto orgânico retido em poliestireno-divinilbenzeno. Estes três adsorventes têm características de eluição similares, para PCBs e PCDDs/PCDFs, ao carvão ativado, com a vantagem de utilizar menor volume de solvente e comprimento de coluna. Porém, eles têm um custo maior, menor capacidade de amostras e requerem uma amostra completamente isenta de lipídios.

Os extratos de amostras de solo, sedimentos e cinzas são, geralmente, purificados em adsorventes como sílica-gel, alumina e carvão ativado. Já as amostras do ar atmosférico, quando comparadas com outras amostras de substratos, necessitam de menos *clean-up* para análise. A Tabela 2.11 mostra uma lista de diferentes adsorventes usados para diversos substratos.

Tabela 2.11: Adsorventes utilizados para *clean-up*.

Composto	Substrato	Adsorvente
TCDD	Solo	Alumina
PCDDs/PCDFs (Tetra ao octa)	Sedimento	Sílica, alumina, carvão
	Solo, cinza, <i>Fly-ash</i>	Silicato de potássio, sílica-gel, alumina básica, AX-21/celite 545 - carvão
PCDDs/PCDFs	Solo	Sílica, alumina ativada
	Sedimento	Sílica-gel ácida/básica
	<i>Fly-ash</i> , solo	Fracionamento em nonano; Sílica, NaOH/sílica; Sílica, H ₂ SO ₄ /sílica ou Sílica/Na ₂ SO ₄
	Sedimento	Cobre ativado, sílica-gel, alumina
PCDDs/PCDFs	Peixe	<i>graphitic carbon poroso</i> (GPC)
	Leite	GPC
	Água	Fracionamento em HPLC, sílica, alumina

Fuligem de chaminé	Al ₂ O ₃ básico, H ₂ SO ₄ , sílica, Al ₂ O ₃ básico
Óleo	Sílica, alumina ácida, AX-21

Fonte: Singh (1997)

2.4.3 Análise em Cromatografia Gasosa

Os métodos utilizados para análise de dioxinas e furanos são métodos bastante complexos. Devido ao grande grupo de isômeros que representam as dioxinas e os furanos se faz necessário um bom método de separação e de detecção. A cromatografia gasosa é a melhor técnica para análise de dioxinas e furanos em amostras ambientais. As colunas capilares com cromatografia gasosa de alta resolução são bastante úteis para resolver o problema de separação deste grupo de poluentes. As fases estacionárias mais utilizadas para a separação de PCDDs e PCDFs são colunas capilares DB-5 e SP-2331. As colunas usadas são sempre capilares, as quais possibilitam melhor capacidade de resolução. O comprimento da coluna varia entre 25 e 60 metros, o diâmetro interno varia de 0,20 a 0,32 milímetros e a espessura do filme está na faixa entre 0,15 e 0,33 micrômetros (Singh, 1997).

O programa de temperaturas do forno do cromatógrafo é, geralmente, feito em duas etapas com o objetivo de separar bem os compostos para a detecção. Na primeira fase, a taxa de aumento de temperatura é sempre mais alta, por exemplo, de 10 °C a 25 °C/min, enquanto que na segunda fase, a taxa é mais lenta, de 1 °C a 5 °C/min. A temperatura inicial diferencia-se de um estudo para outro, dependendo do número de compostos a serem analisados. Esta pode variar entre 70 °C e 150 °C. A temperatura final, geralmente, chega a 280 °C ou mais, exceto para a coluna SP-2331, onde a temperatura máxima usada é de 260 °C (Singh, 1997).

Vários métodos de detecção podem ser usados para detectar dioxinas e furanos, mas a espectrometria de massa (MS) é o melhor e mais usado método de detecção. Uma vez que as dioxinas e os furanos são um grande grupo de vários isômeros, torna-se quase impossível identificar a estrutura química de cada componente sem o recurso da fragmentação molecular. Além disso, para uma avaliação qualitativa, os detectores que não são seletivos de massas necessitam de uma referência padrão para comparação. Alguns destes compostos são muito tóxicos para o manuseio, o que torna a análise mais problemática. Embora os padrões internos

e as detecções por ionização de chama (FID) e emissão atômica (AED) sejam também usados em muitos casos, a espectrometria de massa é a técnica mais popular para a análise de PCDDs e PCDFs.

O espectrômetro de massa com ionização de elétrons dá uma resposta molar para dioxinas e furanos com 1 a 8 átomos de cloro. Esta resposta não depende da posição ou do número de átomos de cloro, mas na seleção molecular de dioxinas e furanos somente. Os detectores por ionização de chama (FID) e emissão atômica (AED), devido às suas respostas molares para elementos definidos, podem ser usados para a quantificação de soluções padrão numa faixa de microgramas por mililitro de PCDDs/PCDFs. Particularmente, os compostos mais tóxicos do grupo 2,3,7,8 (tetra) não têm sido manipulados em grandes volumes e podem ser quantificados em cromatografia gasosa capilar com referências de congêneres não tóxicos.

Segundo Klemm and Liphard (1989), a vantagem de maior sensibilidade nas análises em GC/FID é perdida quando uma grande variedade de compostos não aromáticos existentes no extrato causam interferências na detecção do FID. A comparação da resposta molar de dioxinas e furanos por espectrometria de massa (MS) com AED e FID também tem sido estudada. Os resultados demonstram uma relação linear dos sinais do AED, do FID e do MS. A resposta molar do detector por captura de elétrons (ECD) depende do número de átomos de cloro por molécula de dioxina. A resposta aumenta com o aumento do número de átomos de cloro substituintes, especialmente, entre os grupos de cloros homólogos com quatro a seis cloros. A razão para o discreto decréscimo na resposta molar do ECD para octacloros homólogos poderia ser um fenômeno cromatográfico causado pela discriminação da alta adsorção de octacloros homólogos.

Além dos espectrômetros de massa de baixa resolução (LRMS) e de alta resolução (HRMS), os espectrômetros conectados um seguido do outro (MS-MS) também têm sido usados para a quantificação de dioxinas e furanos. As análises comparativas de extratos de cinzas e sedimentos indicam que na ausência de interferentes, os métodos de HRMS e MS-MS proporcionam dados quantitativos similares. Em certos casos, onde uma maior seletividade é necessária, MS-MS pode proporcionar dados quantitativos precisos.

A Tabela 2.12 mostra uma lista de algumas colunas de cromatografia gasosa, fases estacionárias, programa de temperatura da coluna, gás de arraste com velocidade linear, detector usado e limite de detecção utilizado em vários estudos recentes.

Tabela 2.12: Condições e limite de detecção de PCDDs/PCDFs em cromatografia gasosa.

Composto	Coluna (capilar)	Temperatura (°C)	Gás c/ Veloc. Linear (cm/s)	Detector	Limite de detecção
PCDDs/Fs	DB-5 ou SP-2330 (60m x 0,25mm x 0,2 µm)	60 (2 min) 30/min...210..2/min 300 (10 min)	He (30)	MS ECD	60 fg/g
PCDDs/Fs	DB-5 (60m x 0,25mm x 0,25 µm)	220 (2 min) 5/min...260...1/min 300 (10 min)	He (25)	MS	0,003 pg

Tabela 2.12: Continuação.

Composto	Coluna (capilar)	Temperatura (°C)	Gás c/ Veloc. Linear (cm/s)	Detector	Limite de detecção
PCDDs/Fs	DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25 µm)	40 (2 min) 30/min...210 2/min 285 (10 min)	He (22)	MS	1 pg/g
PCDDs/Fs	DB-5 (50m x 0,32mm x 0,25 µm)	250 (5 min) 1,2/min 300 (5 min)	He (25)	ECD	1 pg/g
PCDDs/Fs	DB-5 (60m x 0,25mm x 0,15 µm)	90 (5 min) 25/min...200 (15 min) 4/min 250 (15 min)	He (25)	MS	14 fg/g
PCDDs/Fs	HP-5 (25m x 0,2mm x 0,33 µm)	100 (1 min) 20/min... 200 5/min 280	He (30)	MS	1 pg/g
PCDDs/Fs	DB-5 (60m ou 40m x 0,25mm x 0,25 µm)	120 (1 min) 20/min...210 3/min 300 (15 min)	He (25 - 35)	MS	19 pg/g
2,3,7,8 – Cl ₄ -Cl ₆ DD/DF	HP Ultra-2 (25m x 0,2mm x 0,33 µm)	120 (3 min) 10/min...180 2/min 280 (15 min)	He (30)	AED	6 ng
PCDDs/Fs	DB-5 (40m x 0,32mm x 0,25 µm)	90 (3 min) 10/min...180 2/min 280 (5 min)	H ₂ (50)	FID	6 ng
Cl ₄ -Cl ₇ DD/DF	DB-5 (40m x 0,32mm x 0,25 µm)	120 (3 min) 20/min...170	H ₂ (50)	ECD	1 pg

		1,7/min 285 (1 min)			
Cl ₄ -Cl ₈ DD/DF	DB-5 (40m x 0,32mm x 0,25 μm)	120 (3 min) 20/min...170 4/min 285 (1 min)	H ₂ (50)	ECD	9 pg
17 congêneres de 2,3,7,8- Cl ₄ - Cl ₈ DD/DF	HP Ultra-2 (25m x 0,32mm x 0,17 μm)	120 (5 min) 20/min...180 2/min 260 (5 min) e 70 (3 min) 20/min...180 2/min 260 (5 min)	He (30)	MS	< 1 pg

Tabela 2.12: Continuação.

Composto	Coluna (capilar)	Temperatura (°C)	Gás c/ Veloc. Linear (cm/s)	Detector	Limite de detecção
2,3,7,8 – Cl ₄ -DD/DF	SP-2331 (60m x 0,25mm x 0,2 μm)	100 (1 min) 20/min...180 5/min 250 (120 min)	He (22)	MS	0,1 pg/g
PCDDs/DFs (Todos Cl ₁ -Cl ₈)	SP-2331 (60m x 0,32mm x 0,2 μm)	120 (3 min) 20/min...180 2/min 250 (20 min)	He (50)	MS	50 fg/g
PCDDs/DFs (Todos Cl ₁ -Cl ₈)	DB-5 (60m x 0,25mm x 0,25 μm)	150 (1 min) 20/min...190 3/min 300 (10 min)	He (25)	MS MS/MS	< 1 pg/g
Cl ₄ -Cl ₈ DD/DF	HP Ultra-2 (50m x 0,2mm x 0,11 μm)	120 (5 min) 20/min...180 2/min 260 (5 min)	He (30)	MS	8 pg/g

Fonte: Singh (1997)

PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste capítulo será apresentada a preparação dos materiais utilizados no desenvolvimento do método de análise de dioxinas policloradas, objeto do presente trabalho. Para tanto, inicialmente é descrita a caracterização do resíduo de couro utilizado na unidade de incineração de leito fixo, incluindo suas análises imediata e elementar. Serão descritos os testes realizados na unidade de incineração para a obtenção das cinzas de couro *wet-blue*.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

Neste trabalho, o farelo de rebaixadeira de couro *wet-blue* foi o resíduo utilizado para ser processado no incinerador de leito fixo. Na caracterização deste resíduo constam a amostragem, as análises granulométricas, imediata e elementar, e análises de superfície usando técnicas como *Rutherford Back-Scattering Spectrometry* (RBS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.1.1 Amostragem

As amostras de farelo de rebaixadeira de couro *wet-blue* foram cedidas pelos seguintes curtumes, todos localizados na região do Vale do Rio dos Sinos, distante 40 km de Porto Alegre: Curtume Bender S/A, de Estância Velha; Irmãos Marchini e Cia. Ltda. e Bracol Ind. e Com. Ltda., de Novo Hamburgo. O farelo de couro recém retirado do processo foi armazenado em sacos de 10 kg, hermeticamente fechados, a fim de se evitar qualquer alteração das características do resíduo.

As amostras de farelo de couro que foram usadas para sua caracterização foram devidamente homogeneizadas e quarteadas. Após a homogeneização, o farelo foi disposto em uma pilha alongada; esta pilha foi quarteada, separando-se, a cada quarteamento, a metade do material da pilha. Este processo foi executado quatro vezes até que fosse atingida uma quantidade de farelo representativa, conforme descrito por Viero (2000). Ao final do quarteamento, o farelo foi armazenado em sacos plásticos bem vedados.

Para a realização das análises químicas, o farelo de couro foi moído conforme a norma NBR 11034 (1988) - *Preparação de amostras de couro para análise química*. Vale ressaltar que as amostras do farelo de couro utilizadas no incinerador de leito fixo para a obtenção das cinzas não foram moídas pois o reator foi projetado para queimar o couro em tiras inteiras sem a necessidade de uma operação de moagem prévia.

3.1.2 Análise Granulométrica

O farelo de rebaixadeira apresenta-se, na sua grande maioria, em forma de tiras conforme mostra a fotografia apresentada na Fig. 3.1., sendo que estas tiras variam muito de tamanho. A análise granulométrica do farelo de couro que foi utilizado nos ensaios descritos nas seções seguintes, está apresentada na Tabela 3.1.



Fig. 3.1: Fotografia do farelo de rebaixadeira de couro *wet-blue*.

Tabela 3.1: Análise granulométrica do farelo de rebaixadeira do couro

Faixa granulométrica (mm)	Fração mássica retida (%)
> 4,760	63,97
4,760 – 3,360	6,26
3,360 – 2,380	3,90
2,380 – 1,410	6,26
1,410 – 1,000	3,30
1,000 – 0,841	2,44
0,841 – 0,500	5,61
0,500 – 0,354	3,13
0,354 – 0,250	2,91
< 0,250	2,23

Fonte: Viero (2000)

O diâmetro médio de partícula para o farelo de couro, conforme os dados obtidos no peneiramento mostrados na Tabela 3.1, foi assumido 1,946 mm (Viero, 2000). A Tabela 3.2 mostra a distribuição granulométrica do farelo de couro moído utilizado para as análises químicas, conforme prescrito na norma brasileira NBR 11034 (1988).

Tabela 3.2: Análise granulométrica do farelo de rebaixadeira moído

Faixa granulométrica (mm)	Fração mássica retida (%)
> 1,410	48,78
1,410 – 1,300	4,88
1,300 – 1,095	4,07
1,095 – 0,920	6,91
0,920 – 0,774	4,07
0,774 – 0,603	2,85
0,603 – 0,427	9,76
0,427 – 0,325	3,25
0,325 – 0,273	2,85
0,273 – 0,230	3,25
0,230 – 0,193	5,28
0,193 – 0,163	0,00
0,163 – 0,118	4,07
0,118 – 0,081	0,00
< 0,081	0,00

Fonte: Viero (2000)

O diâmetro médio de partícula para o farelo de couro moído obtido por Viero (2000) é de 0,560 mm. Este material foi utilizado nas análises descritas nas seções seguintes.

3.1.3 Determinação do Teor de Umidade

A determinação de umidade no couro deve ser feita atentando-se para o fato de que outros compostos que estão presentes no couro, além da água, podem volatilizar quando submetidos às condições de ensaio para a remoção de umidade. Alguns materiais que constituem o couro, tais como as fibras de proteína e sais de cromo (composto utilizado no curtimento do couro) podem reter umidade. Além disso, compostos como os taninos (compostos utilizados no curtimento ao invés de sais de cromo) e óleos podem ser oxidados durante o ensaio. Estes dois fatores podem produzir erros nos resultados da determinação de umidade.

A norma brasileira NBR 11029 (1988) - *Couros – Determinação do Teor de Matéria Volátil*, sugere o método de destilação com a utilização do extrator Dean-Stark para a determinação do teor de umidade no couro. Este método emprega como solvente o xileno e o resultado é a leitura direta do volume de água destilada do couro no extrator.

Neste trabalho, os ensaios realizados com o farelo de rebaixadeira de couro *wet-blue* para a determinação do teor de umidade, utilizando o extrator Dean-Stark, tiveram como resultado médio 49,3%. O resultado obtido por Viero (2000), utilizando um método alternativo de destilação com o aparelho Bidwell-Stirling, foi de 46% de umidade para o mesmo tipo de couro.

3.1.4 Determinação do Teor de Matéria Volátil

O método para determinar o teor de matérias voláteis em couro é prescrito pela norma NBR 11029 (1988) - *Couros – Determinação do Teor de Matéria Volátil*. Este ensaio baseia-se na determinação dos destilados voláteis do couro (incluindo a água) desprendidos durante o aquecimento em estufa a temperatura de $102 \pm 2^{\circ}\text{C}$, até que seja obtida massa

constante. Uma vez conhecido o teor de umidade, a matéria volátil é determinada por diferença.

No presente trabalho os ensaios realizados para a determinação do teor de matéria volátil no farelo de couro *wet-blue* forneceram como resultado médio 52,7 %. Para um valor de teor de umidade de 49,3 %, obtém-se, por diferença, um teor de matéria orgânica volatilizada de 3,4 %.

3.1.5 Determinação do Teor de Cinzas

O ensaio para a determinação do teor de cinzas no couro foi realizado conforme prescrito na norma ASTM D2617-69 (1969) - *Determinação de cinzas totais no couro*, pois não existe norma brasileira específica para couros para tal determinação. O método baseia-se na determinação da massa do resíduo mineral resultante da combustão dos componentes orgânicos e da oxidação dos compostos inorgânicos da amostra em forno mufla, sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera. O ensaio é feito de tal forma que a amostra é aquecida a 600 ± 25 °C até que seja atingida massa constante.

O teor de cinzas da amostra é calculado utilizando as seguintes equações:

$$Tc(b.u.) = \frac{m}{m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

$$Tc(b.s.) = \frac{Tc(b.u.)}{100 - U_A} \times 100 \quad (3.2)$$

onde:

Tc : teor de cinzas, em percentual.

m_1 : massa da amostra, em gramas.

m_2 : massa do resíduo após a queima, em gramas.

U_A : umidade da amostra, em percentual.

Os índices *b.u.* e *b.s.* referem-se à base úmida e base seca, respectivamente.

No presente trabalho o teor médio de cinzas totais no couro em base úmida para um percentual de umidade de 49,3% foi de 4,29%; o resultado obtido em base seca foi de 9,08%. O valor de cinzas totais obtido por Viero (2000) utilizando o mesmo método foi de 4,64%, em base úmida e em base seca o autor não apresenta resultado.

3.1.6 Determinação de Carbono Fixo

A determinação de carbono fixo do couro foi obtida utilizando-se a norma brasileira específica para carvão mineral NBR 8299 (1983) - *Carvão Mineral - Determinação de carbono fixo*. Esta norma foi utilizada pois não existe norma para esta determinação para couros.

O princípio do método consiste em determinar o teor de carbono fixo, em base seca, a partir do somatório dos teores de cinzas e matéria volátil da amostra, conforme especificado pela seguinte equação:

$$CF (\%) = 100 - (Cz + MV) \quad (3.3)$$

onde:

CF : carbono fixo

Cz : % de cinzas em base seca.

MV : % de matéria volátil em base seca.

Neste trabalho, o resultado obtido de carbono fixo com teor de cinzas de 9,08 % (base seca) e com 3,4 % de matéria volátil (base seca) foi de 87,52 %. O valor de carbono fixo obtido por Viero (2000) foi de 84,84 % em base seca.

3.1.7 Determinação de Cloretos Totais

A determinação de cloretos totais está prescrita na norma ASTM D4653-87 (1987) - *Determinação de cloretos totais em couro*, não existindo norma brasileira específica para couros. O método determina o teor de cloro orgânico e inorgânico presente no couro através de titulação com solução padrão de nitrato de prata. O resultado deste ensaio é particularmente importante uma vez que o couro é uma fonte de cloro para a formação de dioxinas em um processo de combustão. No presente trabalho, o resultado obtido do teor de cloretos totais no couro *wet-blue* foi de 0,58 % em base úmida para uma umidade do couro de 49,35% e 1,14% de cloretos totais em base seca.

3.1.8 Análise de Superfície

O farelo de couro *wet-blue* foi submetido a uma análise de superfície utilizando a técnica de *Rutherford Back-Scattering Spectrometry* (RBS) realizada no implantador de íons do Instituto de Física da UFRGS e teve como objetivo a comprovação da presença de sódio (Na) e cloro (Cl) no couro. O método *Rutherford back-scattering* é uma técnica de análise de superfície largamente utilizada na Ciência dos Materiais e consiste de um feixe de íons energéticos direcionado a se chocar com o sólido a ser analisado. Conforme Grant (1989), os íons colidem elasticamente nos átomos contidos na amostra e retornam espalhados para um detector apropriado o qual conta o número de partículas dispersas e mede sua energia. A relação entre o número de partículas e a energia é única para cada elemento químico. Assim sendo, as informações contidas nas partículas dispersas podem ser interpretadas para fornecer a composição da amostra, a distribuição dos compostos na amostra e a espessura da mesma.

O RBS desempenhou um papel importante na identificação de alguns compostos presentes no couro, tais como o sódio (Na), o cromo (Cr) e, principalmente, o cloro (Cl), uma vez que a análise elementar feita para o couro, a qual será descrita mais adiante, não é capaz de detectar todos estes elementos. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram os espectros do RBS através da relação número de partículas e energia (kilo eletrovolt - keV) para dois fragmentos de couro *wet-blue*, aqui denominados de fragmento 1 e fragmento 2. Nestas figuras estão identificados os compostos presentes no couro *wet-blue* tais como o carbono (C), o nitrogênio (N), o oxigênio (O), o enxofre (S), o potássio (K), o cromo (Cr) e pode-se perceber a presença do sódio (Na) e do cloro (Cl). A análise foi feita em fragmentos de dimensões 1 cm x 1 cm.

Para melhor visualização dos elementos sódio e cloro, as Fig. 3.4 e 3.5 mostram uma ampliação das Fig. 3.2 e 3.3, enfocando a análise a partir do elemento sódio.

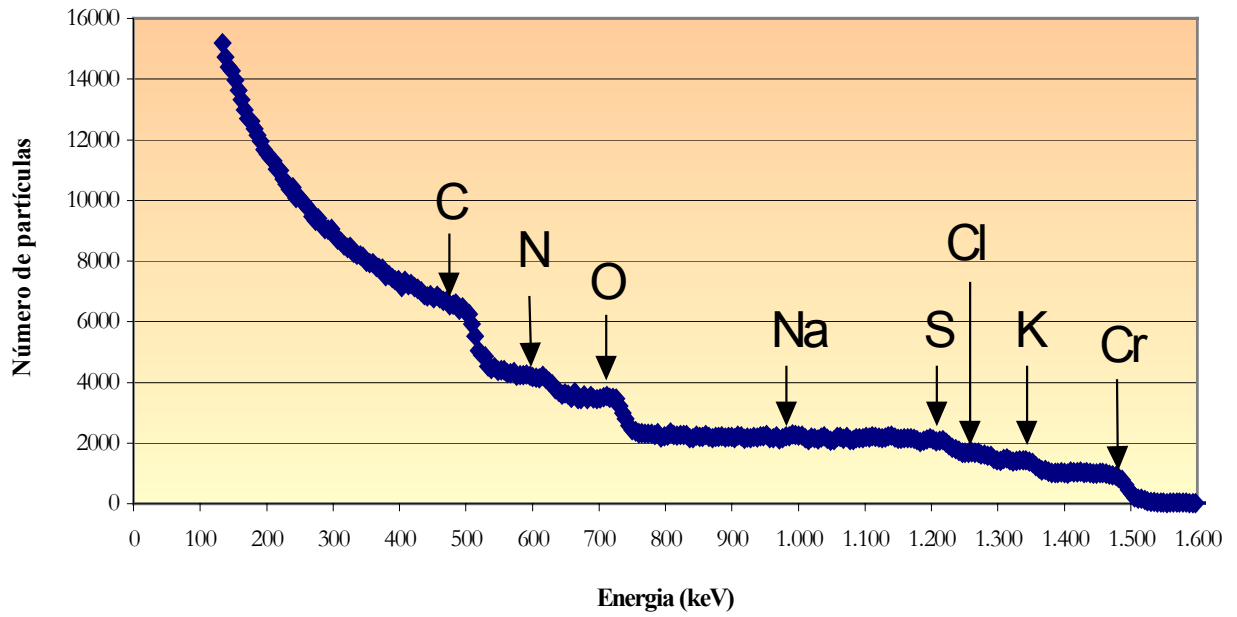


Fig. 3.2: Espectro do RBS para o fragmento 1.

