



# Revista

Faculdade de Medicina de Lisboa

Órgão  
Oficial  
da Faculdade  
de Medicina  
de Lisboa



## Neste Número:

- Cirurgia baseada na Evidência Científica
- Grau de Dependência em Doentes que sofreram AVC
- Centro de Investigação sobre Microcirculação
- 1º Encontro Nacional de Dioxinas e Compostos Similares

Série III  
Vol. 8  
n.º 4  
Jul./Ago.  
2003



# Revista

Faculdade de Medicina de Lisboa

**Série III / Vol. 8 / Nº 4**

**Julho-Agosto 2003**

Órgão Oficial  
da  
Faculdade de Medicina de Lisboa

Publicação Bimestral  
Assinatura Anual - 25 €  
Número Avulso - 5 €  
Estudantes - 50% de desconto

#### COMISSÃO EDITORIAL

**Editor**  
Prof. Doutor Carlos Perdigão

**Editor-Adjunto**  
Prof. Doutor João Frada

**Secretária de Redacção**  
Drª Maria Margarida Azevedo

**Revisora**  
Elizabeth Varanda

#### PROPRIEDADE E EDIÇÃO

Faculdade de Medicina de Lisboa  
Av. Professor Egas Moniz - 1649-028 Lisboa  
Telefones: 21 798 51 00 (geral)  
21 798 51 09  
Fax: 21 798 51 50  
<http://www.fm.ul.pt>  
E-mail: gabinete\_editorial@fm.ul.pt

#### Impressão

Secção Editorial da Associação de Estudantes da FML  
Av. Professor Egas Moniz - 1649-028 Lisboa  
Telefone: 21 781 88 96

ISSN 0872-4059

Depósito Legal nº 54233/92

Registada na Direcção Geral da Comunicação Social

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

Apoio do Programa Operacional Ciência, Tecnologia, Inovação do  
Quadro Comunitário de Apoio III.

## Sumário

- 189 **Do Editor**  
*Carlos Perdigão*
- ARTIGO ORIGINAL
- 191 **Cirurgia baseada na Evidência Científica. Importância Específica e Circunstancial do Tema**  
*F. Veiga Fernandes*
- 199 **Grau de Dependência em Doentes que sofreram AVC**  
*Zaida Azeredo, Eduarda Matos*
- 205 **Doseamento Electroquímico do Monóxido de Azoto em Células Endoteliais Humanas**  
*J. Martins e Silva, Carlota Saldanha, Filomena A. Carvalho*
- DO CENTRO DE INVESTIGAÇÃO SOBRE MICROCIRCULAÇÃO
- 213 **Breve Historial sobre a Criação e Evolução de um Centro de Investigação sobre Microcirculação na Faculdade de Medicina de Lisboa**  
*J. Martins e Silva*
- EDITORES CONVIDADOS
- 215 **1.º Encontro Nacional Dioxinas e Compostos Similares na Saúde e no Ambiente: uma abordagem intersectorial**  
*J. Martins e Silva, M. Fátima Reis*
- 1.º ENCONTRO NACIONAL DE DIOXINAS E COMPOSTOS SIMILARES
- 219 **Necessidade de Análise de Dioxinas nas Áreas da Saúde e do Ambiente. Problemática Analítica destes Compostos e Qualidade dos Resultados**  
*Josep Rivera, Esteban Abad*
- 225 **Formação e Destruição de Dioxinas em Processos de Combustão e Co-Combustão**  
*I. Cabrita, I. Gulyurtlu, F. Pinto, D. Boavida, P. Costa, L. Racha*
- 237 **Estudo sobre a Emissão de Dioxinas, Dibenzofuranos, PAHs e PCBs no Fabrico de Aço em Forno de Arco Eléctrico**  
*S.L. Figueira, J.F.P. Gomes*
- 245 **Caracterização das Emissões Atmosféricas de Dioxinas e Furanos em Portugal: 1999-2003**  
*M. Coutinho, R. Rodrigues, C. Borrego*
- 259 **Experiência Nacional com Aplicação da Norma EN 1948-1 (1996) na Determinação de PCDDs/PCDFs em Emissões Gasosas provenientes de Unidades de Incineração**  
*J. Santos, F. Cardoso, J. Matos*
- 261 **Dioxinas e Furanos: Formação e Degradação em Processos Térmicos**  
*Uwe Düwel*
- 269 **Tratar os Resíduos, Monitorizar o Ambiente**  
*J.P. Rodrigues, A. Penha, D. Vidal, M.I. Neves*

---

# Faculdade de Medicina de Lisboa

## **DIRECTOR**

Prof. Doutor J. Martins e Silva

## **CONSELHO CIENTÍFICO (COMISSÃO COORDENADORA)**

### *Presidente:*

Prof. Doutor João Lobo Antunes

### *Vice Presidente:*

Prof. Doutor Luís Silva Carvalho

### *Secretário:*

Prof. Doutor José Melo Cristino

## **Anatomia e Biologia Celular**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor A. Gonçalves Ferreira

Prof. Doutor A. Cunha Cidadão

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor Carlos Plancha Santos

Prof. Doutor João Augusto Ferreira

## **Ciências Funcionais**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor J. Toscano Rico

Prof.<sup>a</sup> Doutora Carlota Saldanha

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor L. Silva Carvalho

Prof. Doutor H. Luz Rodrigues

## **Ciências Patológicas e de Diagnóstico**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor Manuel Pires Bicho

Prof. Doutor J. Melo Cristino

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor Afonso Fernandes

Prof. Doutor João Pedro Simas

## **Medicina Preventiva e Ciências Sociais**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor J. Pereira Miguel

Prof. Doutor Jorge Soares

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor Armando Pereirinha

Prof.<sup>a</sup> Doutora Helena Geada

## **Ciências Médicas**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor J. Forjaz de Lacerda

Prof. Doutor M. Martins Prata

Prof.<sup>a</sup> Doutora Estela Monteiro

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor Hugo Madeira

Prof. Doutor Rui Victorino

Prof. Doutor J. Ducla Soares

## **Ciências Cirúrgicas**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor F. Veiga Fernandes

Prof. Doutor A. Dinis da Gama

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor H. Bicha Castelo

Prof. Doutor Jacinto Monteiro

## **Pediatria**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor J.C. Gomes-Pedro

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor Paulo Magalhães Ramalho

## **Ginecologia e Obstetrícia**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor Luís Mendes Graça

## **Neurociências**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor A. Castro Caldas

Prof. Doutor A. Castanheira Diniz

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor José Cabral Ferro

Prof. Doutor M. Monteiro Grilo

## **Saúde Mental**

### *Profs. Efectivos:*

Prof. Doutor J.L. Simões da Fonseca

Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Luisa Figueira

### *Profs. Suplentes:*

Prof. Doutor Marco Paulino

Prof.<sup>a</sup> Doutora Sílvia Ouakinin

## **CONSELHO CONSULTIVO**

### **Membros por Inerência**

#### *Presidente da Assembleia de Representantes:*

Prof. Doutor A. Diniz da Gama

#### *Presidente do Conselho Directivo:*

Prof. Doutor J. Martins e Silva

#### *Presidente do Conselho Científico:*

Prof. Doutor J. Lobo Antunes

#### *Presidente do Conselho Pedagógico:*

Prof.<sup>a</sup> Doutora M.<sup>a</sup>. José Forjaz de Lacerda

---

## Normas de Publicação

A Revista da Faculdade de Medicina de Lisboa (RFML) é uma publicação bimestral destinada a publicar trabalhos de índole científica ou de investigação, de índole pedagógica com interesse para os alunos, trabalhos sobre Educação Médica, bem como os resumos de provas académicas prestadas na Escola. A RFML publicará ainda informações provenientes dos diversos Órgãos da Faculdade de Medicina de Lisboa, quando consideradas com interesse.

Os autores que desejem publicar trabalhos na RFML deverão enviá-los ao Secretariado da Revista, o qual os submeterá à apreciação dos editores.

Os trabalhos enviados para apreciação deverão ser apresentados em suporte de papel e em suporte electrónico, acompanhados das figuras e quadros referidos no texto, e com indicação do nome do autor, título profissional e contacto.

Normas de apresentação dos trabalhos:

- Corpo de letra: Arial 10; espaçamento simples.

- Os trabalhos deverão ser acompanhados de palavras-chave e de um resumo com cerca de seis linhas.

- A bibliografia deverá ser apresentada segundo as normas internacionais «Exemplo:Goate AM, Haynes AR, Owen MJ, Farral M, James LA, Lai LY, et al. Predisposing locus for Alzheimer's disease on chromosome 21. Lancet 1989; 1: 352-5. (Indicar todos os autores, mas se o seu número exceder seis indicar os seis escrevendo em seguida et al.)».

Cabe à Direcção da Revista enviar aos autores a ficha de transferência de direitos de autor e os seus trabalhos para última revisão antes da publicação na RFML.