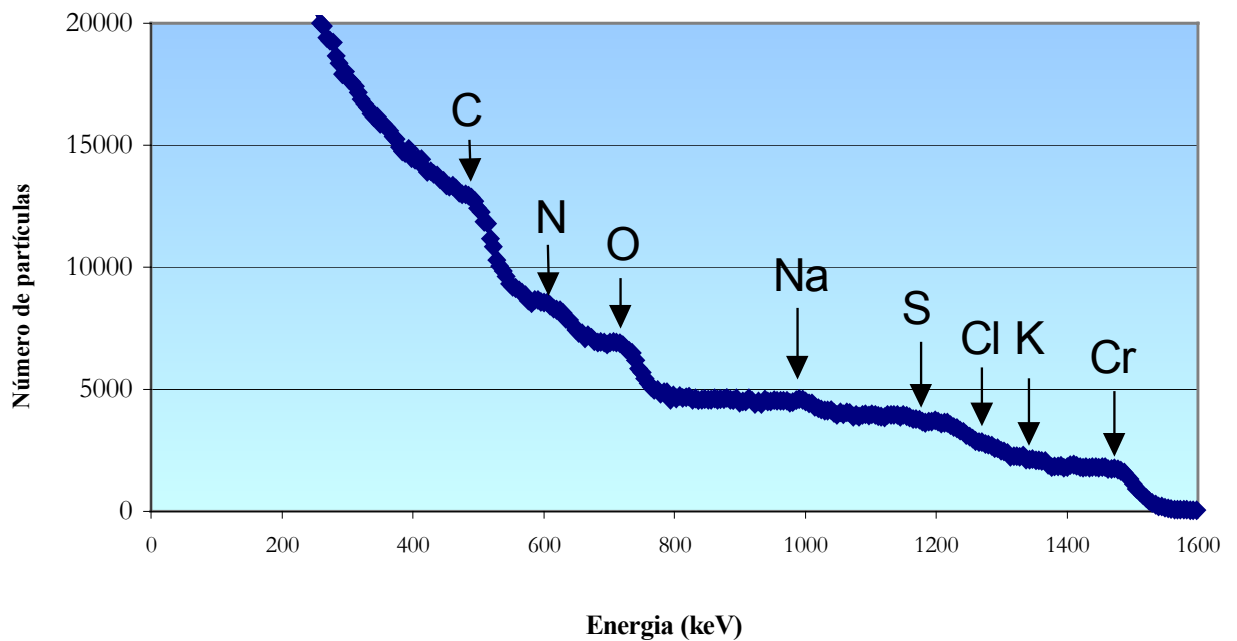


Fig. 3.3: Espectro do RBS para o fragmento 2.

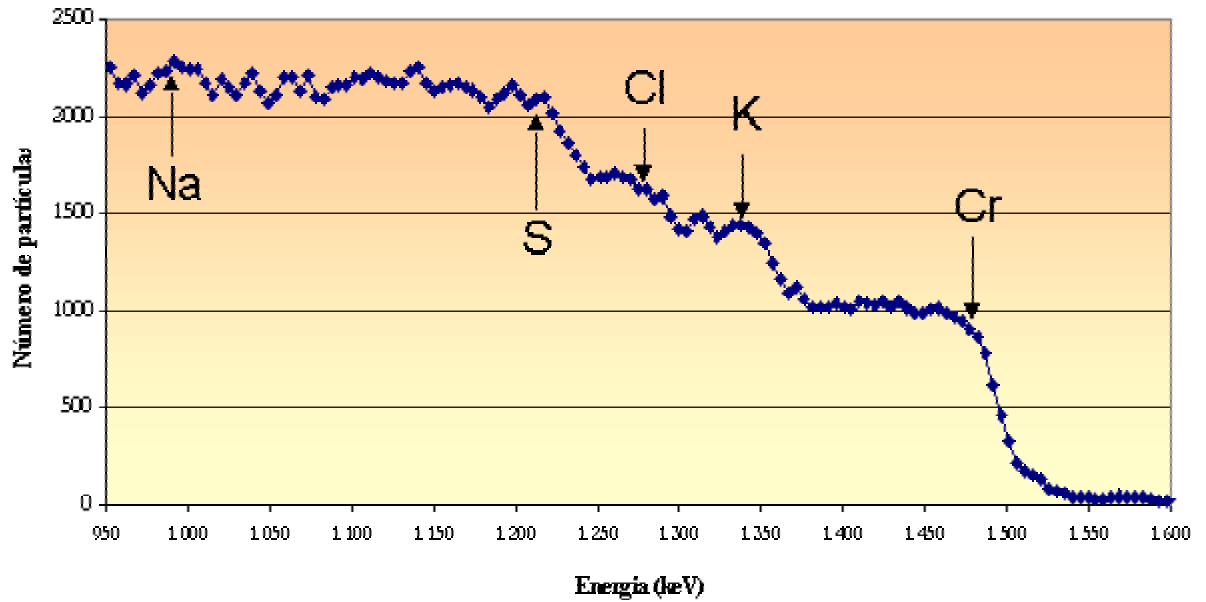


Fig. 3.4: Ampliação do Espectro do RBS do fragmento 1 de couro.

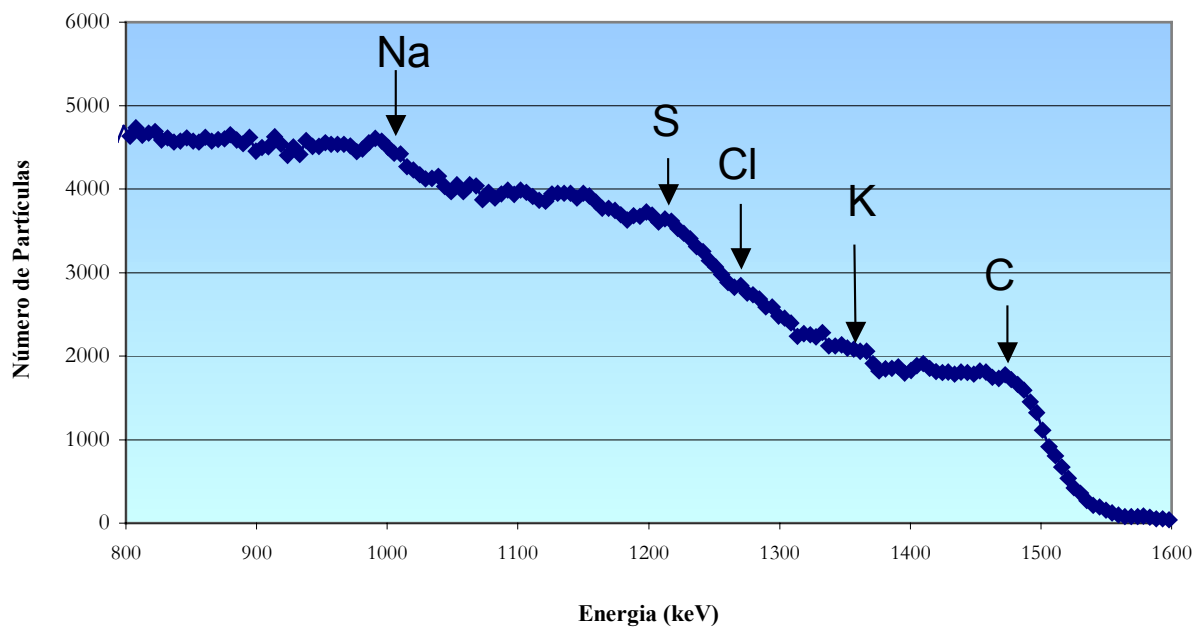


Fig. 3.5: Ampliação do Espectro do RBS do fragmento 2 de couro.

Salienta-se que a importância do resultado desta análise para o presente trabalho é apenas qualitativo. Vale lembrar que cada elemento químico é identificado no espectro do RBS através de um declínio na curva numa dada quantidade de energia fornecida, sendo que este valor que é comparado com um padrão. Na análise deste método, a quantificação dos elementos sódio e cloro foi feita pelo número de átomos de cada um dos elementos em relação a um elemento de maior quantidade no couro, no presente caso, em relação ao carbono. Os resultados são apresentados em percentual atômico de cada elemento em relação ao carbono (C); o resultado obtido do fragmento 1 para cloro (Cl) foi de 1,19% e do fragmento 2 foi de 1,15% atômico de cloro (Cl) em relação ao elemento carbono (C).

3.1.9 Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de couro *wet-blue* foi realizada no Centro de Microscopia da UFRGS e teve como objetivo, assim como a análise de superfície utilizando a técnica de RBS descrita anteriormente, a comprovação da presença de sódio e cloro, e ainda descobrir se estes elementos estão na forma de sal. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram o resultado da microscopia feita no farelo de couro, vista do lado externo da pele, com a imagem aumentada em 800 vezes e 5000 vezes, respectivamente. A análise destas imagens mostra nitidamente a presença das fibras do colágeno da pele; entretanto, não é possível identificar a presença de cloreto de sódio como foi possível nas análises por MEV que foram feitas nas cinzas, conforme serão apresentadas mais adiante. A presença deste composto é importante do ponto de vista das análises que foram feitas no presente trabalho.

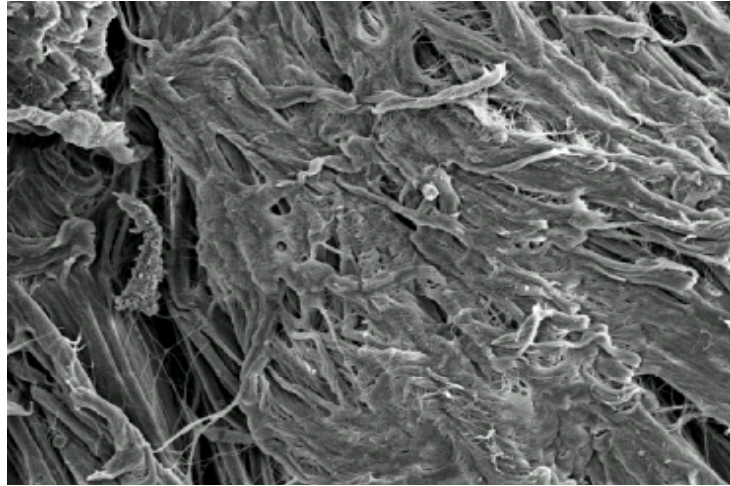


Fig. 3.6: MEV em couro *wet-blue* com aumento de 800 vezes.

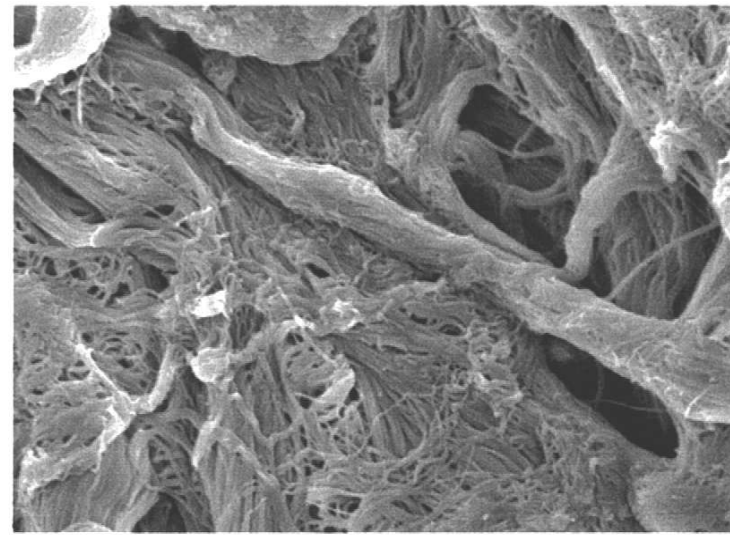


Fig. 3.7: MEV em couro *wet-blue* com aumento de 5000 vezes.

O espectro da MEV para o couro *wet-blue* que mostra a composição deste material está apresentado no Apêndice A.

3.1.10 Análise Elementar

A análise elementar do couro *wet-blue* foi realizada nos laboratórios da CIENTEC. Conforme Viero (2000), a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada por uma análise instrumental em um aparelho LECO CHN – 600, pela combustão da amostra com detecção por infravermelho para o carbono e o hidrogênio e por condutividade térmica para o nitrogênio. A análise do teor de enxofre foi feita também por análise

instrumental em um aparelho LECO SC – 132, através da combustão da amostra com detecção por célula de infravermelho. Os resultados estão listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Análise elementar do farelo de rebaixadeira de couro *wet-blue* (dados em base como recebida)

Componente	Resultado (%)
Carbono	19,76
Hidrogênio	2,47
Nitrogênio	7,22
Enxofre	0,88

Fonte: Viero (2000)

3.2 TESTES DE INCINERAÇÃO EM REATOR DE LEITO FIXO

As cinzas do couro utilizadas para a análise de dioxinas policloradas foram obtidas em um reator de leito fixo de uma unidade de incineração em escala de bancada pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS. Os testes de incineração serão discutidos através da descrição do equipamento utilizado, das condições de operação e das análises realizadas nas cinzas obtidas.

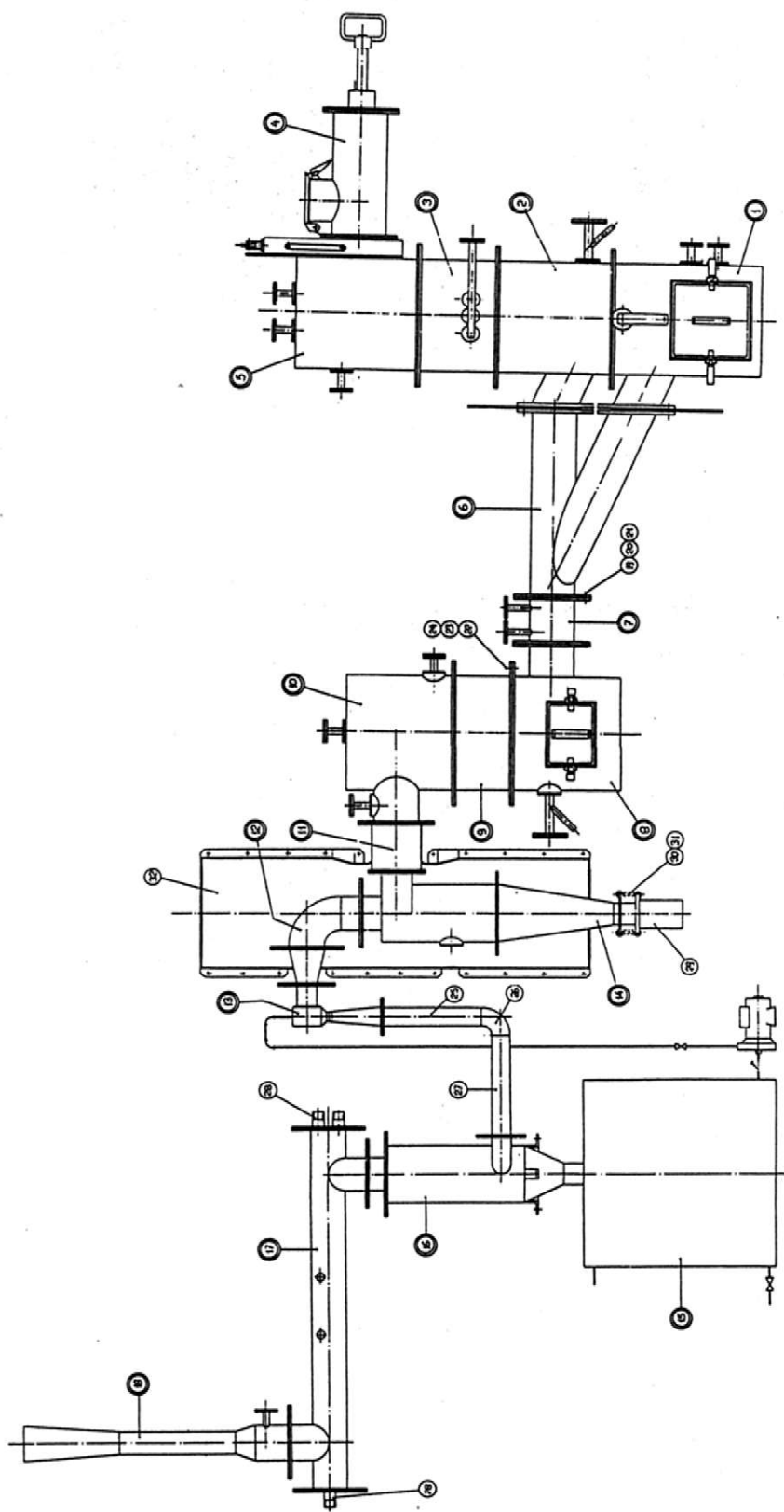
3.2.1 Descrição do Equipamento

A bancada de incineração de resíduos de couro com reator de leito fixo foi projetada para processar até 1 kg de resíduos por hora. O projeto do equipamento está baseado na operação em dois estágios. No primeiro estágio ocorre a gaseificação do resíduo de couro e, no segundo, a combustão dos gases gerados no estágio anterior. Este tipo de processo de incineração é conhecido como processo GCC (Gaseificação e Combustão Combinadas) conforme descrito por Godolphim (2000). O fluxograma desta unidade está apresentado na Fig. 3.8 e será sucintamente descrito a seguir.

O primeiro estágio da bancada de incineração é composto basicamente pelo módulo de alimentação (número 4), pelo módulo de aquecimento (número 2) no qual o resíduo entra em reação de combustão e pelo cinzeiro (número 1) onde são depositadas as cinzas geradas com a combustão do resíduo. O módulo de aquecimento, propriamente dito, é o reator de

gaseificação de leito fixo. Os gases gerados neste reator são conduzidos através de um duto (número 6) para o segundo estágio da bancada.

No segundo estágio, tem-se o módulo de combustão (número 9) onde deve ocorrer a combustão dos gases provenientes do reator de gaseificação (números 2 e 3). O módulo de combustão opera numa faixa de temperatura de 800 a 1000 °C com o objetivo de destruir qualquer composto orgânico. Na seqüência do equipamento existe uma câmara de resfriamento dos gases (número 14), um sistema lavador de gases a fim de se evitar qualquer emissão de gases poluentes (números 13, 15 e 16) e, por último, um exaustor (número 18) o qual auxilia o escoamento de gases através do equipamento. A Fig. 3.9 mostra uma fotografia desta bancada de incineração.



- 1- Cinzeiro e grelha
- 2- Módulo de aquecimento
- 3- Módulo de gaseificação
- 4- Módulo de alimentação
- 5- Módulo de monitoramento da gaseificação
- 6- Duto desviador de fluxo
- 7- Duto de amostragem
- 8- Cinzeiro da câmara de combustão
- 9- Módulo de combustão
- 10- Módulo de monitoramento da câmara de combustão
- 11 e 12- Duto de ligação
- 13, 15 e 16- Sistema lavador de gases
- 14- Câmara de resfriamento
- 17- Módulo de amostragem
- 18- Exaustor
- 19 e 22- Arruela de pressão
- 20 e 23- Porca sextavada
- 21 e 24- Parafuso sextavado
- 25 e 27- Tubo
- 26- Curva
- 28- Tampas
- 29- Copo
- 30- O'Ring
- 31- Mola de tração
- 32- Carenagem

Fig. 3.8: Fluxograma da bancada de incineração com reator de leito fixo.



Fig. 3.9: Fotografia da bancada de incineração de leito fixo.

A Fig. 3.10 mostra o reator do primeiro estágio do processo, ou seja, o reator de gaseificação de leito fixo. A pesquisa se deteve apenas neste estágio do equipamento devido à geração das cinzas neste local. As aparas de couro são introduzidas através do módulo de alimentação (número 4 da Fig. 3.8) diretamente para o reator do primeiro estágio no módulo de aquecimento (número 2 da Fig. 3.8). O sistema de aquecimento do reator de gaseificação é composto por resistências de 4652 W de potência, as quais proporcionam uma temperatura de até 650 °C. Com a operação, verificou-se que a partir de 400 °C, o couro já entra em combustão; à medida que o couro queima, as cinzas geradas vão sendo depositadas no cinzeiro, situado abaixo da grelha do reator, conforme mostrado na Fig. 3.10.

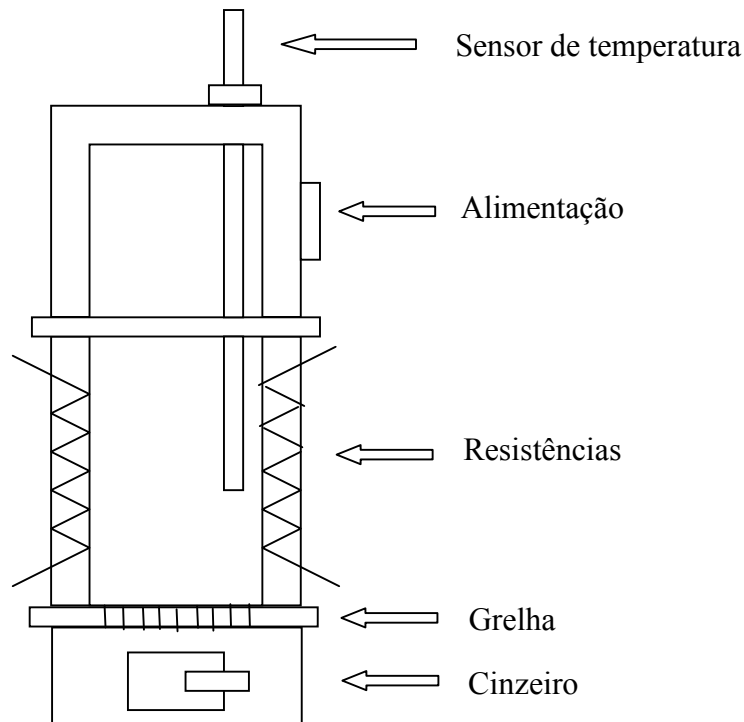


Fig. 3.10: Esquema interno do reator de gaseificação de leito fixo.