**Os artigos originais estão sujeitos à apreciação prévia do Conselho Consultivo.  
Os trabalhos publicados na Revista da FML são da inteira responsabilidade dos seus autores.**

---

## Do Editor

CARLOS PERDIGÃO<sup>1</sup>

Iniciamos neste número da Revista da Faculdade de Medicina de Lisboa a publicação dos textos provenientes do 1º Encontro Nacional sobre “Dioxinas e Compostos Similares na Saúde e no Ambiente: uma abordagem intersectorial”, que decorreu na Aula Magna da Faculdade de Medicina de Lisboa no dia 21 de Março de 2003.

Esta iniciativa insere-se na linha editorial que temos vindo a implementar, no sentido de publicar na Revista da Faculdade de Medicina de Lisboa as intervenções feitas nas diversas acções de formação pós-graduada e outras reuniões científicas que ao longo do ano têm lugar na Faculdade de Medicina de Lisboa ou são por ela organizadas. Assim, temos vindo a publicar os textos do II Curso Pós-Graduado em Sexualidade, do 5º Workshop Educação pela Ciência, encontrando-se outros em fase de preparação gráfica.

A importância deste 1º Encontro Nacional é sublinhado no Editorial que serve de abertura aos primeiros textos agora publicados, da autoria dos Professores Doutores J. Martins e Silva e M. Fátima Reis, respectivamente Presidente e Secretária Geral do Encontro.

À Professora Fátima Reis queremos agradecer a disponibilidade e o auxílio que nos prestou na recolha e revisão dos textos em publicação.

---

<sup>1</sup> Editor da Revista da FML. Professor Agregado de Cardiologia da Faculdade de Medicina de Lisboa.

# Encontro Anual da Faculdade de Medicina de Lisboa



2003-2004

FACULDADE DE MEDICINA DE LISBOA

9 a 13 de Outubro 2003

Aula Magna

## Programa Preliminar

09 Out. 2003  
9:00h - 17:00h

6º Workshop Educação pela Ciência  
*Gabinete de Apoio à Investigação Científica,  
Tecnológica e Inovação (GAPICTI)*

10 Out. 2003  
9:30h - 13:00h

**Sessão de Abertura do Ano Académico 2003-2004**  
Alocações Oficiais  
Homenagem a Docentes e Funcionários  
Distribuição de Prémios e Símbolos Escolares

**Conferência Inaugural**  
Prof. Doutor J.P.Changeux  
Prémio Nobel Jacques Monod

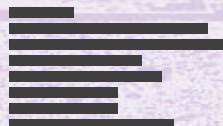
**Sarau Cultural**  
Associação de Estudantes da FML

11 Out. 2003  
9:30h - 13:00h

6º Ano (*Estágio Clínico*)

13 Out. 2003  
9:00h - 13:00h

**Problemática do Ensino Clínico da FML**



## Cirurgia baseada na Evidência Científica. Importância Específica e Circunstancial do Tema

F. VEIGA FERNANDES<sup>1</sup>

### RESUMO

Este trabalho pretende estudar a aplicabilidade da designada Medicina Baseada na Evidência à Cirurgia, da perspectiva clássica da teoria geral do conhecimento. A partir da confrontação dialéctica entre a vertente racional da cirurgia como ciência (o seu *logos*) e a sua vertente individual como arte (o seu *ergon*), procede-se a uma análise dos desvios evolutivos que ambos têm sofrido e faz-se uma apreciação crítica das dificuldades que tem havido em introduzir no seu desenvolvimento o rigor estatístico-matemático dos actuais exigentes métodos de prova de evidência.

RFML 2003; Série III; 8 (4): 191-198

A expansão dos conhecimentos médicos e a sua cada vez mais fácil publicitação através dos meios clássicos e dos novos circuitos de divulgação electrónicos tem-se acompanhado da necessidade pragmática de sobre eles exercer um melhor controlo, de modo a caracterizar a sua posição entre um mínimo, inaceitável ou despiciendo e um máximo de evidência ou clara objectividade. Esta corrente iniciada nos anos 70 tomou a designação nos países anglo-saxónicos de **Medicina Baseada na Evidência**.

De um ponto de vista teórico, ela é caracterizada quanto ao objectivo a atingir, por dois tipos de orientações: A primeira, como um processo que permite estruturar uma decisão (*decision making*), que discute e cataloga o valor e a importância dos diferentes factores – tanto qualitativos como quantitativos – que podem ter importância na resolução dos problemas clínicos de diagnóstico, de tratamento e de prognóstico; A segunda, como uma teoria de ordenação dos métodos científicos de prova utilizados para fundamentar os juízos que formulamos para explicar os fenómenos ou para compreender os processos reais nos quais se encadeiam os factos. Neste último conceito, os aspectos relativos ao maior e menor rigor estatístico dos métodos de demonstração ou de prova são considerados com uma relevância quase exclusiva.

A designada medicina baseada na evidência não pretende assumir-se à partida como um método para aquisição de novos conhecimentos. Destina-se a equacionar os problemas clínicos, a organizar a pesquisa de soluções e a classificar os conhecimentos adquiridos com base no modo como é executada na prática a fundamentação de cada um deles<sup>(1)</sup>.

Se atendermos à sua exigência de rigor, ao esforço de caracterização do grau de excelência dos conhecimentos clínicos e à intenção crítica que deve existir na formulação dos juízos intepertativos de modo a fundamentar as nossas “certezas”, a medicina da evidência pode considerar-se, num plano geral, como uma **teoria crítica** de contestação à aplicação indiscriminada e rígida da clássica metodologia científica, na qual se tem baseado o nosso velho método clínico. De facto, o processo científico metodológico básico, tal como foi imaginado pelo jurista Bacon, perdura inalterado há mais de quatrocentos anos por força do sucesso pragmático que tem tido ao longo dos séculos. Mas, há actualmente a convicção defendida por alguns, que ele esgotou as suas capacidades e ultrapassou nalguns domínios as suas possibilidades. É mister lembrar aqui os nomes daqueles que representam na actualidade os expoentes desta contestação, como Imre Lakatos <sup>(1)</sup> e Paul Feyerabend – especialmente este último com as suas largamente conhecidas publicações: “Against Method” <sup>(2)</sup> e “Farewell to Reason” <sup>(3)</sup>.

Porque todo o esforço de rigor no campo da teoria de conhecimento envolve também uma maior exigência na

<sup>1</sup> Professor Catedrático de Cirurgia da FML.

Recebido e aceite para publicação: 27 de Maio de 2003.

forma de expressão da linguagem científica, podemos considerar a Medicina Baseada na Evidência como uma teoria epistemológica que pretende criar uma **metalinguagem neo científica** de modo a conseguir maior rigor e mais elevada precisão da velha linguagem científica.

## O PROBLEMA DO SIGNIFICADO DE EVIDÊNCIA

Do ponto de vista do rigor semântico da linguagem o termo evidência (equivalente do latim *evidentia* – *evidens*) não tem no português comum o mesmo significado do termo inglês – *evidence*. O mesmo sucede com a tradução de *evidence* por evidências, como alguns têm feito, tentando encontrar no plural indefinido a sugestão metafórica de um novo sentido – o que é cientificamente não correcto. A linguagem em ciência reclama dever ser clara, distinta, unívoca, inequívoca ou sem ambivalências, e objectiva. Daí a necessidade de uma explicação prévia sobre o significado que queremos atribuir à palavra Evidência antes de verter directamente para português o sentido semântico literal do inglês.

Na nossa língua, evidente está conotado com aquilo que pode ser interpretado como um dado primário do conhecimento sensorial. Em dois dicionários de português (o de Cândido de Figueiredo e um mais recente da Porto Editora por exemplo) **evidente é o que provoca imediatamente assentimento do espírito, claro, manifesto, que se vê ou que todos vêem, incontestável**. É portanto aquilo que por ser tão simples, tão claro e directo não precisa de demonstração – trata-se então de um axioma. Em inglês *evidence* tem um significado, que no seu sentido corrente, é antinómico da nossa evidência. Por exemplo, numa edição revista em 1973 do Oxford English Dictionary, **evidence is to make evident, demonstrate, prove**. *Evidence*, é por conseguinte, o símbolo linguístico que exprime uma verdade demonstrada ou provada (tornada evidente), e neste sentido tem um valor que não é o de um simples dado directo dos sentidos – é uma expressão elaborada da percepção.

Em resumo, em português evidência tem o significado axiomático que habitualmente atribuímos a toda a verdade decorrente do que é fornecido objectivamente aos sentidos. Pelo contrário *evidence* em inglês, é um dado da percepção e tem por esse facto o significado de uma verdade que foi provada ou demonstrada. Portanto, evidência tem a mesma raiz etimológica latina de *evidence*, mas dar-lhe o significado que tem no inglês corresponde a conferir-lhe na nossa língua um novo sentido, que poderemos passar a designar como erudito. Adiante desenvolveremos a importância epistemológica desta *nuance*.

Vejamos agora o significado da expressão Medicina Baseada na Evidência.

## O PROBLEMA DA DEFINIÇÃO DE EVIDÊNCIA CIENTÍFICA

Têm sido dadas várias definições à Medicina Baseada na Evidência. De um modo geral um certo número de autores, privilegia o valor pragmático da análise do processo de **decision making**, isto é centra o seu estudo nos factores que devemos privilegiar quando temos necessidade de tomar decisões para actuar na clínica, quer esta actuação seja no campo do diagnóstico, quer na área tratamento ou prognóstico. O problema simplifica-se, como a maioria faz, ao considerar a Medicina Baseada na Evidência, como uma teoria que nos permite analisar criticamente o problema da **fundamentação científica** de toda a nossa actuação médica e especialmente serve-nos de via para escalonar gradativamente os diferentes métodos de validação científica das hipóteses e deste modo resolver a questão que nos preocupa actualmente da catalogação do valor científico factual de uma cada vez maior pletera de publicações médicas.

Esta última corrente, que assenta no estudo das **metodologias científicas** e especialmente na metodologia científica quantitativa de controlo, é de âmbito menos geral do que o da teoria assente no *decision making*. É no âmbito da uma decisão para a acção que podemos por um lado estruturar a nossa própria experiência pessoal e por outro lado, considerar problemas tão importantes como são o estudo da interferência de alguns elementos aleatórios no processo de decisão, como são por exemplo a **vontade do doente** (que tem sempre o direito de recusar os nossos elaborados conselhos científicos), o **factor ético** que deve condicionar toda a nossa actuação na relação com o doente e com os outros e os **factores limitativos económicos**, tão importantes nos tempos que correm.

## A MEDICINA DA EVIDÊNCIA COMO VALORIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE PROVA

A discussão crítica da evidência dos diferentes métodos de prova ou de fundamentação é de facto, para um grande número de autores, a essência científica da designada Medicina Baseada na Evidência. Na realidade, nem todos os métodos de comprovação têm o mesmo valor de prova e portanto de evidência científica no sentido anglo-saxónico do termo. De um modo geral, todos estão de acordo que na perspectiva do diagnóstico e da terapêutica, por exemplo, o problema da escolha de modelos baseados

em **revisões sistematizadas e meta-análises concordes**, são as que oferecem maior confiança. Se considerarmos a ordenação exaustiva e muito pormenorizada de Gordan Guyatt<sup>(4)</sup> (um dos pais da Medicina da Evidência) entre nós adoptada e divulgada por Vaz Carneiro<sup>(5)</sup>, devemos colocar a seguir **os ensaios clínicos aleatórios (randomizados) e controlados (duplamente ocultos)** (randomised clinical trials), depois **os ensaios clínicos aleatórios e controlados sem resultados significativos ou definitivos**, subsequentemente **os estudos prospectivos (os designados cohort studies)**, depois **os estudos retrospectivos** (case control studies), e por fim as fundamentações baseadas em meros **casos clínicos** ou em simples **opiniões de peritos**. Todos os autores estão de acordo em que as justificações baseadas em experiências não sistematizadas de peritos são de todas as que têm menor valor de evidência, atendendo à sua maior possibilidade de erro. Naturalmente, esta afirmação genérica merece uma meditação mais cuidada.

Além da classificação de Gordan Guyatt tem interesse referir, atendendo à sua larga divulgação, as seguintes: 1) A da *Task Force* dos Serviços Preventivos dos Estados Unidos<sup>(6)</sup> com 5 graus de prova de evidência e 5 graus correlativos de força de recomendação, com o grau de mais forte prova baseado em pelo menos 1 estudo controlado randomizado ou uma meta-análise de ensaios randomizados e em último lugar a prova baseada em opiniões de autoridades clínicas ou opiniões de peritos não baseados em estudos sistematizados. Este grupo realça também que afirmações baseadas na experiência clínica não rigorosamente sistematizada de peritos, são prova de que o problema não está provado e que não se deve recomendar aquela avaliação; 2) Depois a classificação de Singh e al., da Editora W.B. Saunders<sup>(7)</sup> com 3 graus de evidência e 3 recomendações; e 3) a classificação da *Agency for Health Care Policy and Research* dos Estados Unidos<sup>(8)</sup>, com 6 graus de evidência e 4 graus de força de recomendação correlativas.

Se compararmos as classificações referidas, verificamos que todas têm duas características comuns: Uma é a de colocarem em primeiro lugar as meta-análises dos ensaios randomizados e a outra, é a de posicionarem em último lugar a opinião pericial não sistematizada. As diferenças entre elas são devidas à ordenação dos vários tipos intermédios de evidência relativos ao maior ou menor grau de certeza científica das sub-divisões que consideram.

## APLICABILIDADE DA MEDICINA BASEADA NA EVIDÊNCIA À CIRURGIA

A questão da desvalorização da opinião pericial e da

hipervalorização dos estudos randomizados merece ser melhor analisada atendendo a que: por um lado, quer os trabalhos sobre estudos randomizados, quer as meta-análises são muito raras em cirurgia; por outro lado, a desvalorização pericial liga-se com o problema delicado, tanto médico como legal, da definição que se deve dar actualmente ao designado **perito médico** considerado este quer na perspectiva clínica do antigamente tão afamado e actualmente tão criticado possuidor de olho clínico, quer do responsável e respeitável perito médico das conferências médicas e das peritagens médico-legais.

De facto, em cirurgia as fundamentações de actuação terapêutica baseadas em *randomised clinical trials* não ultrapassam provavelmente os 10%. É uma constatação que deve ser melhor explicada, no sentido de esclarecer: 1º) Se este facto é uma inevitabilidade resultante do pouco rigor dos cirurgiões, 2º) se é uma incapacidade de ultrapassarem o gosto de se fixarem directamente na matéria sensível, ou 3º) se existem outras razões. Nós admitimos que existem outras razões, não relacionadas com o agente que medita sobre a realidade, mas são devidas à necessidade de adequação dos métodos de prova e dos nossos juízos à problemática particular e específica da ciência cirúrgica.

O problema da **fundamentação do juízo em cirurgia** oferece-nos basicamente dois comentários: Primeiro, o problema da fundamentação de qualquer tipo de juízo cirúrgico é um caso particular de aderência aos princípios gerais da teoria do conhecimento. E portanto, sempre que passamos da evidência axiomática dos dados dos sentidos, tão cara à execução cirúrgica, para a interpretação da interferência desses dados na explicação de um qualquer processo fisiológico, fisiopatológico, patológico, de diagnóstico, de terapêutica ou prognóstico, nós passamos da descrição de uma realidade que todos vêm para um tipo de pensamento relacionado com o que não é directamente testemunhado, isto é que não é directamente visto, ouvido ou palpado. No esclarecimento deste assunto são de destacar as figuras de Charles Sander Peirce<sup>(9)</sup> e John Dewey<sup>(10)</sup> do realismo e pragmatismo anglo-saxónicos. Estes autores, ao contrário dos pensadores Europeus da teoria do conhecimento, sempre foram muito estritos: Para eles todo o pensamento relativo à percepção, e portanto não directamente testemunhado é sempre uma inferência e portanto, deve obrigatoriamente ser provado para poder ser considerado como verdadeiro ou evidente. A importância desta concepção influenciou todos os campos do entendimento, não só o científico relativo ao mundo físico e biológico; mas também acabou por regular todo o pensamento humanístico, e inclusivamente a lógica da jurisprudência.

Em relação à cirurgia este conceito corresponde a



considerar a cirurgia não como mera **cosa manual**, mas sim como **cosa mental**, para utilizarmos a expressão que os cirurgiões copiaram com muita vaidade e gosto da verve artística e humanística de Leonardo da Vinci, mas se esquecem muitas vezes de aplicar.

## A CIRURGIA COMO **COSA MANUAL**

Um certo complexo de inferioridade relativo às origens artesanais da primitiva cirurgia, o progresso anestésico, e depois a importância crescente da elaboração racional que permite o diagnóstico e a selecção terapêutica correcta, levaram a uma progressiva diminuição da importância da destreza manual na apreciação dos resultados do acto cirúrgico. Em Portugal com o desaparecimento nos anos 60 da então tão criticada prova operatória no cadáver, baseada em exercícios retirados do anacrónico Farabeuf<sup>(1)</sup>, os cirurgiões passaram à situação extrema e radical de não terem necessidade de fazer demonstração directa de capacidade manual nos seus exames de selecção. O jeito cirúrgico passou a não ser oficial e concretamente classificado. Actualmente entre nós a destreza de execução só é valorizável pela via indirecta de uma hermenêutica exercida sobre o número e complexidade dos actos operatórios praticados ou quando há informação ocasional veiculada por algum elemento do júri conhecedor do candidato que se dispõe a influenciar ciciando *off the record* "intriga" de algo sobre o assunto. E apesar de tudo, todo o cirurgião sabe que a perfeita execução, associada à indicação correcta continua a ter uma importância fundamental nos resultados.