3.2.2 Operação do Reator de Gaseificação

As cinzas de interesse para o desenvolvimento da metodologia de análise de dioxinas foram obtidas com a queima das aparas de farelo de couro a uma temperatura de 550 °C no reator de gaseificação. Vale lembrar que a temperatura de ignição do couro é 400 °C mas foi determinada a temperatura de 550 °C para a operação do reator devido a alguns fatores que serão apresentados a seguir. A alimentação é feita manualmente e, uma vez que o couro está à temperatura ambiente, a temperatura do módulo de aquecimento do reator baixa bruscamente no início do processo. A temperatura é monitorada através de um termopar próximo à fonte geradora de calor e, assim, não se conhece a distribuição de temperatura no interior do reator. Conforme discutido no Capítulo 2, a formação de dioxinas ocorre entre 200 e 500 °C, sendo que o ponto de máxima formação ocorre em torno de 300 °C; as cinzas geradas no incinerador possivelmente estão nesta faixa de temperaturas.

O reator de gaseificação da unidade de incineração foi operado três vezes na mesma condição de operação para a obtenção de uma quantidade de cinzas que fosse suficiente para

as análises de dioxinas, sendo que as condições de operação estão resumidas na Tabela 3.4. Após o término de cada operação, as cinzas foram recolhidas do cinzeiro e, após o resfriamento das mesmas, foram misturadas e armazenadas em sacos plásticos hermeticamente fechados.

Tabela 3.4: Condições de operação do reator de gaseificação.

Parâmetros	
Alimentação do resíduo (g)	500
Umidade do couro (%)	21,5
Vazão de ar (N L/min)	2,0
Temperatura (°C)	550
Tempo de reação (min)	30

No início do processo a temperatura no interior do módulo de aquecimento do reator decresce devido à presença de material frio e úmido que é alimentado; na seqüência, a temperatura é recuperada e mantém-se estável em torno da temperatura de 550 °C até o fim da reação. A variação da temperatura com o tempo está mostrada no gráfico da Fig. 3.11; a curva vermelha representa a temperatura solicitada ao sistema de aquecimento do reator de gaseificação e a curva verde indica a variação da temperatura do reator durante a operação. É possível observar que a temperatura máxima atingida foi em torno de 600 °C, após 13 minutos do início da reação.

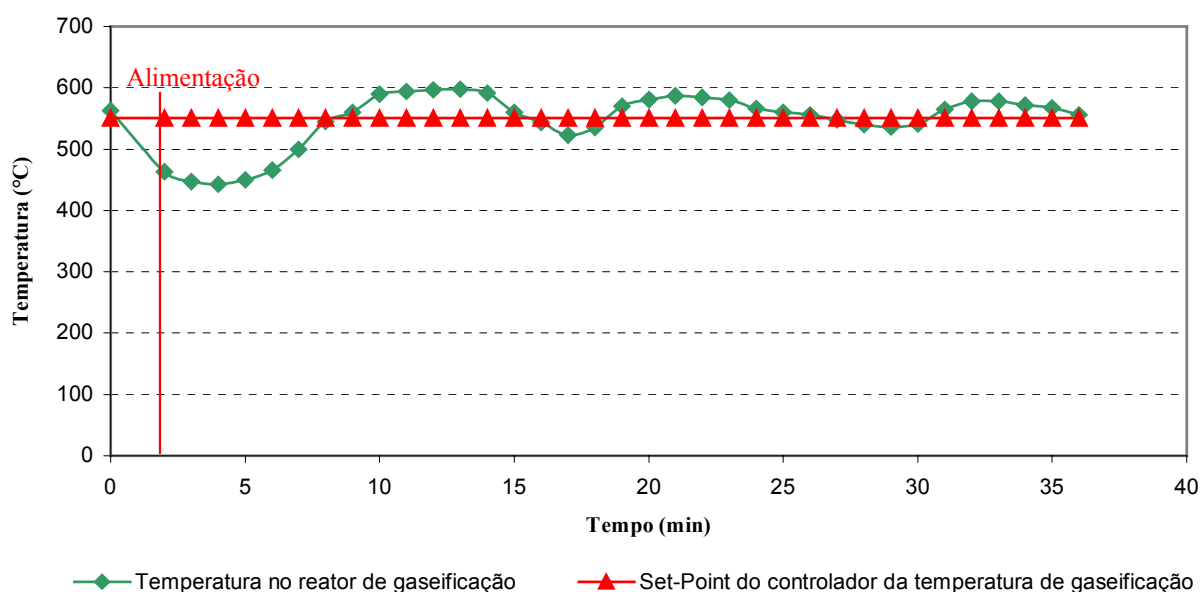


Fig. 3.11: Gráfico Temperatura versus tempo do processo de queima de couro *wet-blue*.

3.2.3 Análise Granulométrica das Cinzas

As cinzas obtidas com o processo de queima descrito na seção anterior tinham uma coloração preta e uma granulometria bastante variada. As cinzas foram retiradas do interior do cinzeiro em forma de grumos, de aspecto bem rígido, difíceis de moer. A análise granulométrica destas cinzas utilizadas nas análises está apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Análise granulométrica das cinzas do couro

Faixa granulométrica (mm)	Fração mássica retida (%)
> 2,360	25,40
2,360 – 1,180	32,63
1,180 – 1,000	3,48
1,000 – 0,840	4,20
0,840 – 0,500	9,41
0,500 – 0,297	5,47
0,297 – 0,210	10,62
< 0,210	8,79

De acordo com Geldart (1986), o diâmetro médio de partícula (d_p) é definido por:

$$d_p = \frac{1}{\sum_i \frac{X_i}{d_{pi}}} \quad (3.4)$$

onde:

X_i = fração mássica de partículas em cada faixa de tamanhos;

d_{pi} = abertura média de peneiras adjacentes.

O diâmetro médio de partícula das cinzas obtidas no reator de leito fixo foi calculado a partir dos dados obtidos da classificação granulométrica mostrados na Tabela 3.5. O valor calculado de d_p foi 0,57 mm.

3.2.4 Análise de MEV nas Cinzas

As amostras de cinzas do couro processado foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas no Centro de Microscopia da UFRGS. A análise foi feita na superfície da amostra cujas dimensões eram em torno de 5 mm x 5 mm. Através destas análises obtiveram-se resultados importantes quanto à composição deste material. As Figuras 3.12 e 3.13 mostram a microscopia da superfície da amostra aumentada 50 vezes e 600 vezes, respectivamente.

A Figura 3.12 mostra claramente a desuniformidade na superfície da cinza e a porosidade da mesma e na Fig. 3.13 pode-se observar os arranjos cristalinos na superfície da cinza indicados pelos formatos cilíndricos no centro da figura. A Figura 3.14, que corresponde a MEV com aumento de 5000 vezes, mostra nitidamente uma estrutura cristalina de formato cilíndrico formada na superfície deste material.

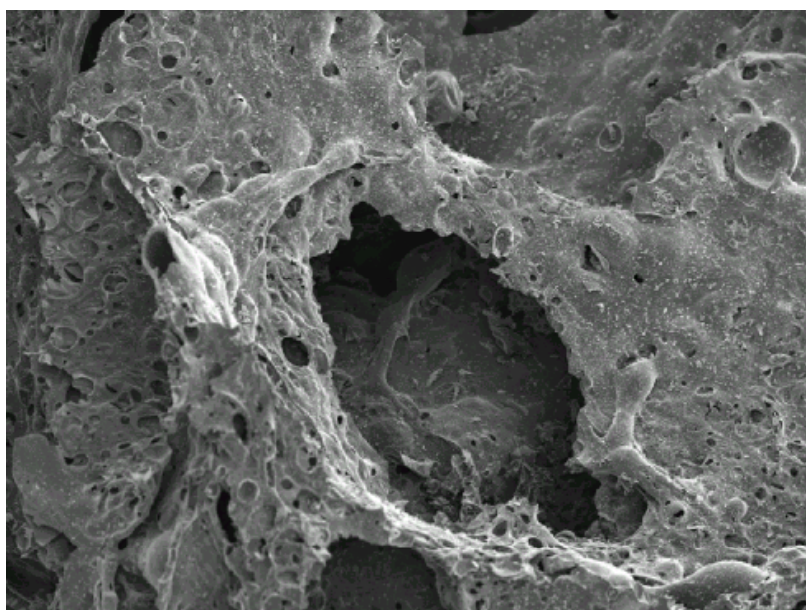


Fig. 3.12: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 50 vezes.

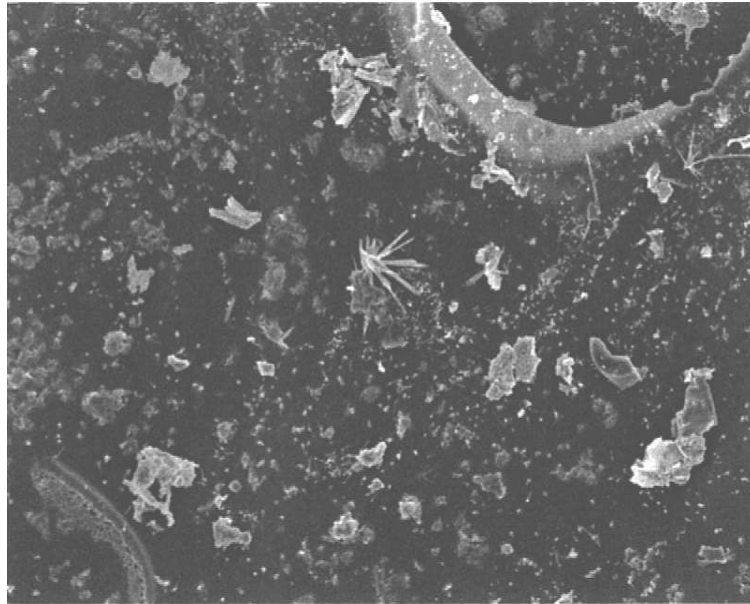


Fig. 3.13: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 600 vezes.



Fig. 3.14: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 5000 vezes.

Finalmente, a Fig. 3.15 mostra a MEV com aumento de 9000 vezes e pode-se observar claramente diversas formas cúbicas de coloração branca. Estes cristais têm como compostos o sódio (Na) e o cloro (Cl), ou seja, é o composto cloreto de sódio (NaCl). O cloreto de sódio é proveniente do próprio couro, pois, de acordo com Zárate e Rojas (1993), no processo de piquelagem, o qual prepara a pele para a penetração subsequente de material curtente, é empregado cloreto de sódio. O cloreto de sódio protege a pele da ação posterior dos ácidos que baixam o pH a níveis de 2,5 a 3.

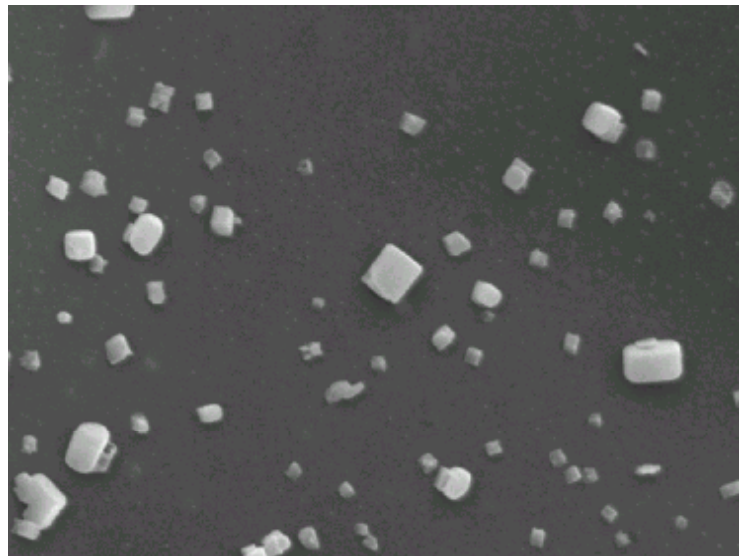


Fig. 3.15: Análise de MEV em cinzas de couro com aumento de 9000 vezes.

A análise de microscopia eletrônica de varredura nas cinzas comprovou a presença de cloreto de sódio no couro. A MEV realizada no farelo de couro não indicou a presença deste composto por este estar localizado nos interstícios das fibras de colágeno do couro. Os

espectros da microscopia eletrônica de varredura que indicam a presença dos compostos sódio e cloro estão apresentados no Apêndice A.

MÉTODOS ANALÍTICOS

A análise de dioxinas policloradas é descrita pelo Método 8280B – EPA (1998) - *Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS) - Determinação de dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados por cromatografia gasosa de alta resolução e espectrometria de massa de baixa resolução (HRGC/LRMS)* desde a extração da amostra, tratamento e a determinação em cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Este método é o mais conhecido e utilizado em inúmeros trabalhos. O Método 8280B – EPA será descrito, resumidamente, na seção 4.1 apresentando as principais etapas que foram seguidas para a realização deste trabalho. Não existe norma específica para análise de dioxinas em cinzas de couro e, desta forma, foram utilizados dois métodos, o Método 8280B – EPA referente a cinzas e também o Método 3540 – EPA (1996) - *Soxhlet Extraction of Soil & Sediment - Extração Soxhlet de Solos e Sedimentos* referente a solos e sedimentos para a validação da extração de cinzas de couro *wet-blue*. Doravante estes dois métodos serão referenciados no texto somente como Método 8280B e Método 3540. No desenvolvimento destes métodos alterações foram necessárias em algumas etapas devido à falta de recursos técnicos, as quais estão descritas na seção 4.2.

4.1 METODOLOGIA DE ANÁLISE DE DIOXINAS POLICLORADAS

A análise de dioxinas é uma prática pouco comum em muitos países, e mais incomum ainda no Brasil. Por tratarem-se de compostos muito tóxicos e estarem presentes em quantidades muito pequenas (às vezes, da ordem de parte por trilhão (ppt)) sua análise não é uma tarefa fácil. Não existe ainda uma norma prescrita pela ASTM; deste modo, o método mais conhecido e utilizado entre os pesquisadores é pertencente à Agência de Proteção

Ambiental dos Estados Unidos da América (Environmental Protection Agency –EPA). A metodologia de análise de dioxinas e furanos policlorados está prescrita no Método 8280B. Este trabalho foi baseado neste método para realizar as análises de dioxinas policloradas em cinzas de couro *wet-blue*. Apenas a etapa de extração das amostras foi baseada no Método 3540, uma vez que não foi encontrado trabalho específico de análise de dioxinas em cinzas de couro.

O Método 8280B é apropriado para a detecção e análise quantitativa dos compostos 2,3,7,8 – tetracloro dibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD), 2,3,7,8– tetracloro dibenzofurano (2,3,7,8-TCDF) e dos compostos 2,3,7,8 – substituídos penta-, hexa-, hepta-, e octacloro dibenzo-p-dioxinas (PCDDs) e dibenzofuranos (PCDFs) em água (concentrações em parte-por-trilhão, ppt), solo, cinzas e amostras de resíduos químicos, incluindo óleo combustível e lodos (concentrações em parte-por-bilhão (ppb)).

O método analítico requer o uso de cromatografia gasosa de alta resolução e espectrometria de massa de baixa resolução (HRGC/LRMS) em extratos de amostras que tenham sido sujeitas a procedimentos específicos de *clean-up*. A escala de calibração depende do composto e do tamanho da amostra, sendo que este varia de acordo com a amostra matriz.

Este método contém procedimentos para informar a concentração total de todos PCDDs/PCDFs em um dado nível de cloração, ou seja, total PCDD e total PCDF, embora a separação cromatográfica completa de todos os 210 possíveis PCDDs/PCDFs não é possível sob as condições instrumentais descritas neste método. Devido à extrema toxicidade destes compostos, o analista deve tomar as necessárias precauções a fim de evitar a exposição do pessoal do laboratório ou contaminar outros materiais conhecidos com os materiais que acredite conter PCDDs e PCDFs.

Este procedimento utiliza técnicas de extração de uma matriz específica, *clean-up* de um analito específico e cromatografia gasosa com coluna capilar de alta resolução acoplado ao espectrômetro de massa de baixa resolução. Caso interferentes sejam encontrados, o método prevê procedimentos de *clean-up* para eliminação dos mesmos. A Tabela 4.1 mostra os compostos que podem ser determinados pelo Método 8280B.

Tabela 4.1: PCDDs e PCDFs determinados pelo Método 8280B – EPA

Composto

2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD)
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzo-p-dioxina (PeCDD)
1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina (HxCDD)
1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzo-p-dioxina (HxCDD)
1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzo-p-dioxina (HxCDD)
1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzo-p-dioxina (HpCDD)
1,2,3,4,6,7,8,9-Octaclorodibenzo-p-dioxina (OCDD)
2,3,7,8-Tetraclorodibenzofurano (TCDF)
1,2,3,7,8-Pentaclorodibenzofurano (PeCDF)
2,3,4,7,8-Pentaclorodibenzofurano (PeCDF)
1,2,3,4,7,8-Hexaclorodibenzofurano (HxCDF)
1,2,3,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano (HxCDF)
1,2,3,7,8,9-Hexaclorodibenzofurano (HxCDF)
2,3,4,6,7,8-Hexaclorodibenzofurano (HxCDF)
1,2,3,4,6,7,8-Heptaclorodibenzofurano (HpCDF)
1,2,3,4,7,8,9-Heptaclorodibenzofurano (HpCDF)
1,2,3,4,5,6,7,8-Octaclorodibenzofurano (OCDF)
Total Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD)
Total Pentaclorodibenzo-p-dioxina (PeCDD)
Total Hexaclorodibenzo-p-dioxina (HxCDD)
Total Heptaclorodibenzo-p-dioxina (HpCDD)
Total Tetraclorodibenzofurano (TCDF)
Total Pentaclorodibenzofurano (PeCDF)
Total Hexaclorodibenzofurano (HxCDF)
Total Heptaclorodibenzofurano (HpCDF)

Fonte: EPA- Método 8280B (1998)

Vale salientar que a metodologia descrita nesta seção refere-se exclusivamente aos procedimentos contidos no Método 8280B. Mais adiante, na seção 4.2, serão discutidos os procedimentos efetivamente adotados no presente trabalho.

4.1.1 Coleta e Armazenamento das Amostras

As amostras podem ser homogeneizadas no local da coleta, antes de serem armazenadas em recipientes específicos. O analista deve se basear na aparência da amostra, uma vez que, caso a amostra não esteja homogênea, ela deve ser transferida para um recipiente de vidro ou de aço inoxidável a fim de ser misturada com o auxílio de uma espátula; somente então pode-se retirar parte da amostra para análise. As amostras devem ser armazenadas em recipientes de vidro devidamente limpos pois devem estar livres de potenciais fontes de contaminação.

Todas as amostras devem ser estocadas a uma temperatura de 4 °C e ambiente escuro. A extração destas amostras deve ser realizada no prazo máximo de 30 dias e analisadas completamente dentro de 45 dias após a extração. Estas condições são recomendadas apesar de PCDDs e PCDFs serem muito estáveis numa variedade de matrizes e poderem ser determinadas, em certas amostras, num prazo de um ano.

4.1.2 Extração das Amostras

Segundo o Método 8280B cinco tipos de procedimentos de extração são empregados nestas análises, dependendo da amostra matriz e do tipo de equipamento a ser avaliado. Amostras de resíduos químicos são extraídas com um separador de água Dean-Stark, o mesmo utilizado na determinação do teor de umidade do couro descrito na seção 3.1.3. As amostras de cinzas e solos/sedimentos podem ser extraídas numa combinação de um extrator Soxhlet e um separador de água Dean-Stark. As amostras de água são filtradas e o filtrado é extraído usando um procedimento com funil de separação ou um procedimento de extração contínua líquido-líquido. Os particulados filtrados são extraídos numa combinação de extrator Soxhlet e um separador de água Dean-Stark. Empregando o Método 3545 – EPA (referenciado no Método 8280B), cinzas, solos, sedimentos e outras amostras sólidas também podem ser extraídas usando extração de fluido pressurizado (PFE).

A combinação de um extrator Soxhlet e um separador de água Dean-Stark é usado para a remoção da água das amostras e ao mesmo tempo para extrair os compostos PCDDs/PCDFs destas amostras. A seguir serão tratados os procedimentos de extração e análise de amostras de cinza especificamente, a qual é o tipo de amostra a ser analisada no presente trabalho.

4.1.2.1 Extração de Cinzas

Conforme o Método 3540 para a extração de cinzas deve-se pesar cerca de $10 \pm 0,01$ g de cinzas e adicionar duas vezes o peso de sulfato de sódio, misturando-se bem estes dois materiais. Em seguida, transfere-se a amostra para o extrator *thimble* (cartucho de celulose) que é colocado no aparelho Soxhlet, onde deve ser adicionado 200 mL de solvente tolueno grau pesticida. O tempo de extração deve ser de 16 horas conforme Método 8280B ou de 16 a 20 horas pelo Método 3540. O extrato, após esfriar, deve ser filtrado através de um papel de filtro para um balão de fundo chato de 500 mL. Na seqüência ocorrem as etapas de concentração e *clean-up* do extrato.

4.1.3 Concentração por Evaporador Rotativo

O evaporador rotativo, ou rotavapor como também é conhecido, é um equipamento utilizado para concentrar amostras em solução. A técnica utiliza sistema de vácuo e aquecimento em banho para proporcionar a evaporação do solvente em temperatura inferior com uma pressão reduzida correspondente, fornecendo o extrato mais concentrado.

O aquecimento do banho para concentrar as dioxinas e furanos em tolueno deve ser de 45 °C. Antes da operação é necessário que se descontamine o aparelho pela concentração de 100 mL de solvente puro. Após a descontaminação do aparelho, aplica-se, lentamente, vácuo no sistema e inicia-se o processo de rotação do frasco de amostra. O frasco de amostra é, então, mergulhado no banho de água e ajusta-se a velocidade de rotação para completar a concentração em 15 a 20 minutos.

Numa taxa de concentração apropriada, o fluxo de solvente condensado no frasco coletor será estacionário, ou seja, não ocorrerão bolhas. Quando o volume aparente do líquido atingir 10 mL, desliga-se o vácuo e a rotação. Lentamente, pode-se admitir ar no sistema, tendo o cuidado de não espirrar o extrato para fora do frasco de amostra.

4.1.4 Micro-Concentração: Técnica de Evaporação com Gás Nitrogênio (N₂)

A evaporação com nitrogênio é uma técnica utilizada para concentrar extratos a volumes muito pequenos, com mais precisão que o evaporador rotativo, ou para levar um extrato à secura. Geralmente, após concentrar o extrato em evaporador rotativo, utiliza-se a técnica de evaporação com gás nitrogênio.

O frasco com a amostra é colocado num banho de água quente (aproximadamente 35 °C) e o volume do solvente é evaporado até atingir o nível requerido usando uma corrente de nitrogênio seco filtrado através de uma coluna de carvão ativado. Durante a operação, as paredes internas do frasco devem ser lavadas diversas vezes com o solvente apropriado. Esta lavagem evita que a amostra fique retida nas paredes, o que poderia causar perdas. Durante a operação deve-se ter cuidado com relação ao nível de solvente no frasco, o qual deve estar posicionado de maneira a evitar condensação de água da amostra; assim, o nível de solvente deve estar sempre abaixo do nível da água do banho.

Quando o volume aparente do líquido atingir 0,5 mL, deve-se remover o tubo concentrador de nitrogênio e retirar o frasco de amostra do banho. O volume final do extrato é, então, ajustado com solvente para 1,0 mL. Sob condições normais de operação, o extrato não deve ser levado à secura a fim de se evitar erros na análise em cromatografia gasosa.

4.1.5 Operações de *Clean-up* do Extrato

As operações de *clean-up* do extrato são realizadas após as etapas de concentração, já vistas nos itens anteriores. Esta etapa de *clean-up* é um tratamento extremamente importante na preparação da amostra uma vez que é possível eliminar compostos interferentes na análise do extrato em cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Os extratos concentrados das

amostras estão sujeitos a uma série de procedimentos de *clean-up*, geralmente iniciando com uma lavagem ácido-base e seguido por uma seqüência de colunas cromatográficas tais como coluna de sílica-gel, coluna de alumina e coluna de carvão ativado. A lavagem ácido-base não é necessária para extratos incolores; porém, os outros procedimentos de *clean-up* devem ser empregados independente da cor do extrato.

As colunas cromatográficas são preparadas utilizando-se colunas de vidro com dimensões de 1 cm de diâmetro e 30 cm de altura. No fundo da coluna deve-se colocar um chumaço de algodão para reter o material sólido inserido na coluna. A coluna de sílica-gel é formada pela seguinte seqüência de camadas: 1 g de sílica-gel; 2 g de sílica-gel impregnada com hidróxido de sódio (2 % w/w (peso/peso)); 1 g de sílica-gel; 4 g de sílica-gel impregnada com ácido sulfúrico (40 % w/w) e a última camada é composta por 2 g de sílica-gel. A coluna de alumina é composta apenas por 6 g de alumina ácida ativada e a coluna de carvão ativado composta por 1 g de mistura carvão e celite 545 (18 % w/w). Esta mistura que compõe a coluna de carvão ativado deve ser ativada a uma temperatura de 130 °C por 6 horas e armazenada em dessecador.

Após as colunas estarem montadas, o extrato obtido na concentração por nitrogênio descrito na seção 4.1.4, deve ser adicionado à coluna de sílica-gel. O frasco que contém o extrato deve ser lavado com quantidade suficiente de n-hexano (1 a 2 mL) para completar a transferência quantitativa da amostra para a superfície da sílica. Para eluir o extrato é usado 90 mL de n-hexano. O extrato eluído deve ser coletado e transferido para o topo da coluna de alumina.

Na coluna de alumina é adicionado 20 mL de n-hexano e deve-se eluir até o nível de hexano estar um pouco abaixo do topo da alumina. O n-hexano eluído não deve ser descartado, mas sim coletado em frasco separado e armazenado para uma eventual análise, caso seja necessário determinar os analitos perdidos quando a recuperação for menor do que 50 %. A seguir, deve-se adicionar 20 mL de solução composta por 20 % de cloreto de metileno e 80 % de hexano (v/v) e coletar o extrato eluído. Este extrato deve ser concentrado a 2 a 3 mL conforme técnicas descritas nas seções 4.1.3 e 4.1.4.

O extrato eluído da coluna de alumina e concentrado a 2 a 3 mL será tratado na coluna de carvão ativado. Antes de eluir o extrato, a coluna deve ser lavada com os seguintes solventes:

- 4 mL de tolueno;
- 2 mL de cloreto de metileno, metanol e tolueno na proporção 75:20:5 (v/v);
- 4 mL de ciclohexano e cloreto de metileno na proporção 50:50 (v/v).

Todas as lavagens podem ser descartadas, e enquanto a coluna ainda encontra-se úmida, deve-se transferir o extrato eluído da coluna de alumina, já concentrado, para a coluna de carvão preparada. O frasco que contém o extrato deve ser lavado duas vezes com 0,5 mL de hexano e transferido para a coluna de carvão. A coluna deve ser eluída com a seguinte seqüência de solventes:

- 10 mL de ciclohexano e cloreto de metileno na proporção 50:50 (v/v);
- 5 mL de cloreto de metileno, metanol e tolueno na proporção 75:20:5 (v/v).

Ambos eluídos podem ser coletados e combinados para eventual checagem da eficiência da coluna. Uma vez que os solventes tenham sido eluídos através da coluna, será eluída a fração de PCDDs/PCDFs com 20 mL de tolueno, o qual deve ser coletado, uma vez que é a amostra de interesse a ser analisada.

4.1.6 Concentração Final

A fração de tolueno obtida na eluição da coluna de carvão ativado é evaporada até aproximadamente 1,0 mL, usando os procedimentos descritos nas seções 4.1.3 e 4.1.4.. Deve-se tomar o cuidado para não levar o extrato à secura. Ao extrato é adicionado 100 µL de tridecano ou nonano. O extrato da amostra deve ser armazenado em frasco bem vedado e em ambiente escuro e temperatura ambiente até serem feitas as análises em GC/MS.

4.1.7 Condições Cromatográficas

A determinação das condições de operação do cromatógrafo torna-se necessária para alcançar a resolução e sensibilidade requeridas para as análises de dioxinas. As condições cromatográficas recomendadas pelo Método 8280B, usando uma coluna DB-5, estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Condições cromatográficas recomendadas

Parâmetros

Velocidade linear do gás hélio	35-40 cm/s a 240°C
Temperatura inicial	170°C
Tempo inicial	10 minutos
Programa de temperaturas	Elevar até 320°C a 8°C/min
Tempo total	40-45 minutos

Fonte: EPA- Método 8280B (1998)

As colunas utilizadas são capilares de sílica fundida, conhecidas como DB-5. O volume de injeção da amostra no cromatógrafo varia de 1 a 2 μ L, dependendo da precisão e sensibilidade que podem ser apresentadas.

O espectrômetro de massas é de baixa resolução, utilizando-se 70 eletrovolts (nominal) de energia num módulo de ionização por impacto de elétrons. O sistema deve ser capaz de monitorar o íon selecionado (SIM), sendo que a configuração recomendada pelo Método 8280B é de no mínimo 18 íons por ciclo com um tempo de ciclo de um segundo, ou menos, e um tempo de integração mínima de 25 milisegundos por m/z (massa/carga de íons).

4.2 ANÁLISES DE DIOXINAS EM CINZAS DE COURO

As análises de dioxinas policloradas em amostras de cinzas de couro *wet-blue* foram realizadas nos laboratórios de análises orgânicas da CIENTEC (Fundação de Ciência e Tecnologia). As etapas de extração, concentração, *clean-up* das amostras foram realizadas na Sede da CIENTEC em Porto Alegre, e as análises cromatográficas no Campus da CIENTEC em Cachoeirinha. A metodologia desenvolvida foi baseada no Método 8280B, porém com algumas alterações devido às limitações de recursos técnicos e financeiros. Nas subseções seguintes serão discutidos os procedimentos efetivamente adotados no presente trabalho.

4.2.1 Condições Operacionais do Cromatógrafo

O programa de temperaturas para a análise cromatográfica das dioxinas foi determinado com uma solução padrão. O tipo de detector do cromatógrafo utilizado no

trabalho foi o detector por ionização de chama (FID). A calibração do cromatógrafo foi feita com padrão analítico fornecido pela Ultra Scientific dos E.U.A.. A concentração do padrão era de 50 µg/mL (50 ppm), contendo uma mistura de quatro analitos de dioxinas policloradas dissolvidas em tolueno. Conforme a Ultra Scientific, a solução padrão foi preparada gravimetricamente, e as concentrações dos analitos foram verificadas usando cromatografia gasosa de alta resolução. O valor real de cada analito na solução padrão, determinado gravimetricamente, está listado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dioxinas do padrão analítico Ultra Scientific.

Analito	Concentração (µg/mL)
1,2,3,4-TCDD	50,0
1,2,3,4,7-PeCDD	52,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	50,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	50,0

Fonte: Ultra Scientific dos EUA.

As características do equipamento e o programa de temperaturas desenvolvido para a análise de dioxinas em cinzas de couro estão resumidas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Características do equipamento e condições cromatográficas para a análise de PCDDs.

Parâmetros	
Modelo	HP 5890 SERIE II
Coluna	Capilar DB-5 (J&W)
Dimensões da coluna	30m x 0,32mm x 0,25 µm
Injetor	Splitless
Temperatura inicial	190°C
Tempo inicial	2 minutos
Programa de temperaturas	Elevar até 280°C a 5°C/min
Tempo total	40 minutos
Range	3
Atenuação	2

Para a determinação das condições de operação do cromatógrafo foram injetadas alíquotas de 1 µL da solução padrão de concentração de 50 ppm. O cromatograma resultante da calibração é apresentado no Apêndice B.

4.2.2 Extração das Amostras de Cinzas do Couro *Wet-blue*

A extração das cinzas de couro obtidas nas operações da unidade de incineração de leito fixo foi realizada em duas vias simultâneas. O Método 8280B especifica uma massa de amostra a ser extraída de 10 g, enquanto que o Método 3540 não define um valor pré-determinado para a massa da amostra. Neste trabalho, a massa de amostra utilizada para as extrações foi definida conforme a disponibilidade de padrão analítico, pois para avaliar-se a eficiência da extração, amostras, previamente adicionadas com dioxinas, deveriam ser também extraídas. Desta forma, foi necessário definir a massa da amostra de cinza de couro e o volume de padrão analítico a ser adicionado nestas amostras. O fator limitante era o volume de padrão, pois o volume total disponível era de 1mL. Os valores definidos de massa de amostra e volume de padrão foram os seguintes:

- 0,100 g de amostra de cinza;
- 100 µL de solução padrão de dioxinas.

O cálculo da massa de dioxinas é feito considerando que 1 µL de solução padrão contém 50 ng de dioxinas. Assim, 100 µL de solução contém 5000 ng de dioxinas. A concentração de dioxinas presentes na amostra pode ser calculada através da massa da amostra de cinzas, utilizando a seguinte equação:

$$Cd = \frac{M_d}{M_a} \quad (4.1)$$

onde:

C_d : concentração de dioxinas na amostra, em ppm.

M_d : massa de dioxinas, em μg .

M_a : massa de amostra de cinzas, em g.

Uma vez definidos a massa de amostra a ser extraída e o volume de solução padrão a ser adicionado a esta amostra, foram realizadas no total quatro extrações em duas vias simultaneamente. Primeiro foram realizadas as extrações das amostras previamente contaminadas, chamadas de matrizes contaminadas e, na seqüência, as extrações das amostras sem contaminação prévia (matrizes). Os parâmetros da extração estão listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Extração das amostras de cinzas de couro *wet-blue*.

Parâmetros	Matriz Contaminada	Matriz
Número de amostras	2	2
Solvente	Tolueno (p.r.)	Tolueno (p.r.)
Volume de solvente (mL)	300	300
Número de ciclos por hora	8-9	8-9
Tempo total de extração (h)	18,08	18,25
Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)	29	28
Umidade relativa do ar (%)	57	57

A Fig. 4.1 mostra uma fotografia do equipamento que foi utilizado para a extração Soxhlet e a Fig. 4.2 mostra o fluxograma de operações das extrações das amostras matrizes contaminadas e matrizes; salienta-se que, para as amostras matrizes, ignora-se o quadro referente à adição de padrão.



Fig. 4.1: Fotografia do aparelho de extração Soxhlet.

Após as extrações foram realizadas as etapas de concentração e *clean-up* dos extratos.

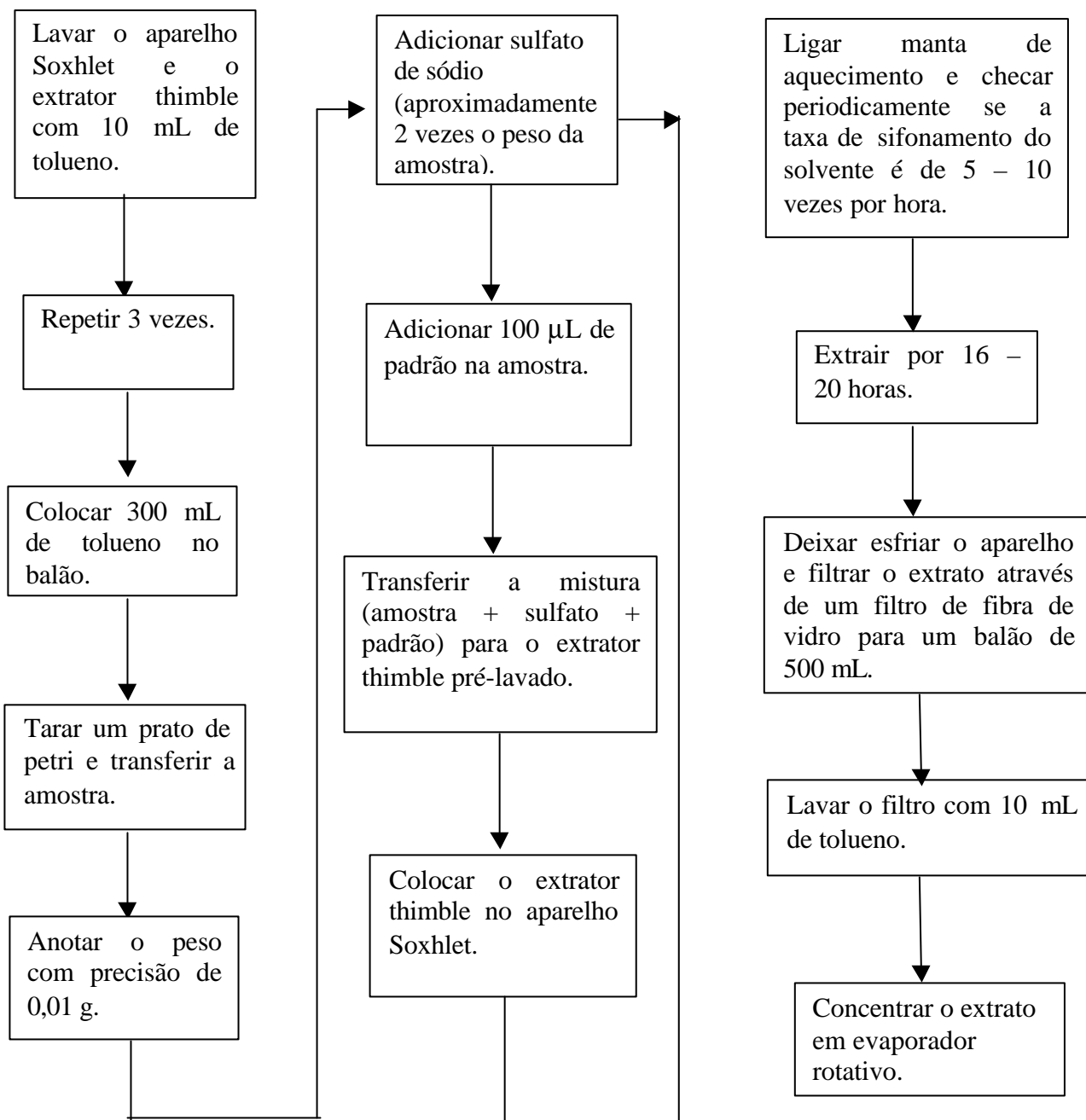


Fig. 4.2: Fluxograma da extração de amostras de cinzas de couro.

4.2.3 *Clean-up* dos Extratos

Os extratos obtidos das amostras matrizes e matrizes contaminadas eram incolores, dispensando, desta forma, a lavagem ácido-base como sugerido pelo Método 8280B. Foram realizados os outros procedimentos de *clean-up* com a utilização das colunas cromatográficas. As colunas cromatográficas preparadas para a realização do tratamento do extrato obtido na seção 4.2.1 foram montadas com dois tipos de recheio: sílica-gel e carvão ativado, conforme especificado no Método 8280B. A coluna de alumina não foi montada devido à falta deste material no mercado nacional, pois a importação prolongaria o tempo da pesquisa. De todo modo, a falta da realização da etapa de *clean-up* com alumina não afeta a leitura dos analitos na cromatografia, uma vez que o tipo de cromatógrafo utilizado para a análise de dioxinas neste trabalho não é de alta resolução.

A montagem da coluna é uma etapa importante para o sucesso do *clean-up* do extrato. Poucos autores descrevem com detalhes o procedimento de montagem. Optou-se, neste trabalho, por descrever com detalhes a montagem das colunas para que o procedimento adotado possa ser seguido por outros pesquisadores.

A montagem é feita de forma que os sólidos sejam transferidos para a coluna misturados no solvente. Após a transferência de todo o adsorvente, preenche-se a coluna com o solvente da primeira eluição. Deixa-se escorrer o eluente e, enquanto isso, algumas batidas são dadas nas paredes externas da coluna a fim de empacotar bem a coluna, eliminando o ar. O ideal é não deixar ocorrer a formação de bolhas ou canalizações, as quais diminuem a eficiência do *clean-up*. O solvente deve ser escorrido até atingir, aproximadamente, 1 cm acima do nível da camada de sólidos. A coluna não deve operar seca. As próximas camadas são adicionadas uma a uma de maneira análoga. Desta forma são montadas as colunas de sílica-gel.

A montagem da coluna de carvão ativado é diferenciada das outras colunas. Como o carvão é um sólido pouco denso e de baixa granulometria, é adicionado a seco na coluna. Um chumaço de algodão deve ser inserido na base da coluna de vidro a fim de evitar que os finos do carvão sejam arrastados com o eluente e, também, é colocado outro chumaço acima do nível da camada de carvão, de modo a se evitar danos no topo da coluna. Se os finos do carvão são carregados junto ao eluído durante o *clean-up*, deve-se filtrar o eluído usando um papel filtro de 0,7 μm pré-lavado com tolueno. A seguir, o solvente é colocado de modo a

preencher toda a coluna. Deixa-se escorrer o solvente e, com auxílio de um bastão de vidro, deve-se eliminar as bolhas formadas na coluna. O solvente deve ser escorrido até atingir, aproximadamente, 1 cm acima do nível da camada de sólidos.

Outro fator importante na montagem das colunas cromatográficas é obter a mesma altura de recheio para todas as amostras. Para cada via de amostra foi montada uma coluna específica e foram eluídas simultaneamente. A eluição foi realizada numa vazão em torno de 70 a 100 gotas por minuto.

O eluente utilizado na coluna de sílica-gel foi o solvente n-hexano devido a sua apolaridade; uma vez que as dioxinas são atraídas pela polaridade do tolueno, troca-se por um solvente apolar para eliminar compostos apolares do extrato os quais não são de interesse na análise em questão. Na coluna de carvão ativado, como descrito na seção 4.1.5, o eluente utilizado foi uma seqüência de solventes orgânicos de polaridades diferentes a fim de se eliminar do extrato outros compostos interferentes e, em seguida, eluiu-se com tolueno para remover as dioxinas que foram adsorvidas pelo carvão ativado.

Não houve alteração de cor nas amostras matrizes, à exceção das amostras adicionadas com padrão (matrizes contaminadas), que após serem eluídas pela coluna de sílica-gel alteraram sua coloração de amarelo para incolor.

4.2.4 Concentração das Amostras

As concentrações dos extratos após as etapas de extração e *clean-up* foram realizadas num evaporador rotativo até obter um volume de, aproximadamente, 3 mL. Com um volume menor do extrato realizou-se a concentração com gás nitrogênio para obter 1 mL de volume de amostra conforme requerido pelo Método 8280B.

Os extratos, obtidos na etapa de extração (seção 4.2.2) e na etapa de *clean-up* da coluna de carvão ativado (seção 4.2.3), foram concentrados em evaporador rotativo com temperatura de banho variando de 85 a 90 °C, pois utilizou-se como solvente o tolueno. Para os extratos, obtidos após a etapa de *clean-up* da coluna de sílica-gel, a temperatura do banho foi mantida em 40 °C, pois o solvente utilizado foi n-hexano.

Os extratos, após serem concentrados em tolueno foram devidamente fechados e armazenados em freezer à temperatura de -18 °C.

RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas análises de dioxinas policloradas em cromatografia gasosa e também em espectrometria de massa. Os resultados servirão para validar o método de extração de dioxinas em cinzas de couro *wet-blue*. Serão apresentados os resultados de duas amostras matrizes contaminadas com solução padrão. Estes resultados se inserem no contexto do objetivo do presente trabalho de apenas propor uma metodologia capaz de determinar a presença de dioxinas policloradas nas cinzas obtidas da incineração de couro *wet-blue*. Outros resultados não puderam ser obtidos pois a quantidade de solução padrão disponível era muito pequena.

5.1 ANÁLISE DOS EXTRATOS EM CROMATOLOGRAFIA GASOSA

As análises cromatográficas dos quatro extratos das amostras matrizes e matrizes contaminadas foram realizadas no cromatógrafo com detector por ionização de chama (FID) com o programa de temperaturas pré-definido com o uso do padrão analítico. O cromatograma do padrão analítico necessário para avaliar a eficiência das extrações das amostras adicionadas com dioxinas foi obtido no mesmo dia em que foram analisadas as amostras matrizes a fim de se manter as mesmas condições de análise para todas as amostras.

5.1.1 Verificação dos Compostos Constituintes do Padrão Analítico

O padrão analítico de dioxinas policloradas com concentração de 50 ppm foi injetado no cromatógrafo a um volume de 1 μ L. Os analitos do padrão foram identificados na análise

em cromatografia gasosa pelo valor do tempo de retenção que é característico de cada composto. A quantificação destes compostos químicos foi feita através da área ocupada pelo pico de cada composto. A Tabela 5.1 mostra os valores de tempo de retenção (RT), de área do pico de cada dioxina que compõe o padrão analítico e das respectivas médias obtidas das duas injeções. Pela falta de precisão do equipamento para determinar a concentração dos compostos individualmente foi utilizado o valor total médio da área dos picos.

Tabela 5.1: Valores de tempo de retenção e área de cada composto no padrão analítico.

Analito	1 ^a Injeção		2 ^a Injeção		Média	
	RT	Área	RT	Área	RT	Área
TCDD	18,685	59.955	18,692	64.987	18,689	62.471
PCDD	22,123	55.508	22,135	56.626	22,129	56.067
HxCDD	26,972	47.610	26,999	49.999	26,986	48.805
HpCDD	33,987	41.007	34,055	39.017	34,021	40.012
TOTAL						207.354

A área total média dos picos dos analitos é de 207.354 unidades de área (u.a.). Esta área é resultante do somatório das médias das áreas dos picos de cada analito no cromatograma e representa a massa de 50 ng de dioxinas em 1 µL de solução padrão injetado. O valor encontrado da área total foi utilizado na seção 5.1.3 para cálculos da eficiência da extração de dioxinas das amostras matrizes contaminadas. No Apêndice B é mostrado o cromatograma da primeira injeção da solução padrão e o respectivo relatório das áreas.

5.1.2 Análises das Amostras Matrizes Contaminadas

As amostras matrizes contaminadas (A1 e A2) foram analisadas após a análise do padrão analítico. O tempo total de cada análise foi de 40 minutos e entre uma análise e outra o equipamento era submetido à descontaminação a fim de se evitar erros nas análises devido a interferentes. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 5.2 e 5.3. A Tabela 5.2 apresenta os valores de tempo de retenção (RT), a área do pico de cada dioxina conforme composição do padrão adicionado à amostra matriz (A1) e as respectivas médias obtidas das três injeções. A

Tabela 5.3, assim como a Tabela 5.2, apresenta os valores de tempo de retenção (RT), a área do pico de cada dioxina conforme composição do padrão adicionado à amostra matriz (A2) e as respectivas médias obtidas das duas injeções.