Especialmente no início da formação, o designado inato jeito cirúrgico permite com maior facilidade e rapidez ultrapassar e tornar menos demorada a fase do designado "fazer a mão" - termo que na gíria corrente designa aquele período repetitivo do treino de gestos, que permite interiorizar e tornar instintivo e automático todo o processo de execução manual - de modo a deixar o espírito completamente livre para se ocupar da *cosa mental*. O cirurgião só se assume na plenitude da sua mestria, e na segurança calma das suas capacidades de reflexão quando sabe abstrair da emotividade que acompanha a consciência do risco, quando vence sem dar por isso a tensão que dá a necessidade de uma perfeita execução e simultaneamente despreza os acompanhantes de escape da pressão psicológica que distraem do essencial, e se revelam nas desculpas contra a inépcia dos ajudantes, no resmungar de queixas contra instrumentos supostamente desafinados e nas dramatizações enfáticas durante o acto operatório ou depois dele contra as dificuldades dos desvios anatómicos ou das anomalias da própria patologia.

A maturidade cirúrgica atinge-se quando se alcança imunidade emotiva, e quando não é o acto de executar, em si, que focaliza mas sim aquilo que se deve fazer. Para isso é preciso treino, autodisciplina e sentido do essencial.

A exigência de perfeição técnica na cirurgia, adequa-se também ao axioma de evidência de verdade de São Tomás de Aquino, que considera o bom, o belo e o bem, como partes de um mesmo conjunto ideal, homogéneo e sindromático. Infelizmente, este conceito permanece como um juízo intimista, ligado à consciência técnica, estética e ética do cirurgião, que não pode ser objectivável de modo a que todos o possam claramente ver, por duas razões principais: Primeiro, porque aquilo que se pretendeu fazer com irrepreensível perfeição nunca pode ser directamente exposto e contemplado pelo doente e pelos outros, atendendo a que a sutura final do encerramento cutâneo, tudo oculta por debaixo da cicatriz. Depois, embora na arte cirúrgica o valor do trabalho de quem executa seja fundamental e único, a transposição deste dado para a linguagem estatística da ciência é quase sempre impossível. Em estatística, o valor do significado do calculado está ligado ao volume substancial da amostra. Portanto, para cumprir o inferno da ordem dos números é necessário aumentar a grandeza da amostra, o que obriga a ter de adicionar experiências por vezes muito diversificadas e por ventura não comparáveis. A passagem de uma experiência pessoal homogénea, para a actividade heterogénea conjunta de um Serviço ou de uma unidade hospitalar, ou ainda para o extremo de um estudo interinstitucional de modo a cumprir as exigências quantitativas dos estudos randomizados tem o inconveniente de introduzir factores de variação e erro que levam à crítica e cepticismo, que ultrapassam por vezes, o gosto de apreciar os muito louváveis mas escassos estudos randomizados duplamente ocultos em cirurgia.

Mesmo na actualidade, são os **princípios operatórios de facto básicos e muito simples que baseiam toda a cirurgia abdominal de recomposição da continuidade do tubo digestivo**. Eles dizem-nos que todas as anastomoses cirúrgicas devem ser bem coaptadas, devem ser executadas sem tensão e com um mínimo de interferência sobre a vascularização e sobre a enervação dos bordos. Estas noções são o corolário de um conjunto de conhecimentos com várias origens e que se inter-justificam. Resultam de factos colhidos na experimentação animal, de dados da fisiologia básica e também de elementos de natureza clínica relacionados com complicações cirúrgicas imediatas, com o funcionamento e a recuperação da motilidade intestinal e com a capacidade de cicatrização das feridas do intestino. Como se sabe, na designada medicina da evidência, as fundamentações com base em conceitos de natureza fisiológica ou em estudos experi-

mentais têm reduzido grau de validade clínico-científica. Mas são estes princípios elementares que nós cirurgiões não discutimos, que na realidade continuam, de facto, a condicionar todos os resultados do que se faz em cirurgia abdominal. Os livros de cirurgia moderna admitem-nos como um pressuposto, mas já não se lhes referem pormenorizadamente como se fazia há cinquenta anos. Para avaliar do seu valor, os jovens cirurgiões têm que recorrer por exemplo à histórica mas magnífica *Experimental Surgery* de Markowitz, Archibald e Downie, com sucessivas reedições de Outubro de 1937 até 1964<sup>(12)</sup>.

### **EVIDÊNCIA CIENTÍFICA CIRÚRGICA E *COSA MENTAL***

A cirurgia como conceito, passou no último século por três períodos evolutivos bem individualizados. Os dois primeiros foram reconhecidos pelos cirurgiões da geração que nos precedeu. O primeiro longo período correspondeu ao do predomínio da técnica de base anatómica. O cirurgião intervinha para extirpar lesões e em seguida reparava ou restabelecia a continuidade da melhor maneira possível. O segundo que permitiu os grandes desenvolvimentos recentes e a criação de novas especialidades, associou à necessidade de reconstituição da forma a reparação funcional. Esta fase caracterizou-se por uma grande diversidade de soluções muitas vezes de concepção muito imaginativa tendo em conta os conhecimentos fisiopatológicos existentes (frequentemente hipotéticos), e em relação aos quais o cirurgião tentava coleccionar a maior experiência possível. Todavia, na maior parte dos casos, fazia-o partindo de uma base exclusivamente dedutiva, a partir de juízos hipotéticos, sem critério ou método de avaliação dos resultados finais que fundamentassem correctamente uma escolha ou uma apreciação indutiva da totalidade.

A Cirurgia Baseada na Evidência Científica, tal como a Medicina da Evidência pretende assumir a resolução deste tipo de problemas numa maneira estruturada.

De um modo geral, esta metodologia preza com justificada razão, os processos de apreciação clínica global dos resultados de um modo equivalente ao dos estudos de funcionamento dos sistemas dinâmicos, analisados a partir dos seus produtos finais de trabalho ou de saída. Esta posição, responde à crítica pertinente que se faz ao método científico clássico, de ser incorrectamente analítico e reducionista, ignorando que quanto mais complexos são os sistemas de organização biológica ou humana, mais o todo não é a soma das partes. Estas potenciam-se quando se juntam organizadamente no todo<sup>(13)</sup>. De acordo com este conceito, não é portanto, perfeitamente correcto reduzir a compreensão do conjunto às análises fisiológicas

e fisiopatológicas das partes, para daí inferir conclusões sobre a compreensão da totalidade. Pelo contrário, na perspectiva da Medicina da Evidência, são de privilegiar os estudos estatísticos clínicos, mesmo considerando o pouco rigor eventual dos dados qualitativos da anamnese ou até do exame físico (quando a eles se tem de recorrer) e apesar de haver necessidade de se aumentar o tamanho da amostra e consequentemente o tempo dos estudos.

Mas para além do volume da amostragem que dificulta a realização dos estudos randomizados em cirurgia, o maior impedimento que geralmente encontramos nesta área é de natureza ética, e resulta do facto de não ser legítimo introduzir no processo de comparação o elemento placebo neutro (como se faz nos estudos farmacológicos), para melhor evidenciar o significado estatístico da diferença. Daí o ter de se optar frequentemente por estudos retrospectivos comparativos considerando duas épocas diferidas no tempo, como preconizam os autores japoneses em cirurgia oncológica, ou o recurso à comparação entre duas técnicas cirúrgicas diferentes, uniformizando o tempo do estudo e a selecção dos doentes escolhidos de uma mesma amostra. O inconveniente desta técnica de comparação é que ela, por um lado obriga a amplificar o volume da amostragem e por outro lado, só permite evidência estatística quando a originalidade da nova solução produz um salto de aperfeiçoamento significativo, o que é muito raro na ciência e na medicina, em geral, e excepcional na cirurgia. Aqui predominam os períodos dilatados, de aperfeiçoamento lento e progressivo. No dizer de Khun<sup>(14)</sup>, estes últimos, decorrem em fases de aceitação da cultura científica vigente (fase de ciência normal), e predominam sobre os períodos extraordinários de contestação crítica que precedem os novos paradigmas. Para ultrapassar este inconveniente podemos seguir duas vias: Uma, é a da redução do macroscópico geral a equivalentes funcionais correlacionáveis, que podem ser mais facilmente quantificáveis e permitem tirar conclusões em amostragens menos extensas, mas não respondem às críticas anteriores de Norbert Elias<sup>(13)</sup>. Outra, segue a via da utilização de modelos de correlação estatística mais potentes e fiáveis, como poderão ser os que se baseiam, por exemplo, nos circuitos neuronais, como recentemente foi tentado entre nós por Lopes Henriques, numa análise de prognóstico cirúrgico partindo de uma base retrospectiva<sup>(15)</sup>.

**Em conclusão**, a aplicação do modelo de estudo preconizado pela Medicina da Evidência Científica à análise dos resultados da cirurgia é um processo que permite rever de uma perspectiva exigente e rigorosa os problemas clínicos da escolha e da selecção das técnicas cirúrgicas e é um modo de aperfeiçoar a metodologia de fundamentação das hipóteses explicativas. A redução dos

métodos de prova exclusivamente a modelos clínicos de comprovação estatística muito exigentes, levanta em cirurgia algumas dificuldades, como é evidenciado pelo reduzido número de trabalhos que aplicam o *gold standard* constituído pelos estudos randomizados duplamente ocultados. Por outro lado, e desta perspectiva, fica minorizada a importância única da experiência cirúrgica individual, e também o valor dos pormenores da técnica que são a base da arte operatória. Se quisermos integrar na Cirurgia os conceitos essenciais da Medicina da Evidência, teremos por um lado, de lhes associar os relativos à sua própria especificidade de actuação e simultaneamente escolher dos métodos científicos de prova possíveis, aqueles que melhor permitem fundamentação de evidência para cada problema. No fundo, teremos que integrar na compreensão conceptual final do processo evolutivo cirúrgico os mesmos elementos contidos no aforismo relativo à evolução biológica e humana: a evolução filogenética (que aqui nos conduz à necessidade de Evidência Científica), repete a evolução ontogenética.