Tabela 5.2: Valores de tempo de retenção e área da cromatografia realizada na amostra matriz contaminada (A1).

Analito	1 ^a Injeção		2 ^a Injeção		3 ^a Injeção		Média	
	RT	Área	RT	Área	RT	Área	RT	Área
TCDD	18,576	3.155	18,544	3.203	18,515	3.168	18,545	3.175
PCDD	22,022	3.673	21,977	3.858	21,956	3.687	21,985	3.739
HxCDD	26,711	2.292	26,638	2.861	26,597	1.574	26,649	2.242
HpCDD	34,77	1.604	-----	-----	34,087	2.913	34,429	2.259
TOTAL								11.416

A matriz contaminada A1 tem como área total de 11.416 u.a resultante do somatório das médias das áreas do pico de cada analito apresentado no cromatograma. Este valor foi utilizado para efetuar os cálculos de eficiência da extração na seção 5.1.3.

Tabela 5.3: Valores de tempo de retenção e área da cromatografia realizada na amostra matriz contaminada (A2).

Analito	1 ^a Injeção		2 ^a Injeção		Média	
	RT	Área	RT	Área	RT	Área
TCDD	18,526	7.461	18,849	2.895	18,688	5.178
PCDD	21,964	-----	21,96	6.924	21,962	6.924
HxCDD	26,596	2.284	26,6	3.722	26,598	3.003
HpCDD	-----	-----	33,971	769	33,971	769
TOTAL						15.874

A matriz contaminada A2 apresentou área total de 15.874 u.a resultante do somatório das médias de áreas de cada analito, como realizado na amostra A1. Este valor de área também foi utilizado nos cálculos de eficiência da extração na seção 5.1.3. No Apêndice B, para fins de visualização, são mostrados os cromatogramas da matriz (A2) e da matriz contaminada (A2).

5.1.3 Cálculo da Eficiência do Método de Extração

A eficiência de extração de dioxinas é obtida através de uma correlação entre os valores de área da solução padrão e das amostras. Sabe-se que nas amostras matrizes contaminadas foi utilizado 1 µL de padrão com 50 ng de dioxinas, cuja área total foi 207.354 u.a. Como a amostra A1 apresenta área total de 11.416 u.a, ela contém 2,75 ng de dioxinas em 1 µL, o que representam 2.750 ng de dioxinas para 1 mL de amostra extraída. Desta forma, a recuperação de dioxinas adicionadas em 0,1 g de amostra foi de 27,5 ppm, sendo que o índice de recuperação de dioxinas na amostra A1 foi de 55 %.

A matriz contaminada A2 apresentou área total de 15.874 u.a, o que significa que contém 3,83 ng de dioxinas em 1 µL. Análogo ao cálculo anterior, a recuperação de dioxinas adicionadas em 0,1 g de amostra foi de 38,3 ppm, sendo que o índice de recuperação de dioxinas adicionadas à amostra A2 foi de 76,6 %.

A média de recuperação calculada entre as duas amostras matrizes contaminadas A1 e A2 foi de 65,8 %. Este resultado foi considerado satisfatório, uma vez que, conforme prescrito no Método 8280B, somente há necessidade de re-extração e re-análise das amostras quando a recuperação do padrão for menor do que 25 % ou maior do que 150 %. Finalmente ressalta-se que o procedimento analítico empregado relativo à extração para análise de dioxinas é bastante criterioso e quando se manipulam quantidades pequenas de amostra as dificuldades com relação à precisão do método tornam-se mais significativas.

5.1.4 Limite de Sensibilidade

O cromatógrafo foi submetido a várias injeções do padrão analítico de dioxinas em diferentes concentrações (20, 10 e 5 ppm) a fim de definir o limite de sensibilidade do equipamento para as análises de dioxinas nos extratos das cinzas. O limite de sensibilidade encontrado foi de 10 ppm.

5.2 ANÁLISE EM ESPECTROMETRIA DE MASSA

A avaliação das dioxinas que compõem o padrão analítico foi realizada com o auxílio do espectrômetro de massa. O espectrômetro de massa foi utilizado apenas para comprovar que os picos observados em cromatografia gasosa eram dos analitos componentes do padrão, uma vez que estes são identificados pela sua massa molar e seu respectivo tempo de retenção. As análises em espectrometria de massa foram realizadas utilizando o mesmo programa de temperaturas usado no cromatógrafo (GC-FID) apresentado na seção 4.2.1 do Capítulo 4. Os espectros estão apresentados no Apêndice C.

Finalmente ressalta-se que nas análises das amostras matrizes em espectrometria de massa foi observada a presença de alguns compostos tais como o ácido 1,2-Benzeno dicarboxílico, o ácido mercaptoacético e o composto 3,6-Dioxa-2,4,5,7-tetrasilaoctano. Estes compostos podem ser oriundos do tratamento dado ao couro nas etapas de preservação e curtimento. Os espectros onde a presença destes compostos pode ser observada também estão apresentados no Apêndice C.

Os parâmetros de controle instrumental do espectrômetro de massa são apresentados no Apêndice D.

CONCLUSÕES

As indústrias de curtume do estado do Rio Grande do Sul são geradoras de grandes volumes de resíduos sólidos. Considerando a quantidade e a toxicidade destes resíduos, a incineração é uma alternativa, uma vez que é um processo seguro e, em muitas vezes, o único capaz de destruir determinados resíduos. Entretanto, ainda existe a questão da emissão de dioxinas e furanos, compostos considerados extremamente tóxicos.

A indústria química era considerada a principal fonte de dioxinas; porém hoje em dia, têm sido identificados os processos térmicos como os responsáveis pela maior emissão de dioxinas ao meio ambiente. A contaminação por dioxinas é considerada um grave problema devido à estabilidade química destes compostos e sua facilidade para introduzir e acumular-se nos seres vivos com risco de mutações genéticas.

É de extrema importância a análise das cinzas geradas pela incineração de couro *wet-blue* para especificar seu tratamento e destino final, uma vez que as dioxinas policloradas podem se formar na superfície das cinzas. Infelizmente, a análise de dioxinas e furanos não é muito comum no Brasil, por isso a necessidade de desenvolver pesquisas nesta área.

O presente trabalho apresentou uma metodologia de análise de dioxinas policloradas em cinzas obtidas da incineração de couro *wet-blue*. A principal motivação deste trabalho é a inexistência de um procedimento que seja capaz de identificar a presença de dioxinas nas cinzas de couro.

Este trabalho empregou o Método 8280B – EPA para a análise de dioxinas policloradas em cinzas obtidas através da incineração de aparas de couro *wet-blue* e mostrou-se satisfatório para os objetivos do trabalho. A recuperação de dioxinas nas extrações das amostras de cinzas contaminadas com solução padrão com concentração de 50 ppm foi em torno de 66 %. Contudo, a metodologia de análise empregada é possível verificar como limite mínimo de detecção de dioxinas a concentração de 10 ppm, uma vez que o equipamento

utilizado era de baixa sensibilidade (GC – FID). Desta forma, este método não deve ser empregado para analisar amostras com concentrações de dioxinas menores que 10 ppm.

Em relação ao couro *wet-blue*, pode-se relatar que este é uma potencial fonte geradora de dioxinas num processo de combustão. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) comprovaram a presença de cloreto de sódio (NaCl) na composição do couro. Este composto inorgânico é precursor para a formação de PCDDs e PCDFs na superfície das cinzas geradas no incinerador. A metodologia de análise de PCDDs utilizada não conseguiu provar se houve a formação destes compostos nas cinzas obtidas com a incineração devido ao limite de sensibilidade da técnica (cromatógrafo tipo GC – FID).

A etapa de preparação dos extratos das amostras mostrou-se fundamental para o sucesso da análise. Neste sentido, este trabalho procurou descrever minuciosamente as etapas de preparação e montagem das colunas uma vez que estes procedimentos são pouco descritos na literatura.

Como sugestão para trabalhos futuros destaca-se a necessidade de validar o método para outras concentrações de solução padrão adicionado às amostras de cinzas de couro *wet-blue* a fim de determinarem-se os limites de detecção do método. A utilização de um equipamento de maior resolução para poder identificar as dioxinas policloradas em concentrações na ordem de partes por bilhão (ppb) também é de extrema importância, por exemplo, um sistema de espectrometria de massas com monitoramento de íons (SIM).

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, P., DE CICCO, S. G., NOVAK, R. G., 1991, "Factors that Can Influence and Control the Emissions of Dioxins and Furans from Hazardous Waste Incinerators". *Air & Waste Management Association*, December, v.14, n.12, pp. 1605-1615.
- ADDINK, R., OLIE, K., 1995, "Role of Oxygen in Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans from Carbon on Fly Ash". *Environmental Science Technology*, v.29, n.6, pp. 1586-1590.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS –ASTM D2617-69 (Reapproved 1991), *Standard Test Method for Total Ash in Leather*, may, 1969, 2 páginas.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D4653-87, *Determination of total chlorine in leather*, 1987, 2 páginas.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 11034, *Preparação de Amostras de Couro para Análise Química*, dez.,1988, 2 páginas.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 08299, *Carvão Mineral – Determinação de Carbono Fixo*, dez., 1983, 2 páginas.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 11029, *Couros – Determinação do Teor de Matéria Volátil*, dez., 1988, 2 páginas.
- ATKINSON, R., 1996, " Atmospheric Chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs". In: Hester, R. E., Harrinson R. M. (eds), *Chlorinated Organic Micropollutants*, 2 ed., chapter 4, Cambridge, Great Britain, The Royal Society of Chemistry.
- BLANCO, J., 1998, 'Catálisis Aplicada para la Mejora de la Calidad de Vida: Ejemplos Europeos', Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre, 1998.
- DEMPSEY, C. R., OPPELT, E. T., 1993, "Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update", *Air and Waste*, v.43, n. 1 (Jan), pp. 25-73.

- EDULJEE, G. H., 1994, "Organic Micropollutant Emissions from Waste Incineration", In: Hester, R. E., Harrinson R. M. (eds), *Waste Incineration and the Environment*, 2 ed., chapter 4, Cambridge, Great Britain, The Royal Society of Chemistry.
- ENGELBEEN, F., 1996, "Dioxin Formation in Incinerators", 4 p., extraído de <http://www.essential.org/dioxin-1.html>, em junho, 1999.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)– METHOD 3540, "Soxhlet Extraction of Soil & Sediment" Last update 9/26/1996, 2 p., In: Test Methods for Evaluating Solid Waste (USEPA-SW846).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)– METHOD 8280B, "Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS)" Revision 2, January, 1998, 55 p., In: Test Methods for Evaluating Solid Waste (USEPA-SW846).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), "The US EPA Dioxin Exposure Initiative", 1999, National Center for Environmental Assessment (NCEA), Office of Research and Development.
- FÄNGMARK, I., van BAVEL, B., MARKLUND, S., STRÖMBERG, B., BERGE, N., RAPPE, C., 1993, "Influence of Combustion Parameters on the Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans, Benzenes, and Biphenyls and Polyaromatic Hydrocarbons in a Pilot Incinerator", *Environmental Science Technology*, v.27, n.8, pp. 1602-1610.
- FÄNGMARK, I., STRÖMBERG, B., BERGE, N., RAPPE, C., 1994, "Influence of Postcombustion Temperature Profiles on the Formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a Pilot Incinerator", *Environmental Science Technology*, v.28, n.4, pp. 624-629.
- FISHER, T. S., HAYWARD, D. G., STEPHENS, R. D., STENSTROM, M. K., 1999, "Dioxins and Furans Urban Runoff", *Journal of Environmental Engineering*, v.125, n.2, pp. 185-191.
- GELDART, D., *Gas Fluidization Technology*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1986, 466 p.

- GODOLPHIM, R. R., *Incineração em Leito Fixo de Resíduos de Couro Wet-Blue (Projeto Do Incinerador, Emissões de NO e Cromo VI)*, Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- GRANT, W. A., 1989, “Rutherford Back-Scattering Spectrometry”, in: Walls, J. M. (ed), *Methods of Surface Analysis*, Cambridge, Chapter 9.
- HARRAD, S. J., 1996, “Sources and Fates of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Dibenzofurans and Biphenyls: The Budget and Source Inventory Approach”. In: Hester, R. E., Harrinson R. M. (eds), *Chlorinated Organic Micropollutants*, 2 ed., chapter 1, Cambridge, Great Britain, The Royal Society of Chemistry.
- KANTERS, M. J., VAN NISPEN, R., LOUW, R., MULDER, P., 1996, “Chlorine Input and Chlorophenol Emission in the Lab-Scale Combustion of Municipal Solid Waste”, *Environmental Science Technology*, v.30, n.7, pp. 2121-2126.
- KLEMM, K., LIPHARD, K. G., 1989, “ Adsorption and Desorption Phenomena of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Fly-Ash” in: Sens, P. F., Wilkinson, J. K. (eds), *Flue Gas and Fly-Ash*, Commission of the European Communities, Elsevier Applied Science, pp.122-131.
- LUIJK, R., AKKERMAN, D. M., SLOT, P., OLLE, K., KAPTEIJN, F., 1994, “Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon”, *Environmental Science Technology*, v.28, n.2, pp. 312-321.
- SAFE S., 1996, “Human Toxicology of Chlorinated Organic Micropollutants”, In: Hester, R. E., Harrinson R. M. (eds), *Chlorinated Organic Micropollutants*, 2 ed., chapter 1, Cambridge, Great Britain, The Royal Society of Chemistry.
- SHLU, W. Y., DOUCETTE, W., GOBAS, F.A P.C., ANDREN, A., MACKAY, D., 1988, “Physical-Chemical Properties of Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins”, *Environmental Science Technology*, v.22, n.6, pp. 651-658.
- SINGH, S. B., KULSHRESTHA, G., 1997, “Gas chromatographic analysis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans”, *Journal of Chromatography A*, v.774, pp. 97-109.

- STIEGLITZ, L., ZWICK, G., BECK, J., ROTH, W., VOGG, H., 1989, "On the De-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators", *Chemosphere*, v.18, n.1-6, pp. 1219-1226.
- TRAVIS, C. C., NIXON, A. G., 1996, "Human Exposure to Dioxin" In: Hester, R. E., Harrinson R. M. (eds), *Chlorinated Organic Micropollutants*, 2 ed., chapter 1, Cambridge, Great Britain, The Royal Society of Chemistry.
- VIERO, A. F., *Pré-Testes de uma Unidade de Incineração de Farelo de Couro em Escala de Bancada e Estudos Teóricos da Operação do Reator de Leito Fluidizado a 600°C*, Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- VOGG, H., METZGER, M., STIEGLITZ, I., 1987, "Recent Findings on the Formation and Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Solid Waste Incineration", *Waste Management & Research*, vol.5, pp. 285-294.
- ZÁRATE, M. A., ROJAS, C. I., "Guia Técnica para la Minimización de Residuos en Curtiembres", Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), División de Salud y Ambiente, Peru, 1993, 71 p.

ESPECTROS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A seguir serão apresentados os espectros de microscopia eletrônica de varredura realizados neste trabalho. As Fig. A.1, A.2, A.3 e A.4 apresentam espectros da MEV para o couro *wet-blue*, para as cinzas (em duas regiões de observação) e para os cristais que são apresentados na MEV com aumento de 9000 vezes visto no Capítulo 3 seção 3.2.4, respectivamente. Nestas figuras observa-se a presença dos elementos sódio e cloro.

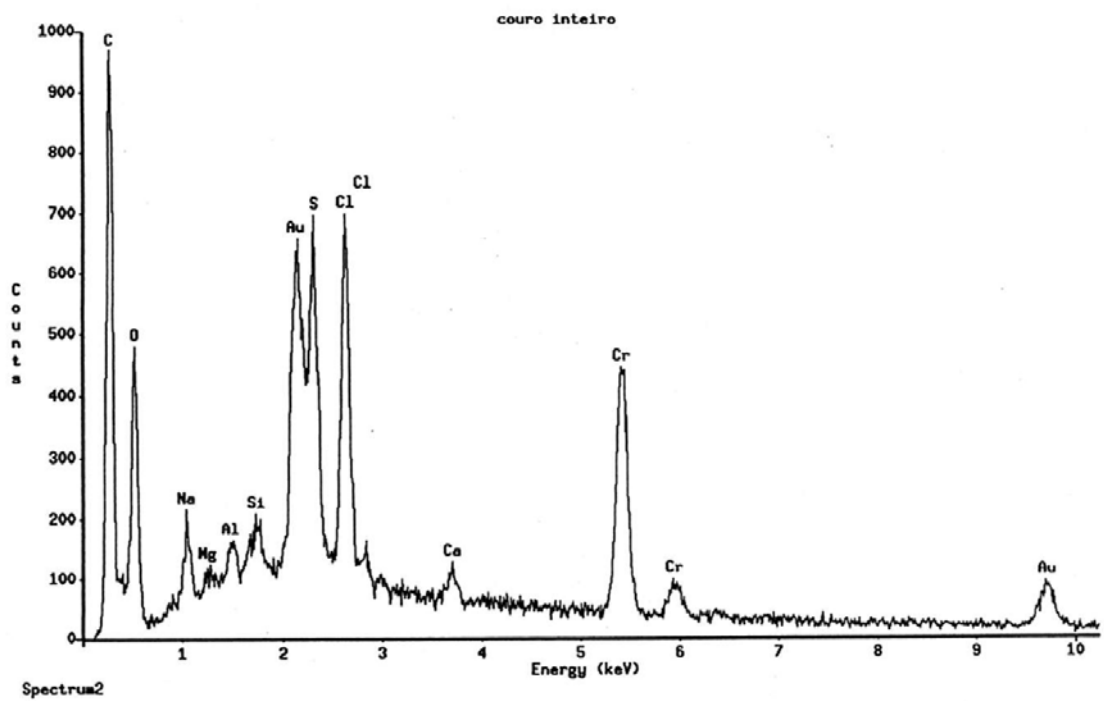


Fig. A.1: Espectro da MEV para o couro *wet-blue*.

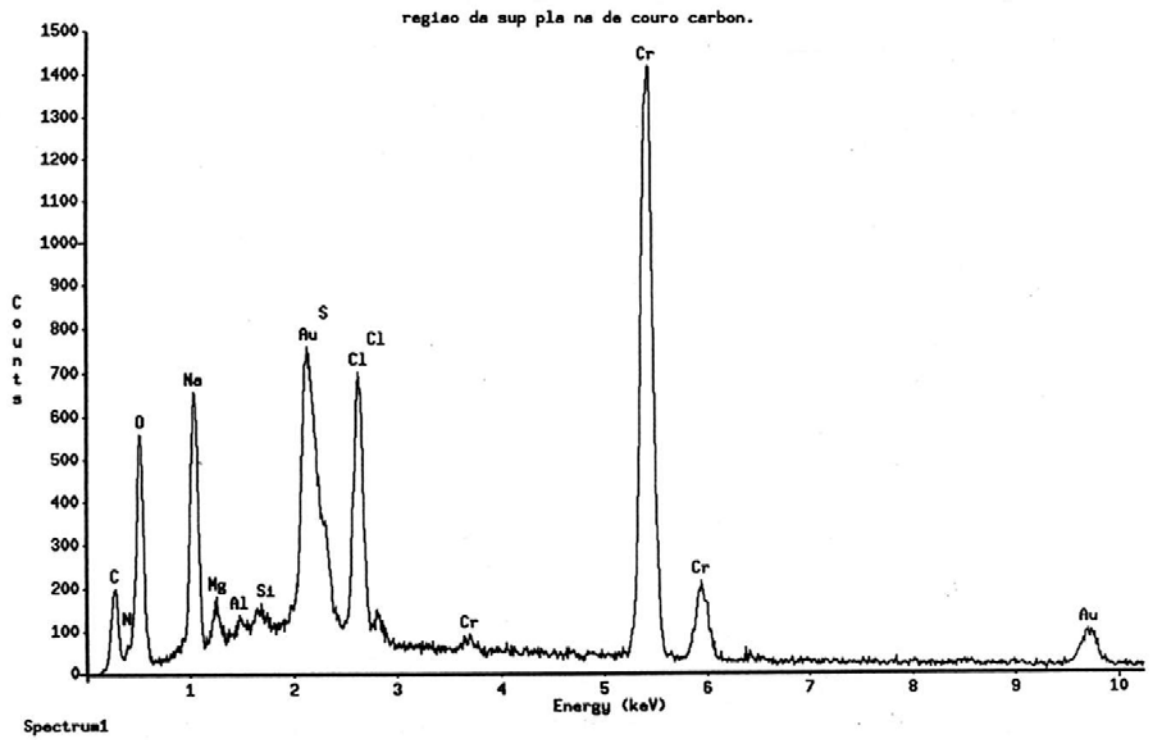


Fig. A.2: Espectro da MEV para a cinza de couro em uma região da superfície plana.

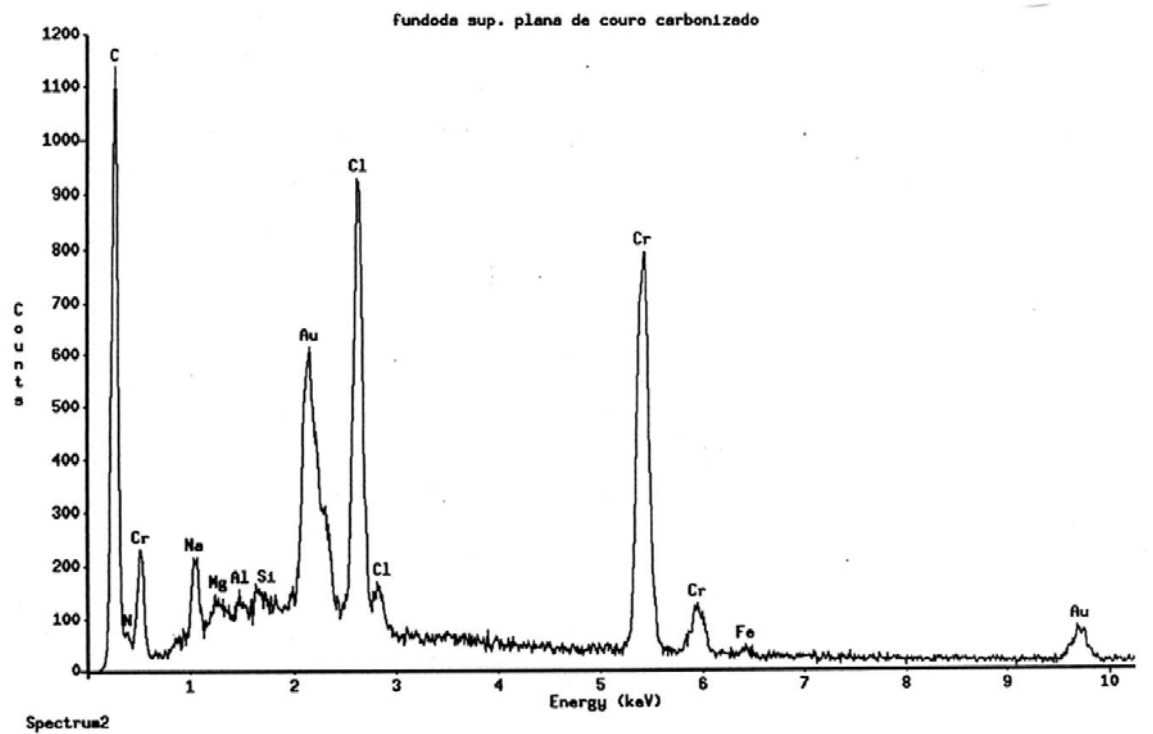


Fig. A.3: Espectro da MEV para a cinza de couro em uma região da superfície mais rugosa.

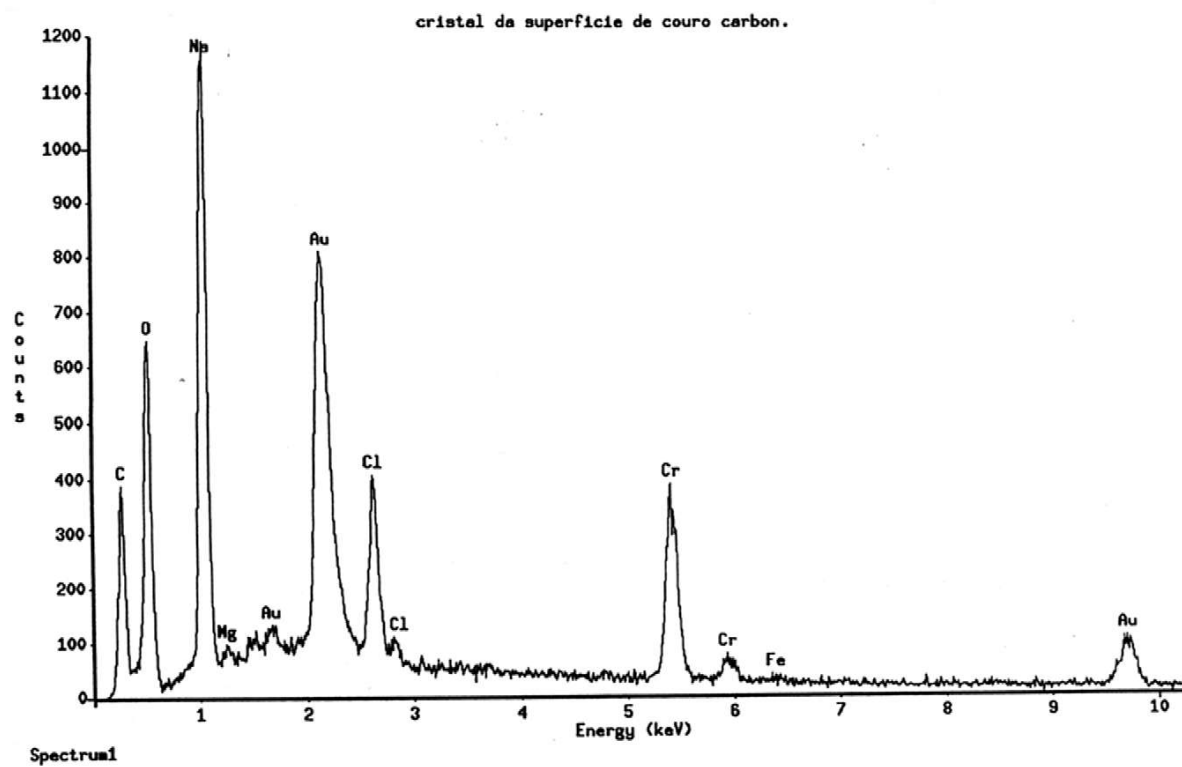


Fig. A.4: Espectro da MEV para os cristais da cinza.

CROMATOGRAMAS

A fim de exemplificação, serão apresentados alguns cromatogramas realizados em cromatógrafo tipo GC-FID neste presente trabalho. A Fig. B.1 mostra o cromatograma da solução padrão de dioxinas onde se indicam seus tempos de retenção. Os picos dos quatro analitos estão bem definidos, sendo que o primeiro pico é o composto 1,2,3,4 – TCDD, e na seqüência os compostos 1,2,3,4,7 - PeCDD, 1,2,3,4,7,8 - HxCDD e 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD. A Fig. B.2 apresenta o relatório de áreas do cromatograma da Fig. B.1.

As Fig. B.3 e Fig. B.4 mostram os cromatogramas da amostra matriz (A2) e amostra matriz contaminada (A2), respectivamente. Comparando estas duas figuras pode-se observar nitidamente um pico adicional na região do pico do composto 1,2,3,4 – TCDD na matriz contaminada o qual não é observado na amostra matriz.

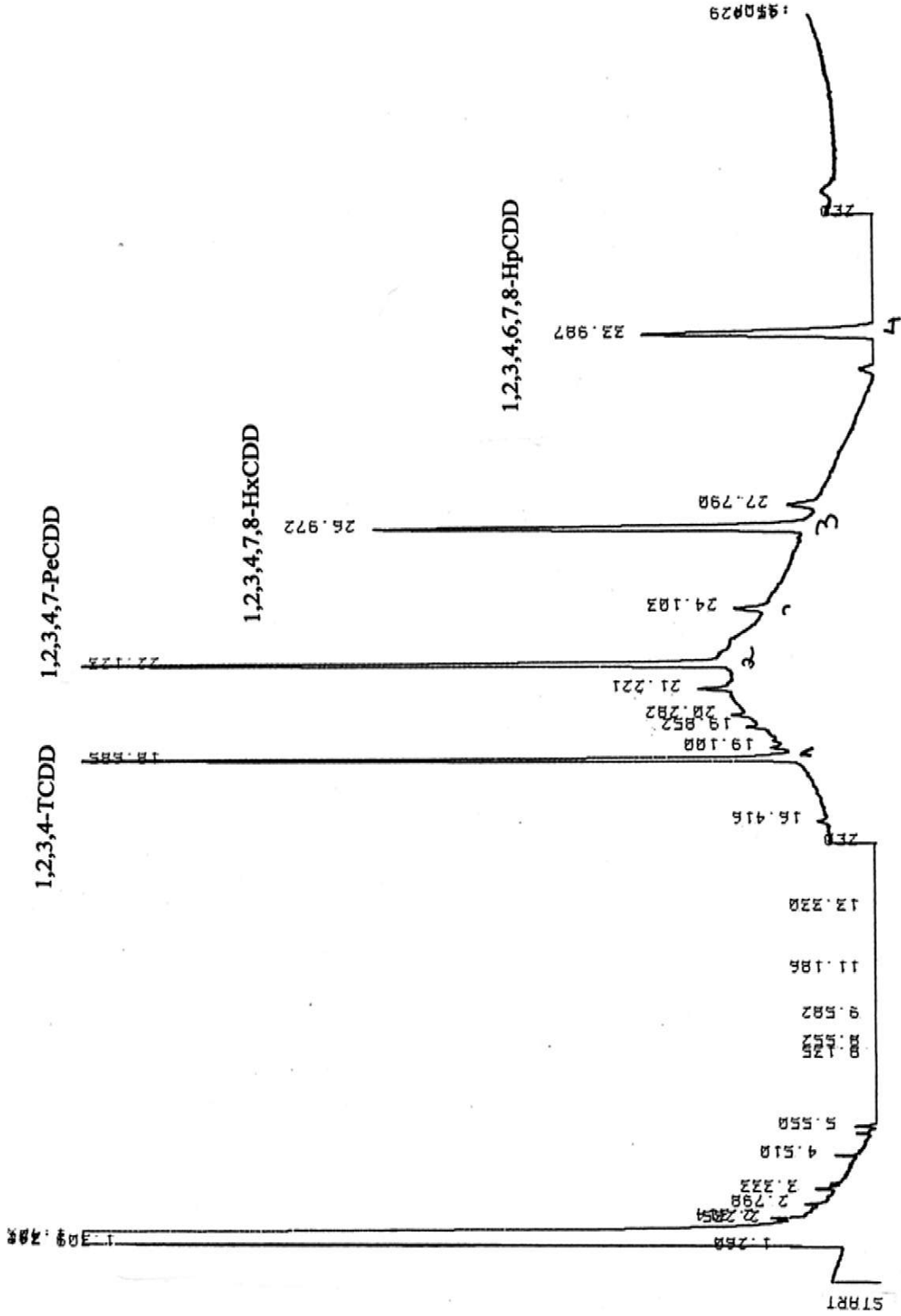


Fig. B.1: Cromatograma da solução padrão de dioxinas.

```

RUN#      15                JAN  6, 1981  20:35:05

AREAZ
      RT      AREA  TYPE  WIDTH  AREAZ
1.260      976    PU    .028  .00200
1.309     8702    UU    .019  .01786
1.341    138036    UU    .019  .28327
1.387    156601    UH    .015  .32137
1.425   48197184  >SHB  .093  98.90941
2.235      428    TBU   .043  .00088
2.314     846    TUB   .044  .00174
2.798     567    UB    .051  .00116
3.333     605    BU    .046  .00124
4.510     882    UP    .056  .00181
5.550    1036    BP    .074  .00213
8.135    1580    UU    .099  .00324
8.552    1073    PP    .077  .00220
9.582    2164    BP    .070  .00444
11.186   1485    PU    .090  .00305
13.330     226    UP    .022  .00046
16.416     596    PU    .088  .00122
18.685   59955    PB    .091  .12304
19.100    1068    PU    .116  .00219
19.852    1397    PU    .110  .00287
20.282    1608    UU    .125  .00330
21.221    1375    BP    .087  .00282
22.123   55508    UU    .116  .11391
24.103    2613    BP    .140  .00536
26.972   47610    BP    .172  .09770
27.790    3597    UU    .186  .00738
33.987   41007    BU    .263  .08415

```

Fig. B.2: Relatório das áreas referente ao cromatograma da Fig. B.1.

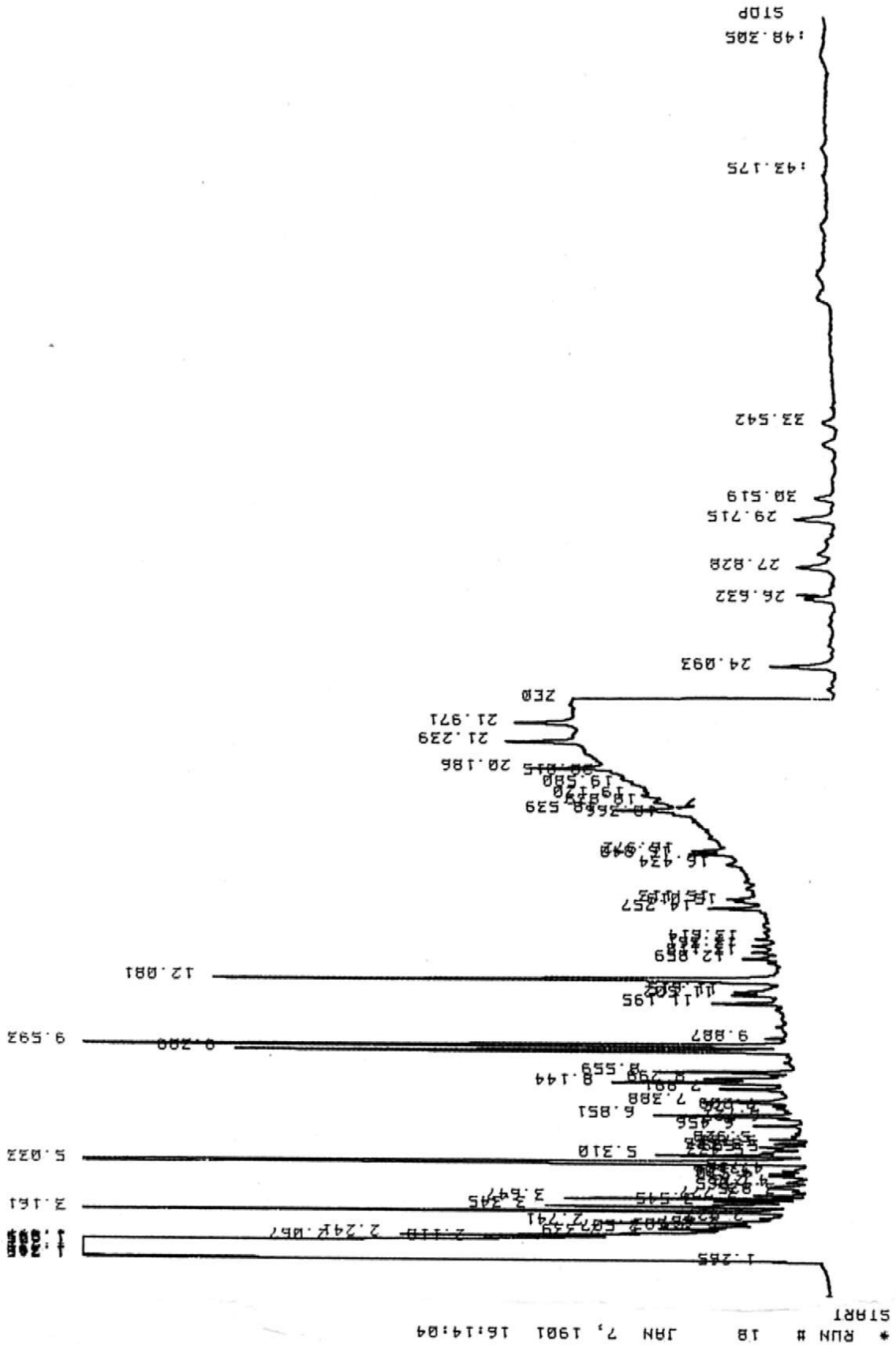


Fig. B.3: Cromatograma da amostra matriz A2.

ESPECTROS DE MASSAS

A seguir serão apresentados os espectros de massas de cada constituinte da solução padrão, as comparações do espectro de massas da biblioteca do equipamento onde é confirmado o composto e os espectros de outros compostos que foram identificados na amostra matriz das cinzas de couro *wet-blue*.

A Fig. C.1 mostra o cromatograma da solução padrão de dioxinas que apresenta os tempos de retenção de cada componente.

As Fig. C.2 e C.3 apresentam, respectivamente, o espectro de massas do primeiro constituinte da solução padrão 1,2,3,4 – TCDD e a comparação do espectro com a biblioteca do equipamento.

As Fig. C.4 e C.5 apresentam, respectivamente, o espectro de massas do segundo constituinte da solução padrão 1,2,3,4,7 – PeCDD e a comparação do espectro com a biblioteca do equipamento.

As Fig. C.6 e C.7 apresentam, respectivamente, o espectro de massas do terceiro constituinte da solução padrão 1,2,3,4,7,8 – HxCDD e a comparação do espectro com a biblioteca do equipamento.

As Fig. C.8 e C.9 apresentam, respectivamente, o espectro de massas do quarto constituinte da solução padrão 1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD e a comparação do espectro com a biblioteca do equipamento.

A Fig. C.10 apresenta o cromatograma da amostra matriz de cinzas de couro *wet-blue* (A2) e as Fig. C.11, C.12 e C.13 mostram os espectros de massas que identificam o ácido 1,2 – Benzeno dicarboxílico, o ácido mercaptoacético e o composto 3,6-Dioxa-2,4,5,7-tetrasilaoctano, respectivamente, presentes na amostra matriz de cinzas.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PDIOXINA.D
Operator : Candida
Acquired : 8 Mar 2001 15:55 using AcqMethod DIOXINA
Instrument : GC/MS 597
Sample Name: padrão de dioxina - Cristina
Misc Info : dito de 40 ppm
Vial Number: 1

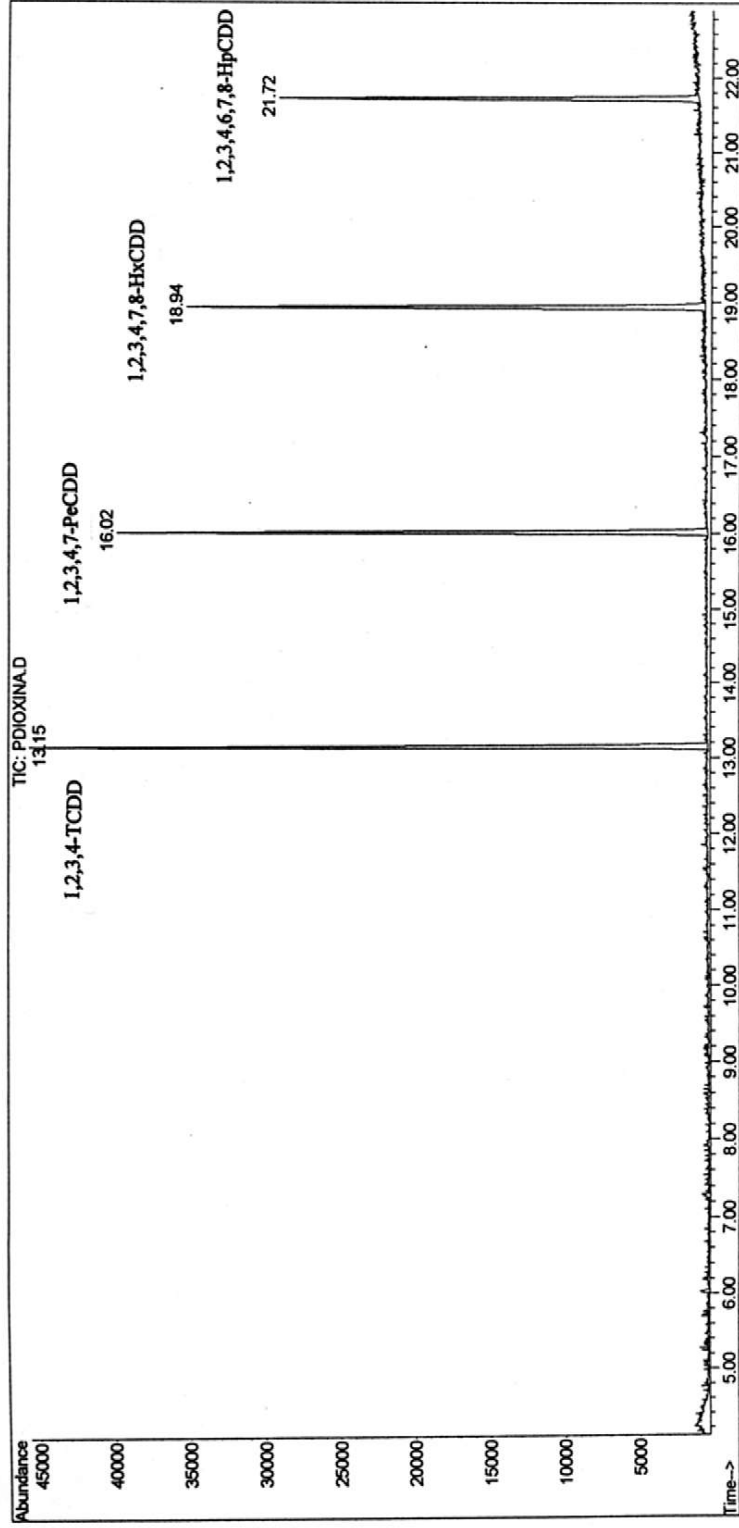


Fig. C.1: Cromatograma da solução padrão.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PDIOXINA.D
Operator : Candida
Acquired : 8 Mar 2001 15:55 using AcqMethod DIOXINA
Instrument : GC/MS 597
Sample Name: padrão de dioxina - Cristina
Misc Info : dito de 40 ppm
Vial Number: 1

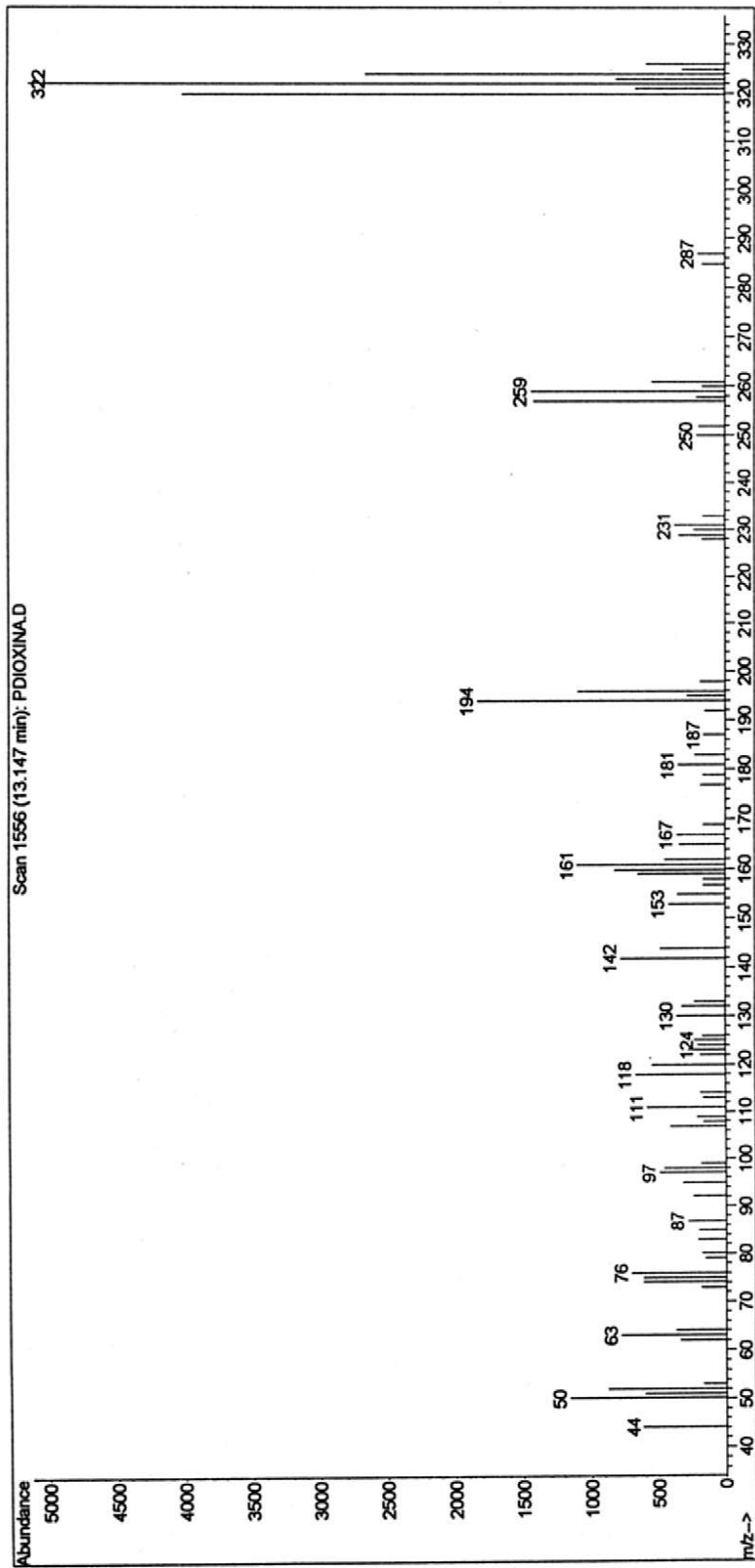


Fig. C.2: Espectro de massas do composto 1,2,3,4 - TCDD.