## O PROBLEMA DOS PERITOS MÉDICOS

O problema da experiência cirúrgica não fundamentada levantada pela Medicina Baseada na Evidência é uma questão que em medicina é tão velha como Hipócrates, e encontra-se sintetizada no seu célebre aforismo: *A vida é curta, a arte é longa, a ocasião fugidia, a experiência incerta, a decisão difícil.*

A autoridade baseada na experiência sempre foi um recurso, apesar de todas as críticas e incertezas que a envolvem. E na verdade, como a Medicina da Evidência defende, ela só por si não pode servir para definir um perito médico.

Todavia, há que esclarecer o modo como cada um sustenta as suas afirmações e argumentos. Se o faz baseando-se nos critérios estritos que formatam a racionalidade geral baseada no método clínico e científico, ou inclusivamente quando se fundamentam nos critérios estatísticos preconizados pela Medicina Baseada na Evidência Científica – então, não há motivo para que não se lhes dê credibilidade e valor. Pelo contrário, se os seus juízos são sustentados por uma experiência não sistematizada, não racionalmente científica, e são antes um produto opinativo que resulta do acumular não globalmente meditado do caso a caso, que passivamente surge no imprevisto do dia a dia e se esconde atrás de uma aparência de prestígio de um qualquer título ou cargo – então estas afirmações pseudopericiais são de facto a prova evidente de que o juízo que formulam não está provado e são a demonstração de que não se deve

recomendar este tipo de avaliação. Entre nós este género de “peritos” são fáceis de desmascarar, porque se reconhecem por características muito peculiares: Em primeiro lugar, recusam-se a mostrar o *Curriculum Vitae* que acumularam sobre as matérias que opinam. Depois, ocultam-se atrás de lugares ou cargos que obtiveram não por mérito, mas por convite que autosustenta interesses de *lobbis*, de grupo ou de compadrio. Finalmente, têm um comportamento de fuga às responsabilidades que é característico: mostram-se sempre muito ofendidos em nome da honra e em defesa do prestígio dos cargos ou lugares que indevidamente ocupam quando inquiridos para fundamentarem os seus juízos.

Entre nós o problema dos “peritos” médicos é delicado. Na falta de regras para os definir, a sua nomeação está ligada em círculo vicioso, à autoridade e prestígio remanescente das Instituições a que se recorre: em regra à Ordem dos Médicos e aos seus Colégios da Especialidade e em menor número às Sociedades Científicas. Mas qualquer delas, por força dos critérios pseudodemocráticos recentes de eleição que adoptaram, têm os seus lugares de direcção – onde se vão buscar os peritos – ocupados por pessoas que prezam mais o espírito de clube ou de partido e a obediência às técnicas vigentes para ganhar eleições, ocupar e sustentar lugares, do que ao próprio mérito ou competência profissional.

Na falta de substitutos aceitáveis, a figura do verdadeiro perito médico, tem de ser no entanto reabilitada, de modo a que este possa continuar a intervir com competência na resolução daqueles problemas e no desempenho daquelas funções – de onde de facto ainda não foram desalojados – caso das conferências médicas e o das peritagens médico-legais. O recurso universal aos *sites* especializados, mas sem critérios de controlo, fornecidos pela *Internet*, não são ainda substitutos que possam ser oferecidos sem restrição a magistrados e doentes. Também aqui valem os princípios da prova da Medicina da Evidência, pese embora os esforços efectuados nesta área por grupos especializados de avaliação, como os da Cochrane Library<sup>(16)</sup>, o da Best Evidence<sup>(17)</sup> e o UptoDate<sup>(18)</sup> que em conjunto mantêm uma discussão interpessoal de filtro das *nuances* de opinião de modo a conseguir mais correcta universalidade dos juízos apreciativos.

Finalmente, o problema da ridicularização do **perito de excepcional olho clínico**. De facto, de uma perspectiva estritamente racional e objectiva não é avisado sustentar juízos com base na mera experiência não sistematizada ou não sustentada pela apreciação rigorosa do conjunto dos dados que permitam correcta generalização. A importância que teve o perito baseado neste tipo de saber, correspondeu a uma fase evolutiva do pensamento humano, anterior ao conhecimento estatístico moderno,

que por sua vez também é um processo de aperfeiçoamento evolutivo que não atingiu os seus limites. Podemos dizer, para resumir, que em ambas as fases se pretenderam atingir explicações universais. Mas com uma diferença: Na fase da medicina como arte individualista, este *desideratum* era conseguido recorrendo ao caso paradigmático e a uma grande dose de sabedoria, de perspicácia para o essencial e muita arte. Neste domínio, é do saber geral, que as obras primas que as definem na capacidade de união do particular ao geral são raras e excepcionais. Na fase da medicina científica o salto indutivo é menos amplo, é mais apoiado na realidade e portanto, menos arriscado porque é sujeito a menos erros. Aqui, em vez do caso isolado, pensamos em conjuntos homogêneos e representativos e em vez da arte do mestre utilizamos a sabedoria estatística.

Esta visão evolutiva, admitimos que poderá permitir continuar a dar ao clínico, émulo de Sherlock Homes, o valor que sempre teve na formulação das hipóteses de trabalho na fase inicial da resolução dos problemas. Nesta circunstância, continuará a ser sempre avisado recorrer à sabedoria dos mais dotados e à argúcia dos que são atraídos pelo essencial, dando-lhes a preferência no jogo de escolha das hipóteses, que mais naturalmente terão que ser submetidas a posterior comprovação. Se seguirmos este caminho como nos recomenda Heidegger<sup>(19)</sup> é muito provável que não nos arrisquemos a cometer tantos erros e certamente não iremos perder tanto tempo por termos seguido caminhos incorrectos. Com bons conselhos, como se diria na Grécia clássica, será mais fácil conseguir a excelência na acção (atingir o arete).

## A CIRURGIA COMO ARTE E CIÊNCIA

*...the Periclean-Florentine model I have in mind – was it ever, in fact, realized?*  
George Steiner – in Errata<sup>(20)</sup>

Por último, a cirurgia no seu âmbito mais geral, apesar do desvio que tem tido no sentido de uma cada vez maior influência científica continua a ser, por força da sua base de actuação, a resultante de um equilíbrio entre a arte de bem compreender e decidir e a arte de bem executar. Entre estes dois factores de natureza pessoal, continua a existir uma mesma tensão de harmonia de carácter dialéctico (tal como foi definido há dois mil e quinhentos anos), entre o *logos* (o porquê e o como se pensa e se fala) e o *ergon* (o porquê e o como se é e se actua).

Contudo, este aspecto da boa actuação clássica, que na cirurgia constituiu o equivalente da equilibrada sabedoria de vida de Sócrates, não parou de se desequi-

librar em favor do *logos* a partir do século XV com Bacon, Descartes, Hobbes e Locke. Nos séculos seguintes, a tendência geral para uma estrita objectividade do conhecimento expresso no *slogan* enunciado em XVII de “factos e não palavras”, manteve-se inalterada. O mesmo tem acontecido no século XX, apesar dos abalos antiliberais, da perda de convicção no progresso baseado na ciência, e da substituição do conceito de lei científica como verdade absoluta, pelo da certeza relativa, evolutiva e transitória<sup>(21)</sup>. A ênfase na fundamentação objectiva do conhecimento, agora reabilitada nos seus aspectos quantitativos e estatísticos pela Medicina Baseada na Evidência Científica, tem sido de facto o grande motor do desenvolvimento médico em sintonia com o impulso dado a toda a civilização.

A cirurgia, com a sua forte sustentação no *ergon*, teve de se adaptar à nova tendência, de modo a beneficiar das suas úteis consequências. Estas foram profundas e produziram e estão a produzir, uma perda progressiva do carácter individualista e artesanal da profissão. A cirurgia passou a ser cada vez mais uma especialidade iminente-mente científica e hospitalar. A importância dos números, na fundamentação científica dos resultados, juntou-se a outros factores derivados de um maior condicionamento tecnológico e levou a uma cada vez maior necessidade de estruturação e de organização da actividade médica em grupos de trabalho, à multidisciplinaridade, a uma maior disciplina e hierarquização na inter-relação e na actuação, ao fenómeno das departamentações, e ao da criação de valências, de especializações e subespecializações dentro da profissão, dominada sempre pela ideia do conjunto em que se integra.

Todavia, se na aparência geral, o *ergon* individualista se atenuou, na essência a sua influência implícita ou explícita mantém-se, com variações dependentes da circunstância e da fase evolutiva de cada um. No início da carreira, a tão importante confiança que se deposita em quem começa, para este poder exercer, depende naturalmente menos de apreciações estatísticas e objectivas de resultados, que ainda não foram obtidos, e mais da previsão indutiva sobre as capacidades cirúrgicas, efectuadas a partir de suposições subjectivas de rendimento (em que, entre outros, tem importância o brilho e vigor intelectual, as motivações, a empatia, a capacidade de trabalho e o inato jeito cirúrgico). Com o avançar da idade a importância do *ergon* individualista tende a acantonar-se aos casos de patologia rara e excepcional e a algumas situações urgentes, onde de facto todo o poder da arte de decidir e actuar se centra na capacidade individual do cirurgião. Mas nem sempre assim acontece. Em países com a dimensão e a desorganização do nosso, que vive presentemente o confuso mundo da mistura promíscua entre o privado e o

estatal, onde predominam os interesses individuais em desfavor dos do conjunto na procura do universal, são escassas as tentativas de resolução de problemas que permitam avanços gerais, com base em estudos de máxima evidência estatística. A tendência para o isolamento que favorece a espontaneidade afectiva das decisões (que deviam ser meditadas), entre nós, ultrapassam nos seus desvios, o que seria desejável e são fonte de grandes tensões, especialmente notadas, no processo de competição no trabalho (que não analisámos pormenorizadamente), mas que interessa evidenciar, porque elas tendem a ser contrariadas pela teoria da Evidência e por aquilo que pensamos irá ser a evolução inexorável da cirurgia no seu evolutivo desequilíbrio do *ergon* em favor do *logos*.

## BIBLIOGRAFIA

1. Guyatt G, Haynes B, Jaeschke, R et al. The Philosophy of Evidence-based Medicine. In: Users' Guides to the Medical Literature. Essentials of Evidence-based Clinical Practice. Ama Press, USA, 2002.
2. Lakatos I. Philosophical Papers I (Cap 1 a 3) Press Sind. of the University of Cambridge, 1978. Publicado em Português com o título de Falsificação e Metodologia dos Programas de Investigação Científica. Ed 70, Lisboa, 1999.
3. Feyerabend P. Against the method. New Left Book, 1975 Ed. Portuguesa da Ed. Relógio d'Água, Lisboa, 1993.
4. Feyerabend P. Farewell to Reason. Ed, Verso, London, New York, 1987.
5. Vaz Carneiro A. A Cardiologia Baseada na Evidência Científica: Princípios e Prática. Rev. Port. Cardiol. 2000; 19 (9): 911-19.
6. Sackett DL. Evidence-based Medicine. New York: Harcourt Publishers Limited, 2001.
7. Singh JJ, Hamel CT, Wexner SD. Evidence-based Surgery: Pre and postoperative care. In: W.B. Saunders, ed. Current Challenges in Colorectal Surgery. London, 2000: 1-23.
8. Agency for Health Care Policy and Research. In: Sackett D.L., 2001
9. Peirce CS. In: Philosophical Writings of Peirce. Cap 13, The Probability of Induction e Cap 14, The General Theory of Probable Inference. Dover Public, Inc, New York, 1940.
10. Dewey J. How we Think, Dover Public. Inc. Mineola, New York, 1977.
11. Celestino da Costa J. Porquê o Farabeuf ? J. Do Médico, 1962; 49: 793-802.
12. Markowitz J, Archibald J, e Downie HD. Experimental Surgery. Including Surgical Physiology. The Williams and Wilkins Company, 5ª Ed, 1964.
13. Elias N. Involvement and Detachment. Oxford, Basil Blackwell, 1987.
14. Kuhn TS. The structure of Scientific Revolutions. University Chicago Press, 1970.
15. Henriques JML. Prognóstico em Cirurgia Abdominal – Avaliação com redes neuronais. Tese de Doutoramento, Univ. Nova de Lisboa, Fac Ciênc. Médicas, 1998.
16. Cochrane Library. BMJ Books, PO Box 295, London, WCH 9TE, UK; email:
17. Best Evidence. BMJ Publishing Group, PO Box 299, London WCH, 9TD, UK.
18. UptoDate: [www. Uptodateinc.com/html](http://www.Uptodateinc.com/html)
19. Heidegger M. What is called thinking ? Harper & Row, Publ., Inc., 1968.
20. Steiner G. Errata. Yale University Press, 1997.
21. Gadamer HG. Reason in the Age of Science. MIT Press. Cambridge, Massachusetts, London, 1998.

## Grau de Dependência em Doentes que sofreram AVC\*

ZIDA AZEREDO<sup>1</sup>, EDUARDA MATOS<sup>2</sup>

### RESUMO

A doença cerebrovascular é uma entidade patológica com clínica única, podendo apresentar-se segundo quadros clínicos distintos.

Portugal apesar de ser um país com alta taxa de mortalidade por AVC carece de estudos de morbilidade nesta patologia. Tendo por objectivo estudar consequências sobre a actividade de vida diária dos doentes que sofreram um AVC, foram aplicadas as escalas de Katz, Barthel e Lawton a estes doentes, inscritos numa lista de utentes dum Médico de Família. Concluiu-se que as principais incapacidades foram incontinência urinária e a de tomarem banho sozinhos. A maior parte dos doentes permanece autónomo, mas um grupo necessita de ajuda em várias actividades.

### ABSTRACT

The Stroke is an important disease in Portugal with a high mortality rate . The need of morbidity studies is a fact. The aim of this research is to study the consequences on the patients daily activities who suffered a stroke. The Author studied the patients of her list who suffered a stroke. The Katz, Barthel and Lawton scale were used. The majority of the patients remain independent. The main consequences are incontinence and difficulties to bath. Some of them also needs help for shopping and using public transports.

RFML 2003; Série III; 8 (4): 199-204

### INTRODUÇÃO

A doença cerebro-vascular não é uma entidade patológica ou clínica única, podendo apresentar-se segundo quadros clínicos distintos.

É uma ameaça à qualidade de vida na velhice não só pela sua elevada incidência e mortalidade, mas também pela alta morbilidade que causa, implantando-se frequentemente em pessoas já com problemas físicos e/ou mentais.

Segundo Pardo (1990) cerca de 10% dos indivíduos que sofreram um AVC ficam totalmente incapazes; somente em 30% é recuperada a função neurológica anterior, embora este grupo apresente um risco de recidiva de 20% por ano.

O risco de AVC aumenta com a idade (embora não seja exclusivo do idoso) e é a causa mais frequente de incapacidade crónica (Sá e al., 1991).

É também responsável por um elevado número de internamentos e por alterações de papéis na família, bem como por um desgaste económico e psicológico em todo o agregado familiar.

Em Portugal, estudos realizados na comunidade, sobre AVCs assumem uma importância crescente, não só por ser um país com uma alta taxa de mortalidade e morbili-

\* Trabalho realizado sob o patrocínio da Comissão de Fomentos da Investigação em Cuidados de Saúde.

<sup>1</sup> Assistente Graduada de Clínica Geral no Porto, Professora Auxiliar do ICBAS.

<sup>2</sup> Técnica investigadora no ICBAS.

Recebido e aceite para publicação: 7 de Maio de 2003.

dade por AVCs, mas também porque a população está a envelhecer enquanto a família sofre alterações estruturais significativas que obrigam a um aumento da responsabilidade pública nos cuidados ao idoso dependente.

Ao estudar o grau de funcionalidade dos doentes que sofreram um AVC inscritos numa lista de utentes de um Médico de Família cremos estar a dar o nosso contributo a um estudo de base populacional sobre AVCs.

## OBJECTIVO

Estudar algumas consequências sobre a actividade de vida diária dos doentes que sofreram um AVC

## MATERIAL E MÉTODOS

Afim de estudar os doentes com AVC numa lista de utentes de uma Médica de Família foram identificados os utentes que nos últimos 20 anos sofreram o seu 1º AVC (n= 30)

Após a exclusão deste estudo de quatro doentes que morreram em consequência do AVC, constituiu-se uma amostra de 26 utentes (1,9% do total de utentes) da lista e 86,7% dos doentes que sofreram AVC.

Aos 26 doentes foram aplicadas as escalas de Katz, Barthel e Lawton.

### Índice de Katz

O Índice de Katz ou Índice de Actividades de Vida Diária (ADL) desenvolveu-se para medir o funcionamento físico de doentes com doença crónica. Pode indicar a gravidade da doença e avaliar a eficácia de um tratamento. A escala apresenta três gradientes, cujos extremos são: totalmente independente e dependente. Actividades como o tomar banho, vestir-se, ser continente, alimentar-se e levantar-se da cama ou de uma cadeira estão nela contidas.

É uma escala muito utilizada em rastreios de saúde em Clínica Geral.

### Índice de Barthel

O Índice de Barthel mede a independência funcional e a morbilidade em doentes com patologia crónica, indicando se estes necessitam de cuidados ou não.

Pode ser preenchido através da observação directa, de registos clínicos ou ainda ser autoministrado.

Pretende avaliar se o doente é capaz de desempenhar determinadas tarefas independentemente.

A escala pode ser constituída por 10 ou 15 itens.