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 98
ID : Dibenzo[b,e][1,4]dioxin, 1,2,3,4-tetrachloro-

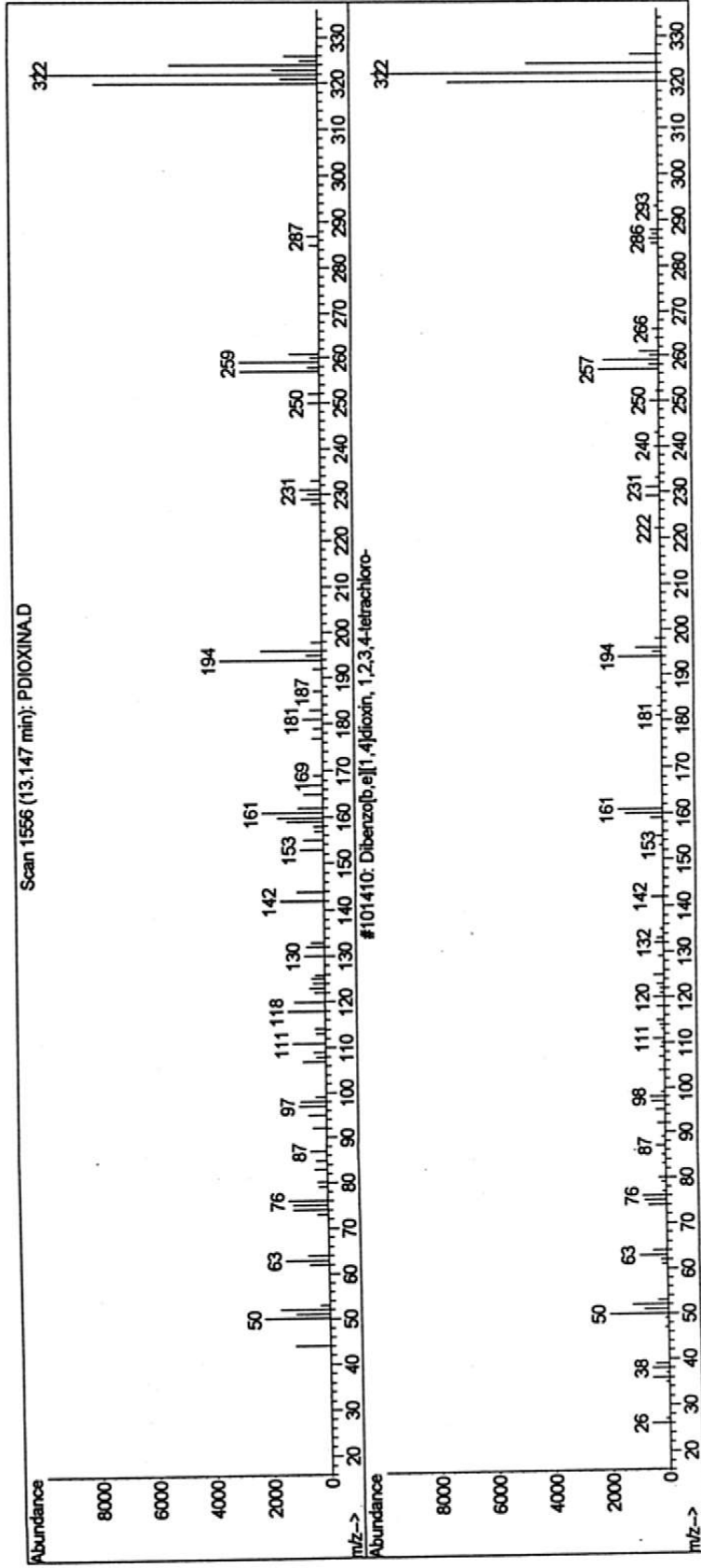


Fig. C.3: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4 - TCDD com a biblioteca do equipamento.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PDIOXINA.D
Operator : Candida
Acquired : 8 Mar 2001 15:55 using AcqMethod DIOXINA
Instrument : GC/MS 597
Sample Name: padrão de dioxina - Cristina
Misc Info : dito de 40 ppm
Vial Number: 1

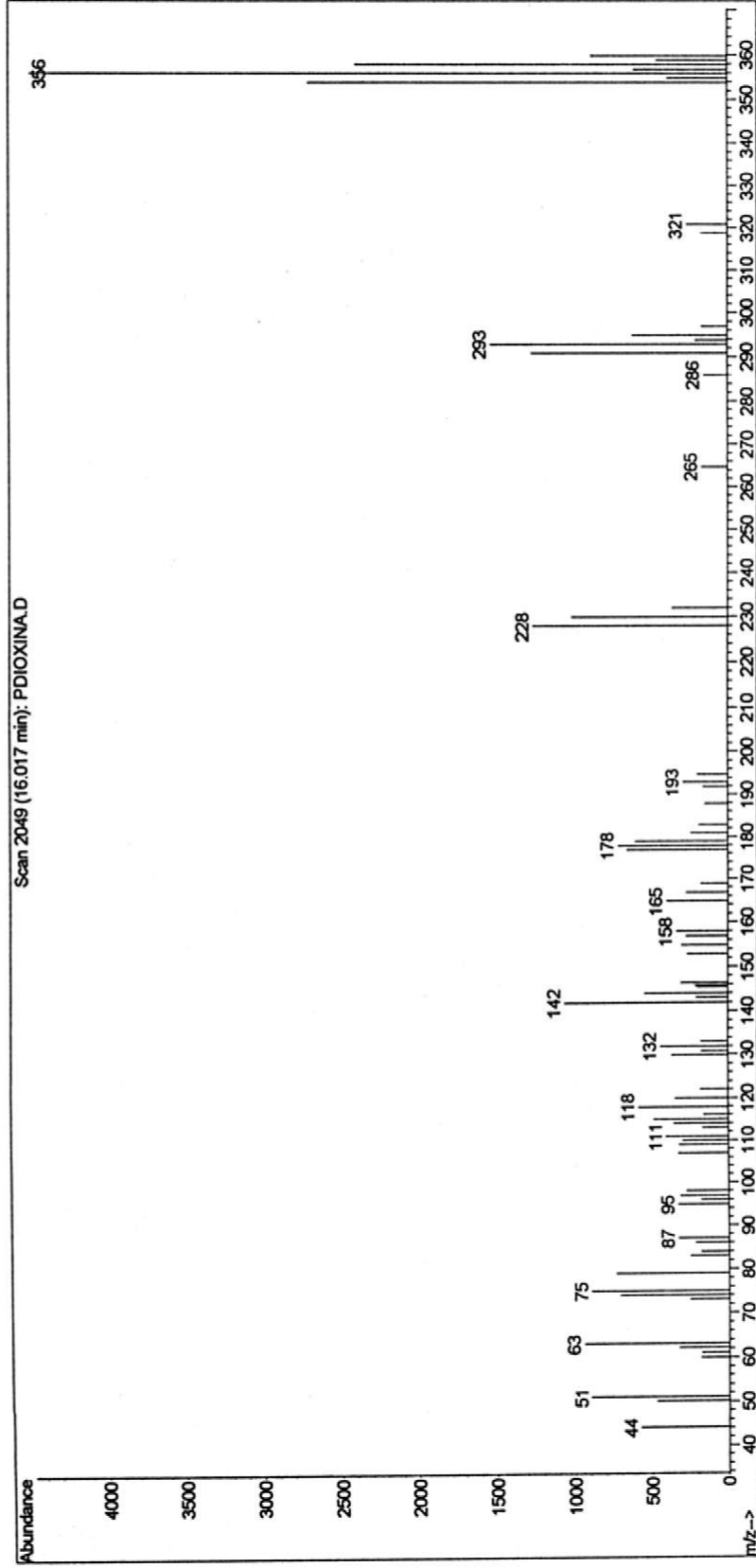


Fig. C.4: Espectro de massas do composto 1,2,3,4,7 - PeCDD.

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 94
ID : 1,2,4,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxin

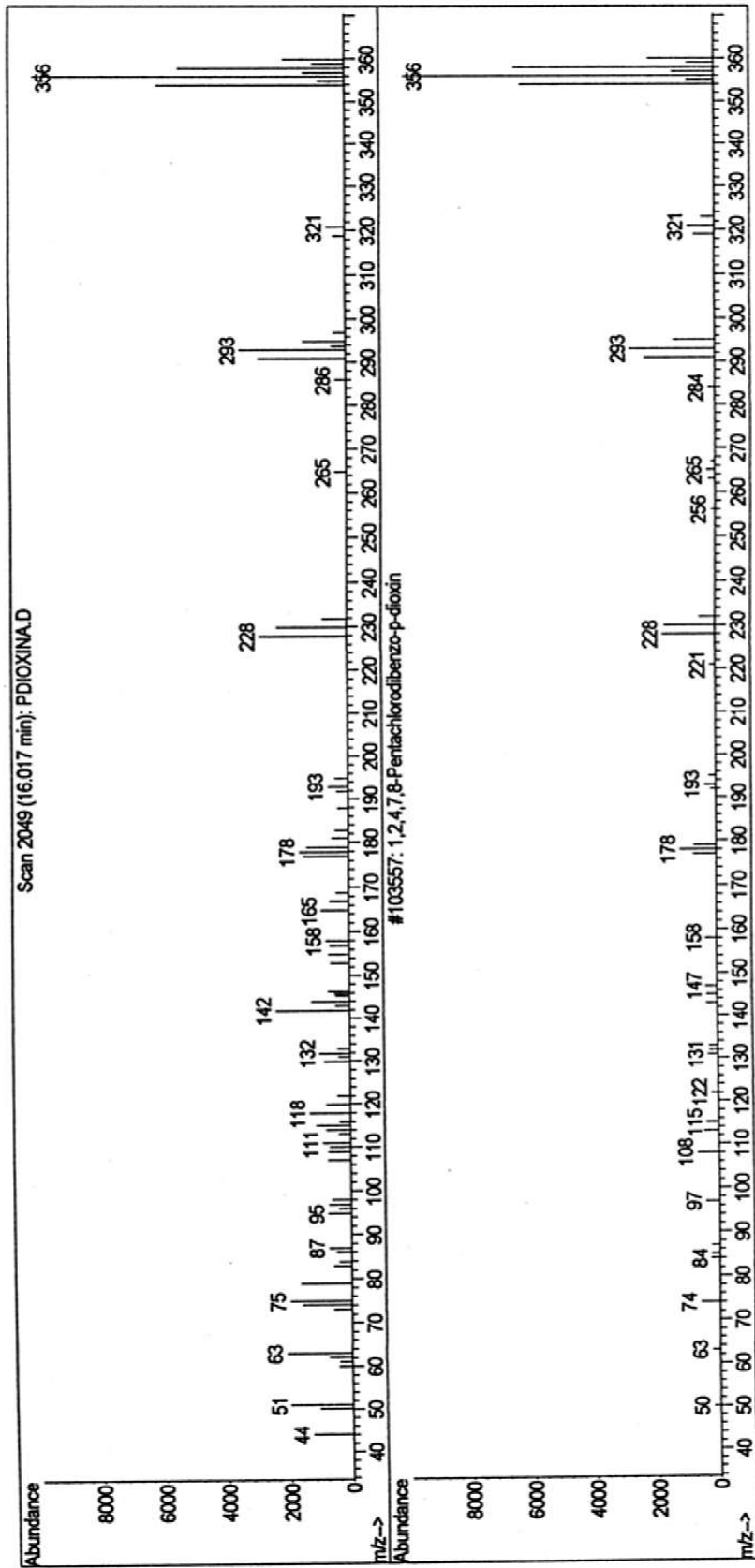


Fig. C.5: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4,7 - PeCDD com a biblioteca do equipamento.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PDIOXINA.D
Operator : Candida
Acquired : 8 Mar 2001 15:55 using AcqMethod DIOXINA
Instrument : GC/MS 597
Sample Name: padrão de dioxina - Cristina
Misc Info : dito de 40 ppm
Vial Number: 1

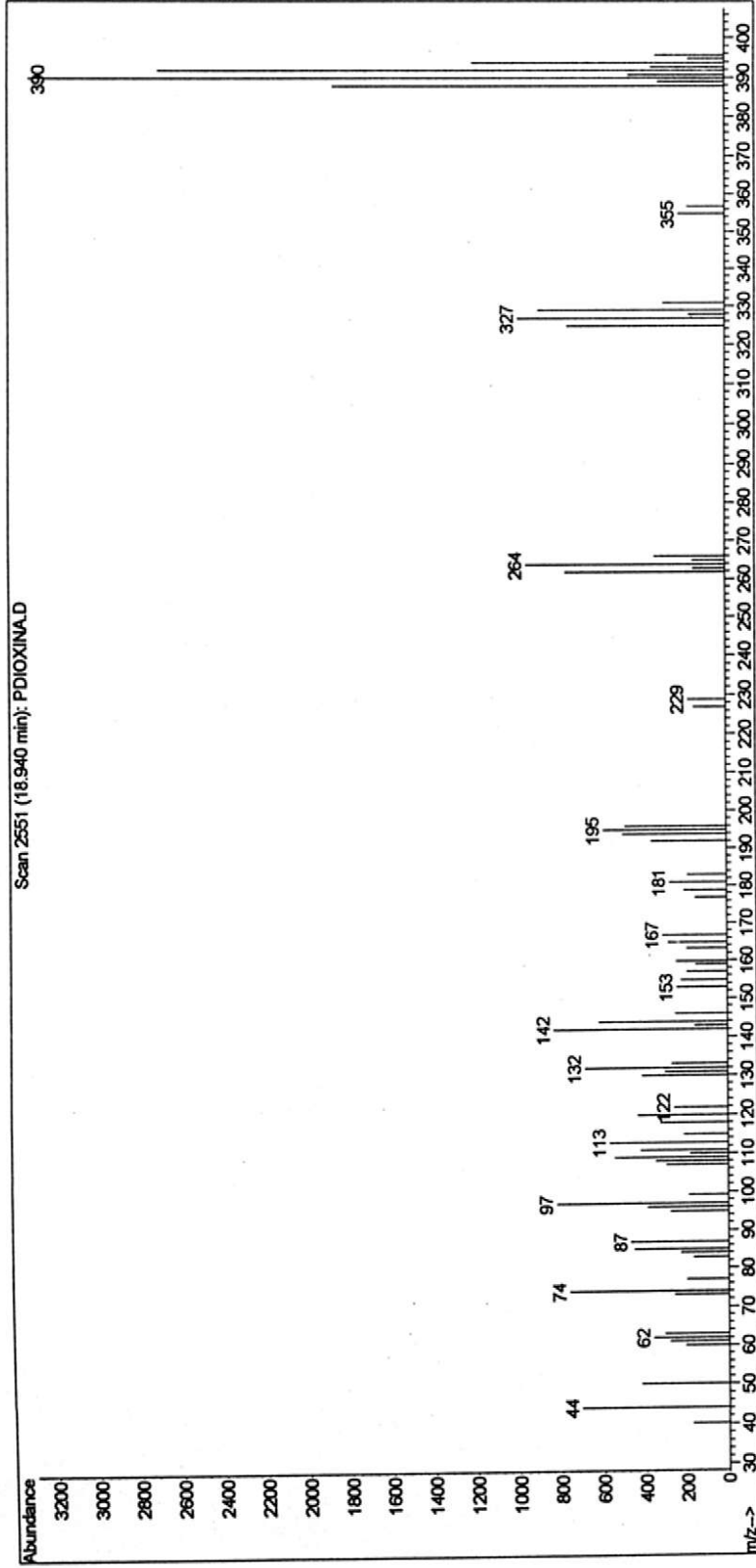


Fig. C.6: Espectro de massas do composto 1,2,3,4,7,8 - HxCDD.

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 97
ID : 1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzodioxin

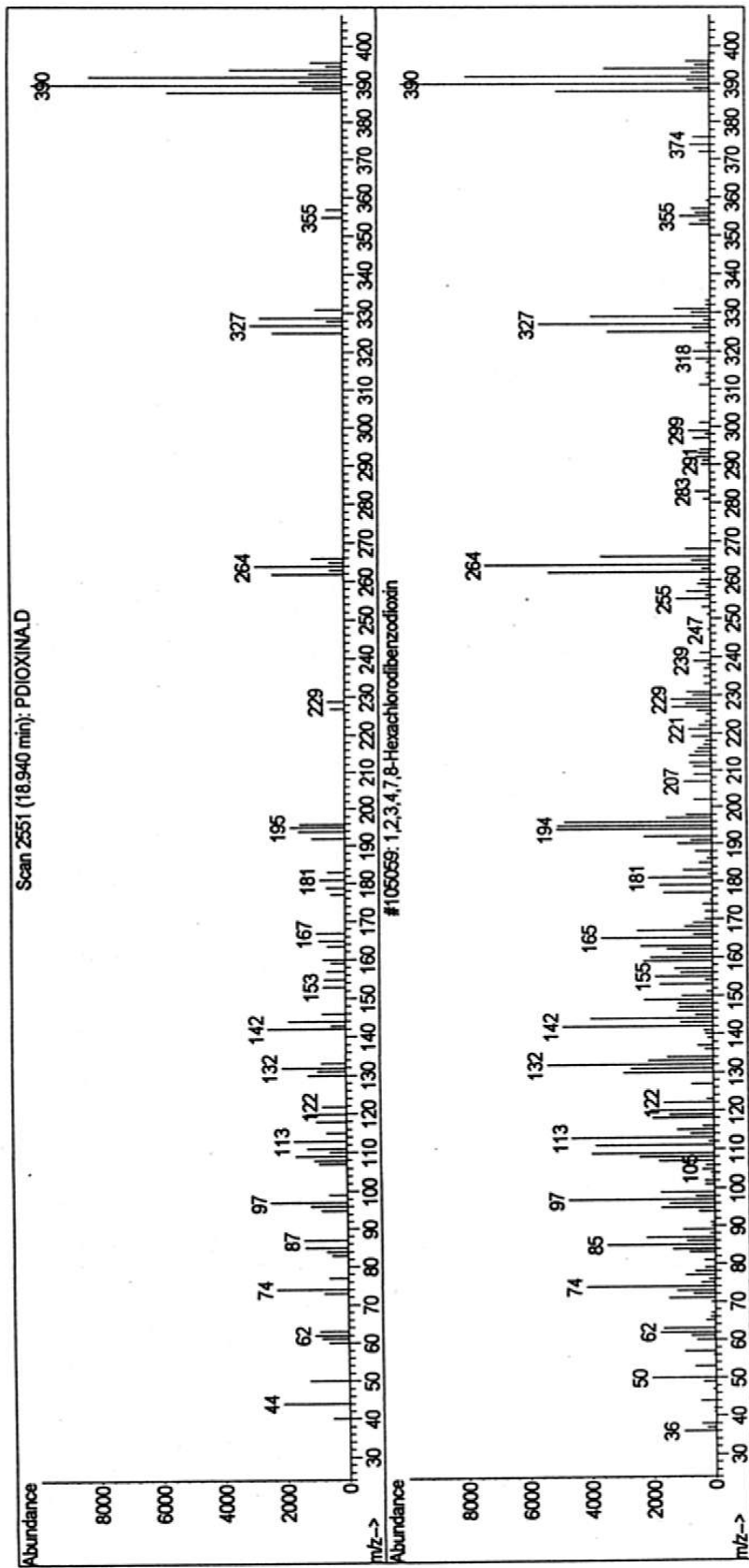


Fig. C.7: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4,7,8 - HxCDD com a biblioteca do equipamento.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\PDIOXINA.D
Operator : Candida
Acquired : 8 Mar 2001 15:55 using AcqMethod DIOXINA
Instrument : GC/MS 597
Sample Name: padrão de dioxina - Cristina
Misc Info : dito de 40 ppm
Vial Number: 1

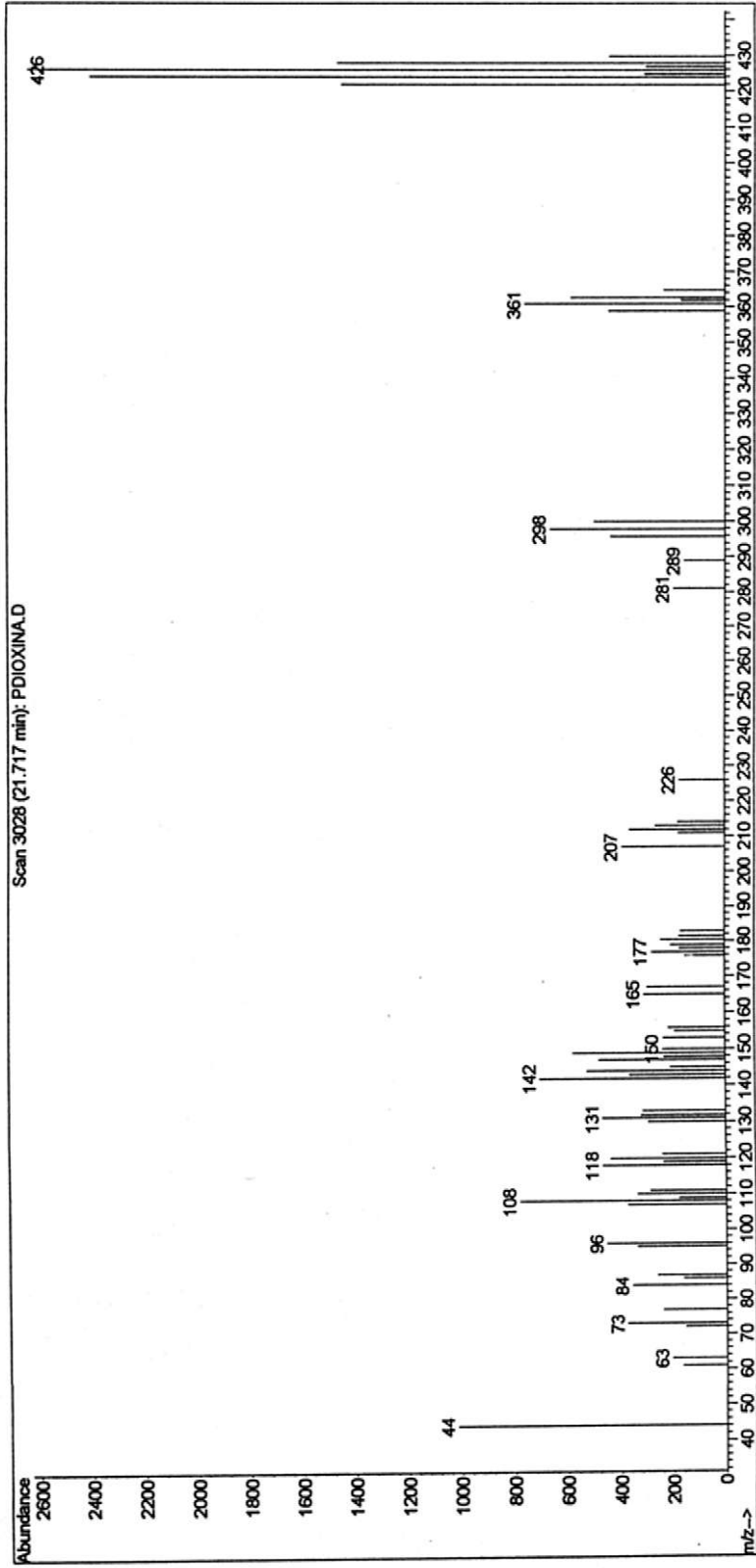


Fig. C.8: Espectro de massas do composto 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD.