Numa escala de 10 itens o seu total pode variar de 0 a 100, sendo que um total de 0-20 indica dependência total; 21-60 grave dependência; 61-90 moderada dependência; 91-99 muito leve dependência e 100 independência.

Enquanto o índice de Katz é expresso em letras, o de Barthel já quantifica.

No presente estudo utilizou-se a escala com 10 itens.

### Escala de Lawton

Lawton e Brody desenvolveram uma escala que pretendia medir a incapacidade e servir para planear e avaliar intervenções em idosos.

Esta escala de avaliação permite ao Profissional de Saúde estabelecer o quão um indivíduo é independente no exercício de determinadas funções ou se, pelo contrário necessita de ajuda. Fornece simultaneamente alguma indicação sobre o tipo de ajuda necessária.

A Escala (de 0 a 16) apresenta gradientes cujos extremos são total independência e total dependência.

Na interpretação global, no presente estudo, a escala foi convertida em três grupos na mesma proporção em que apresenta cada item. Assim de 0-5 significa dependência grave ou total; de 6-11 moderada dependência; de 12-16 ligeira dependência ou independente.

Os dados recolhidos através destas escalas foram completados com informações adicionais provenientes dos registos clínicos e através de uma entrevista informal com o utente e/ou sua família

Foram aplicados testes estatísticos não paramétricos (atendendo à dimensão da amostra) bilaterais considerando valores de  $P < 0,05$  estatisticamente significativos.

Os resultados foram tratados no programa SPSS 10.0

## ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os 26 utentes têm idades compreendidas entre 49 e 92 anos com uma média de idades 71,7 anos e um desvio padrão de 12,2 anos.

A idade em que ocorreu o primeiro AVC variou entre 49 e 92 anos, sendo a média de idades de 69 anos. Não houve predomínio de sexo (50% do sexo masculino e 50% do sexo feminino).

Nove doentes (34,6%) sofreram o seu primeiro AVC há menos de um ano; 23,1% (n=6) há 2- 3 anos; 19,2% (n=5) há pelo menos quatro anos mas há menos de dez anos. Em 6 (23,1%) doentes não foi possível precisar a data do seu primeiro AVC.

Seis doentes (23,1%) voltaram a sofrer novo AVC.

Dos doentes estudados 46,2% vivem sós ou com outro(s) idoso(s), sendo que 23,1% vivem apenas com o

conjugue idoso ou com outro idoso familiar (não conjugue), 7,7% com um amigo também idoso e, 15,4% vivem sós. Em 23,1% dos casos vivem com outra geração e 19,2% com mais do que uma geração; os restantes (11,5%) vivem apenas com conjugue não idoso.

A idade dos doentes que vivem sós variou entre os 60 anos e os 80 anos. Algumas das sequelas verificadas entre os doentes que vivem sós são disartria, diplopia, tremores e parestesias do membro superior direito.

Entre os doentes que vivem apenas com conjugue também idoso as idades variaram entre os 65 e os 79 anos e as principais sequelas do AVC foram disartria, diplopia e hemiparestesias dos membros.

### Índice de Katz

Entre os 26 doentes estudados 23,1% não apresentam perda de funções; 42,3% têm perda de uma função e 11,5% são totalmente dependentes de uma terceira pessoa em 4

ou mais funções, nas quais estão incluídas necessidades básicas (Quadro I).

Para a maior parte dos utentes a continência é o principal problema, seguido da dificuldade em tomar banho sozinho sendo também estes os itens em que há uma maior percentagem de pessoas com grande perda de função (Quadro II).

Mas se em alguns casos este facto é atribuível a sequelas do AVC, noutros deve-se a outras patologias (também incapacitantes) ou à avançada idade. Assim dos doze idosos com 75 ou mais anos, 50% apresenta dependência para mais do que duas funções (Quadro III).

Entre os doentes que necessitam de ajuda total no banho, apenas um vive com outro idoso familiar (uma irmã); todos os restantes nestas condições co-habitam com outras gerações. Dos que apenas necessitam de ajuda parcial no banho (11,5%) esta é prestada pela pessoa que com eles co-habita (em 7,7% um conjugue idoso e em 3,9% um familiar de outra geração).

**QUADRO I.** Escala de Katz

	n	%
Grau A (independente nas 6 funções)	6	23,1
Grau B (independente em todas excepto uma das 6 funções)	11	42,3
Grau C (dependente no banho e em outra função)	1	3,8
Grau D (dependente no banho, vestir e em outra função)	1	3,8
Grau E (dependente no banho, vestir, higiene e em outra função)	2	7,7
Grau F (dependente no banho, vestir, higiene, transferência e em outra função)	1	3,8
Grau G (dependente em todas as 6 funções)	4	15,4

**QUADRO II.** Distribuição da percentagem de indivíduos segundo o apoio prestado por outros

Item	Ajudas várias	Ajuda em parte	Sem ajuda
K1 (tomar banho)	30,8	11,5	57,7
K2 (vestir-se)	19,2	11,5	69,2
K3 (ir WC)	7,7	15,4	76,9
K4 (transferência)	7,7	23,1	69,2
K5 (continência)	23,1	38,5	38,5
K6 (alimentação)	11,5	3,8	84,6

**QUADRO III.** Relação entre a escala de Katz e grupos etários

Idade	interpretação		
	A	A+B	C+D+E+F+G
<=64	3	1	2
65-74	2	6	-
75-84	1	4	1
>=85	-	1	5

$\chi^2 = 15,889$   $p = 0,014$  e teste de tendência linear  $\chi^2 = 18,059$   $p = 0,006$ .



Quando comparados os sexos verifica-se que homens e mulheres têm incapacidades semelhantes excepto no que se refere à incontinência, em que as mulheres são em maior percentagem (38,5% vs 7,7%) (Quadro IV).

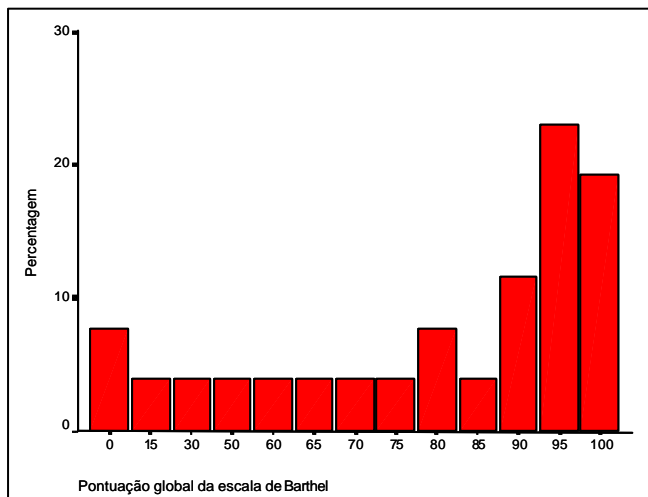
**QUADRO IV.** Relação entre o sexo e os diferentes itens da escala de Katz

Item	X <sup>2</sup>	P (significância)
K1	3,567	0,17
K2	4,800	0,09
K3	3,800	0,15
K4	2,22	0,33
K5	10,667	0,005
K6	4,727	0,09

**Índice de Barthel**

No estudo efectuado 19,2% dos utentes são independentes; 57,7% apresenta uma dependência ligeira a moderada; 11,6% apresentam uma dependência grave e 11,5% estão totalmente dependentes.

A pontuação global apresentou um valor mínimo de 0 (totalmente dependente) e um valor máximo de 100 (independente), sendo a mediana observada em 90 ((moderada dependência) (Gráfico I).



**Gráfico 1.** Escala de Barthel

Tal como para o Índice de Katz, no índice de Barthel é nos itens alimentação e continência fecal que há menor número de pacientes com perda de função.

O maior número com perda de funcionalidade verifica-se no *tomar banho*. Numa percentagem elevada de utentes (42,3%) acontecem “*acidentes ocasionais*” com

a *micção*. Também 30,8% dos doentes necessitam de alguma vigilância e/ou aconselhamento quando sobem ou descem escadas (Quadro V).

Nesta escala o valor total da mesma ( $x = 75$   $s = 31,1$ ) não difere entre mulheres e homens (sexo feminino:  $x = 67,3$   $s = 38,5$  Vs sexo masculino:  $x = 82,7$   $s = 20,1$ ) (teste de Mann-Whitney  $p = 0,34$ ).

**QUADRO V.** Itens da escala de Barthel e respectiva pontuação atribuída

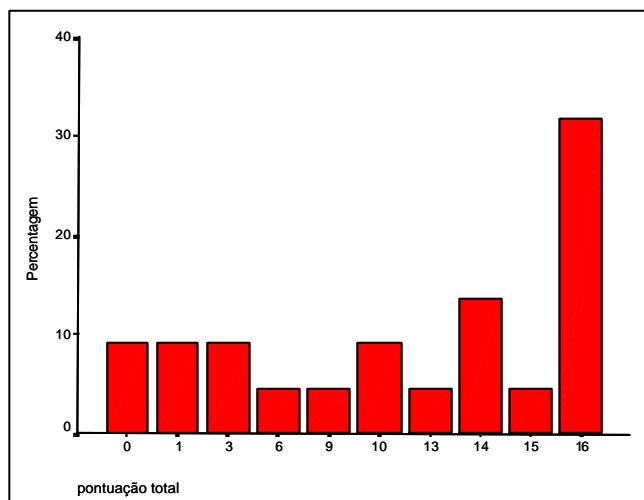
item	PONTUAÇÃO			
	0	5	10	15
B1	2	3	21	----
B2	10	15	1?	----
B3	4	7	15	----
B4	5	21	----	----
B5	3	0	23	----
B6	5	11	10	----
B7	3	4	19	----
B8	2	4	5	15
B9	3	3	7	13
B10	4	8	14	----

**Escala de Lawton (IADL)**

No estudo efectuado 73,1% dos utentes continua autónomo; 11,5% têm perda total de autonomia.