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L

Quality : 91

ID : 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzodioxin

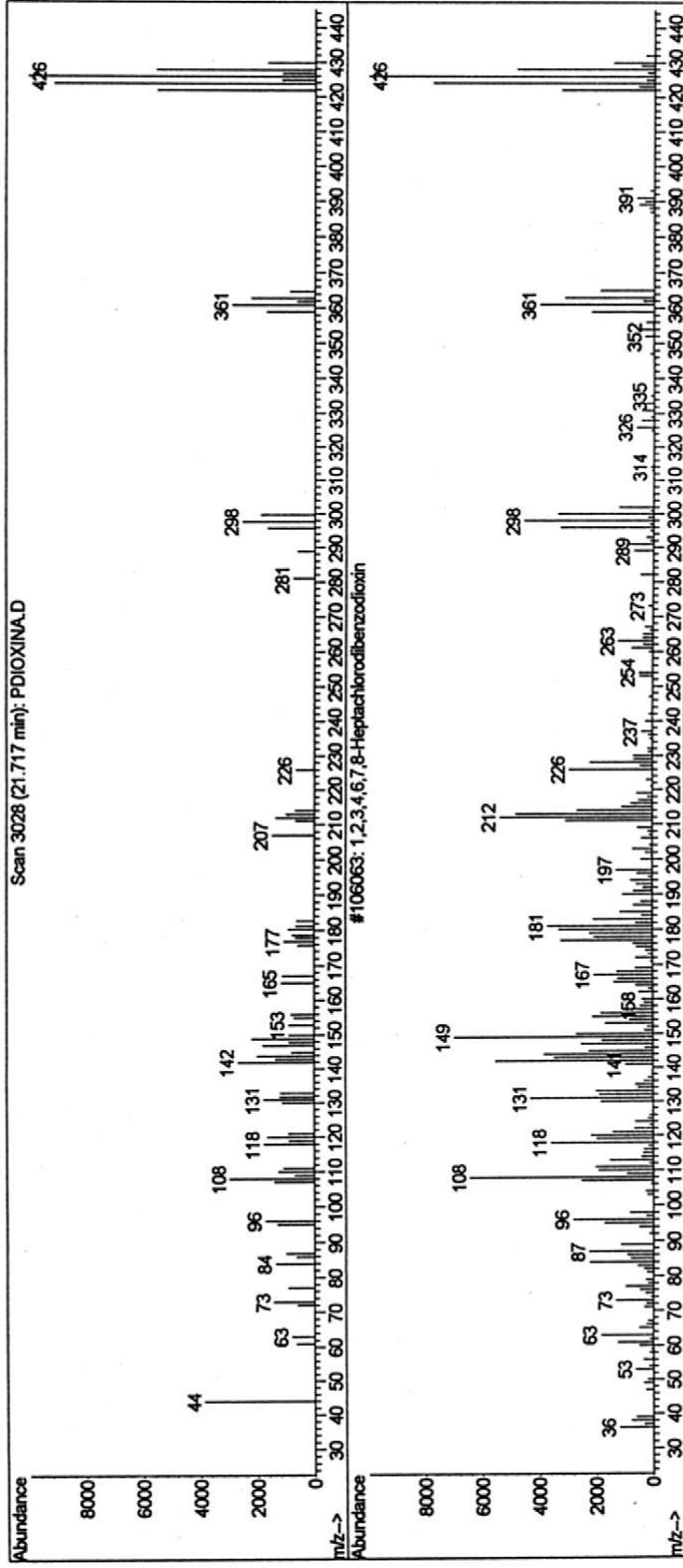


Fig. C.9: Comparação do espectro de massas do composto 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD com a biblioteca do equipamento.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\A2MATRIZ.D
Operator : Candida
Acquired : 8 Mar 2001 17:01 using AcqMethod DIOXINA
Instrument : GC/MS 597
Sample Name: 30/01/01
Misc Info : matriz - cinzas
Vial Number: 1

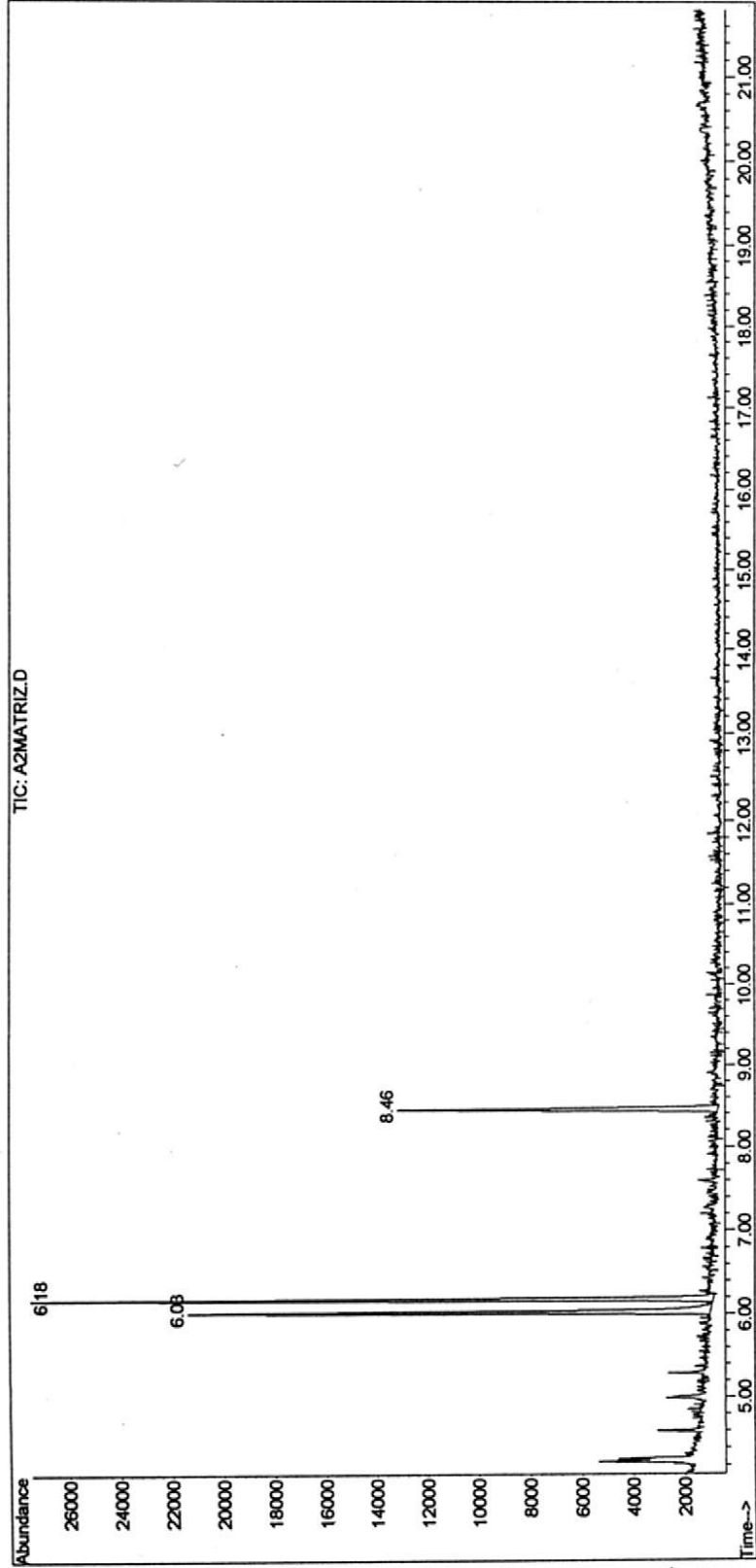


Fig. C.10: Cromatograma da amostra matriz de cinzas de couro *wet-blue*.

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 83
ID : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester

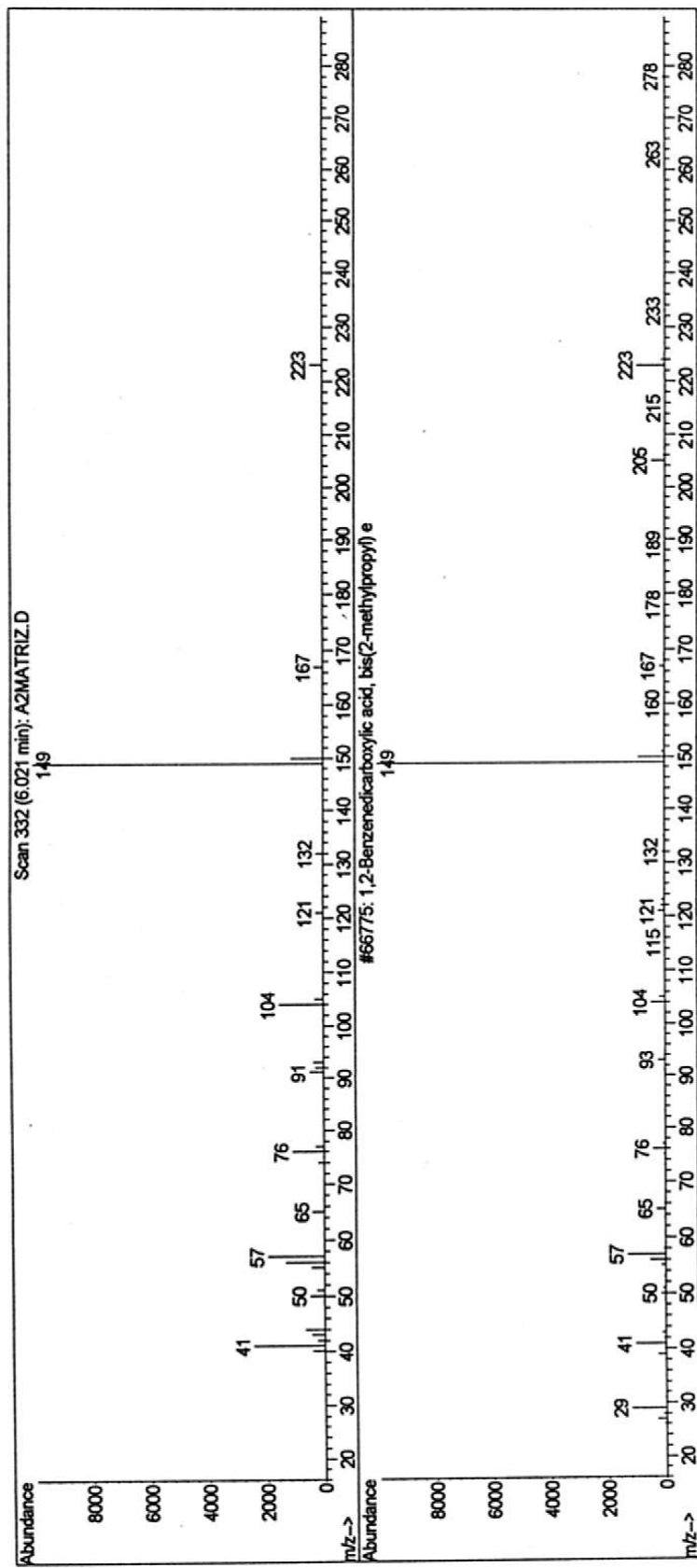


Fig. C.11: Espectro de massas do ácido 1,2 - Benzeno dicarboxílico.

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L

Quality : 50

ID : Mercaptoacetic acid, bis(trimethylsilyl)-

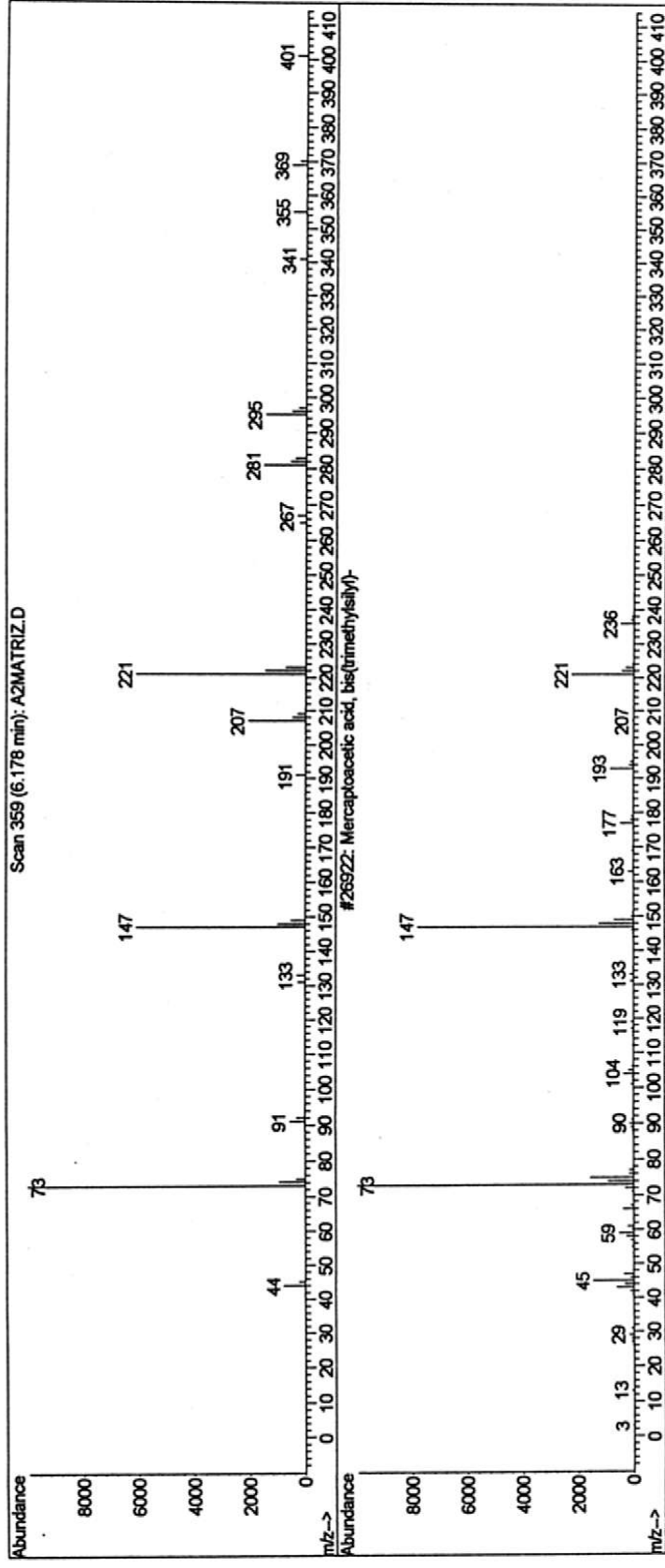


Fig. C.12: Espectro de massas do ácido mercaptoacético.

Library Searched : C:\DATABASE\NIST98.L
Quality : 50
ID : 3,6-Dioxa-2,4,5,7-tetrasilaoctane, 2,2,4,4,5,5,7,7-octamethyl-

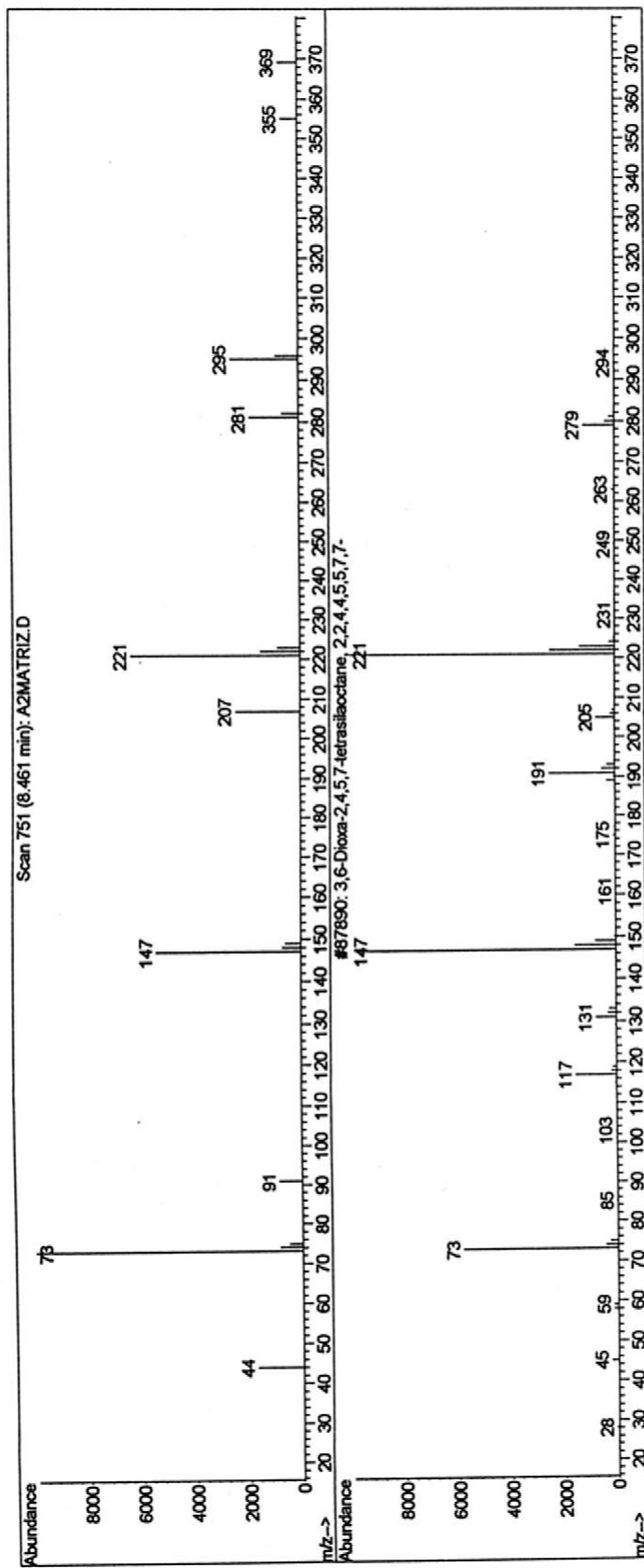


Fig.C.13: Espectro de massas do composto 3,6-Dioxa-2,4,5,7 - tetrasilaoctano.

COLUMN 1
 Capillary Column
 Model Number: HP 19091S-433
 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane
 Max temperature: 325 'C
 Nominal length: 30.0 m
 Nominal diameter: 250.00 um
 Nominal film thickness: 0.25 um
 Mode: constant flow
 Initial flow: 1.0 mL/min
 Nominal init pressure: 14.95 psi
 Average velocity: 38 cm/sec
 Inlet: Front Inlet
 Outlet: MSD
 Outlet pressure: vacuum

COLUMN 2
 (not installed)

FRONT DETECTOR (NO DET)

BACK DETECTOR (NO DET)

SIGNAL 1
 Data rate: 20 Hz
 Type: test plot
 Save Data: Off
 Zero: 0.0 (Off)
 Range: 0
 Fast Peaks: Off
 Attenuation: 0

SIGNAL 2
 Data rate: 20 Hz
 Type: test plot
 Save Data: Off
 Zero: 0.0 (Off)
 Range: 0
 Fast Peaks: Off
 Attenuation: 0

COLUMN COMP 1
 (No Detectors Installed)

COLUMN COMP 2
 (No Detectors Installed)

THERMAL AUX 2
 Use: MSD Transfer Line Heater
 Description:
 Initial temp: 310 'C (On)
 Initial time: 0.00 min
 # Rate Final temp Final time
 1 0.0(Off)

POST RUN
 Post Time: 0.00 min

TIME TABLE
 Time Specifier Parameter & Setpoint

7673 Injector

Front Injector:
 Sample Washes 0
 Sample Pumps 0
 Injection Volume 1.0 microliters
 Syringe Size 10.0 microliters
 Nanoliter Adapter Off
 PostInj Solvent A Washes 0
 PostInj Solvent B Washes 0
 Viscosity Delay 0 seconds
 Plunger Speed Fast

Back Injector:
 Sample Washes 0
 Sample Pumps 0
 Injection Volume 1.0 microliters
 Syringe Size 10.0 microliters

Nanoliter Adapter Off
PostInj Solvent A Washes 0
PostInj Solvent B Washes 0
Viscosity Delay 0 seconds
Plunger Speed Fast

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : STUNE.U
Acquisition Mode : Scan

MS Information

Solvent Delay : 4.00 min
EM Absolute : False
EM Offset : 0
Resulting EM Voltage : 1341.2

[Scan Parameters]

Low Mass : 40
High Mass : 550
Threshold : 150
Sample # : 2 A/D Samples 4
Plot 2 low mass : 50
Plot 2 high mass : 550

[MSZones]

MS Quad : 150 C maximum 200 C
MS Source : 230 C maximum 250 C

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

DATA ANALYSIS PARAMETERS

Method Name: C:\HPCHEM\1\METHODS\DIOXINA.M

Percent Report Settings

Sort By: Signal

Output Destination

Method: DIOXINA.M

Thu Mar 08 16:31:01 2001

Pag3

Screen: Yes
Printer: No
File: No

Integration Events: AutoIntegrate
Generate Report During Run Method: Yes
Signal Correlation Window: 0.020

Qualitative Report Settings

Peak Location of Unknown: Apex

Library to Search	Minimum Quality
C:\DATABASE\HPPEST.L	50
C:\DATABASE\NIST98.L	0

Integration Events: AutoIntegrate

Report Type: Summary

Output Destination
Screen: No
Printer: Yes
File: No

Generate Report During Run Method: No

Quantitative Report Settings

Report Type: Summary

Output Destination
Screen: No
Printer: Yes
File: No

Generate Report During Run Method: No

Calibration Last Updated: Wed Dec 15 11:37:00 1999

Reference Window: 2.00 Minutes
Non-Reference Window: 1.00 Minutes
Correlation Window: 0.10 minutes
Default Multiplier: 1.00
Default Sample Concentration: 0.00

Compound Information

1) tolueno

()

Method: DIOXINA.M

Thu Mar 08 16:31:01 2001

Pag4

Ret. Time 4.13 min., Extract & Integrate from 3.63 to 4.63 min.

Signal	Rel Resp.	Pct. Unc.(rel)	Integration
Tgt 91.10			events.e
Q1 92.10	60.60	20.0	events.e

Lvl ID	Conc (ppm)	Response
1	0.100	2315893

Qualifier Peak Analysis ON
Curve Fit: Linear

2) xileno ()

Ret. Time 5.97 min., Extract & Integrate from 5.47 to 6.47 min.

Signal	Rel Resp.	Pct. Unc.(rel)	Integration
Tgt 91.10			events.e
Q1 106.10	52.20	20.0	events.e

Lvl ID	Conc (ppm)	Response
1	0.100	1404028

Qualifier Peak Analysis ON
Curve Fit: Linear

END OF DATA ANALYSIS PARAMETERS

Thu Mar 08 16:31:01 2001