Como se pode ver pelo gráfico 2 a pontuação mais observada é 16 (total autonomia) e a mediana é de 13,5 pontos o que significa que os doentes que tiveram o AVC têm uma elevada autonomia (Gráfico II).

As funções em que há maior número de utentes com



**Gráfico 2.** Escala de Lawton

QUADRO VI Escala de Lawton

ITEM	PONTUAÇÃO		
	Sem ou grave perda de autonomia N (%) 0	Necessita de alguma ajuda N (%) 1	Autónomo ou com ligeira perda de autonomia N (%) 2
L1 capacidade p/ utilizar o telefone	3 (12,0)	3 (12,0)	19 (76%)
L2 capacidade p/ fazer compras	6 (23,1)	10 (38,5)	10 (38,5)
L3 capacidade p/ preparar comida	9 (36,0)	2 (8,0)	14 (56,0)
L4 capacidade p/ cuidar da casa	7 (28,0)	7 (28,0)	11 (44,0)
L5 capacidade p/ lavar a roupa	9 (39,1)	6 (26,1)	8 (34,8)
L6 capacidade p/ usar meios de transporte	6 (23,1)	9 (34,6)	11 (42,3)
L7 responsabilidade na medicação	5 (19,2)	6 (23,1)	15 (57,7)
L8 capacidade p/ tratar os assuntos económicos	8 (30,8)	3 (11,5)	15 (57,7)

total autonomia são a capacidade para usar o telefone, a responsabilidade pela medicação e a capacidade para tomar conta dos seus assuntos económicos e preparar a comida.

Com efeito é ao nível das capacidades físicas que se verifica a maior parte das sequelas. Muito poucos doentes apresentam alterações cognitivas.

Entre os que apresentam maior perda de autonomia esta verifica-se sobretudo nos itens *preparação da comida, lavagem de roupa e gestão dos seus assuntos económicos* (Quadro VI). A dependência nestes itens é devida a sequelas de AVC, excepto num caso de cegueira por glaucoma.

Já entre aqueles que necessitam de alguma ajuda (mas não estão totalmente dependentes) são os itens *ir às compras, usar meios de transporte e cuidar da casa* que apresentam maior percentagem de doentes (Quadro VI).

## CONCLUSÕES

Para uma melhor percepção da dependência do doente que sofreu um AVC utilizaram-se as escalas de Katz, Barthel e Lawton. Por dificuldades operacionais não foi utilizado o MMS (Mini Mental State exam).

Enquanto a escala de Katz nos dá valores qualitativos a de Barthel já quantifica o grau de dependência.

A escala de Lawton fornece-nos indicações sobre a autonomia do doente com AVC. No entanto quando este é do sexo masculino e idoso, há alguma dificuldade nas suas respostas por questões culturais.

Do estudo efectuado pode-se concluir que grande parte dos doentes que sofreram um AVC ficam com sequelas, embora em muitos dos casos não sejam impeditivas de

serem independentes, porém demorem mais tempo a executar tarefas.

No entanto da entrevista informal ressalta o medo/aprensão de que o AVC se venha a repetir. Com efeito 23,1% dos doentes voltaram a sofrer novo AVC.

As incapacidades verificadas são sobretudo a incontinência urinária com perdas ocasionais de urina (principalmente em mulheres) e a dificuldade em tomarem banho sozinhos.

Os doentes que vivem sós e não têm alguém para os ajudar a tomar banho preferem não utilizar a banheira (muitas vezes inadequada à sua mobilidade), com medo de sofrerem uma queda.

É também o receio, agravado por sequelas como diplopia e hemiparestesias que levam alguns doentes a não serem autónomos para saírem e utilizarem meios de transporte públicos.

A ajuda para estes doentes com AVC é prestada sobretudo pelo conjugue que em muitos dos casos é também idoso.

Os doentes com menor autonomia recebem ajuda não só do conjugue mas também de outras gerações e/ou associações de voluntários.

Quando os doentes perdem a sua autonomia são muitas vezes levados para casa dos filhos para que estes possam cuidar deles.

## BIBLIOGRAFIA

- Amado J. Os acidentes vasculares cerebrais: pensar em Portugal Post Graduate Medicine 2001; 15; 5; 66
- Flemming KD, Brown Jr RD. Enfarte cerebral e acidente

- isquémico transitório: avaliação eficiente do AVC Post Graduate Medicine 2001; 15; 5; 27-42
- Ingall TJ. Prevenção do acidente vascular cerebral isquémico: abordagens actuais para prevenção primária e secundária Post Graduate Medicine 2001; 15; 5; 13-23
  - Franco AS. O acidente vascular cerebral: factores de risco e prevenção - Revista Portuguesa de Cardiologia 1997; 16; 6; 521-523
  - Ferreira MIL. O acidente vascular cerebral no novo milénio Mundo Médico 2001; 3;15; 34-38
  - Goldberg G. O que acontece após a lesão cerebral ? Pode surpreendê-lo o que a reabilitação pode fazer pelo seu doente Post Graduate Medicine 2000; 12; 3; 38-42
  - Harvey RL. Adaptar a terapêutica às potencialidades do doente com AVC: o que pode atingir-se com o trabalho de equipe ? Post Graduate Medicine 2000; 12; 3; 16-26
  - McDowell I, Newell C. Measuring Health: a guide to rating scales and questionnaires Oxford University Press UK, 1996
  - Warren E. AVC e cuidados de saúde primários - Up-Date Dez 20-24, 2001

*Curso Pós-Graduado de 15 horas  
Tuberculose e Sida*

**Coordenadora do Curso**

*Prof.ª Doutora Emília Valadas*

**Data**

*15 a 17 de Outubro de 2003*

**Secretariado:**

Faculdade de Medicina de Lisboa  
Instituto de Formação Avançada - FML  
Departamento de Educação Médica  
Gabinete de Formação Contínua  
Telef.: 217 985 149 / Fax: 217 985 150  
E.mail: dora-ramos@fm.ul.pt

## Doseamento Electroquímico do Monóxido de Azoto em Células Endoteliais Humanas

FILOMENA A. CARVALHO<sup>1</sup>, CARLOTA SALDANHA<sup>2</sup>, J. MARTINS E SILVA<sup>3</sup>

### RESUMO

O estudo *in vivo* ou *in vitro* da produção de monóxido de azoto (NO) em células endoteliais requer o uso de eléctrodos específicos de NO, que permitem compreender melhor os mecanismos de transdução de sinal a nível intracelular. Neste trabalho estudou-se a hipótese da acetilcolina (ACh) ser um modulador do metabolismo do NO através da acetilcolinesterase (AChE), funcionando como receptor de transdução de sinal para este mensageiro intracelular, utilizando a velnacrina maleato como inibidor da AChE. As células endoteliais da veia do cordão umbilical humano (HUVECs) em cultura foram estimuladas com ACh 10<sup>-5</sup>M e velnacrina maleato 10<sup>-5</sup>M (VM), medindo-se a produção e/ou libertação de NO pelas HUVECs, utilizando um eléctrodo sensor de NO. Os resultados obtidos de concentração de NO nas HUVECs foram de 1,83 ± 0,54 nM (n=5) na presença de ACh 10<sup>-5</sup>M e de 0,83 ± 0,19 nM na presença de VM 10<sup>-5</sup>M. Com a adição simultânea destes dois compostos obteve-se uma concentração de NO de 1,12 ± 0,18 nM. A presença de VM inibe significativamente o efeito que a ACh produz no aumento da concentração de NO (P=0,009). Os resultados experimentais permitem chegar à conclusão que a formação do complexo AChE-velnacrina maleato pouco activo interfere com mecanismos de transdução de sinal desconhecidos. A hipótese colocada de que a acetilcolina modula o metabolismo do NO, através da acetilcolinesterase, podendo funcionar como receptor de transdução de sinal, parece ser válida embora o seu mecanismo continue a ser desconhecido.

**Palavras-Chave:** Monóxido de azoto, eléctrodo sensor de monóxido de azoto, células endoteliais, acetilcolina e velnacrina maleato.

RFML 2003; Série III; 8 (4): 205-212

### INTRODUÇÃO

O monóxido de azoto (NO) é uma das moléculas biológicas mais estudada cientificamente desde que, no ano de 1987, foi identificado como factor de relaxamento derivado do endotélio (EDRF)<sup>[1]</sup>.

O NO tem funções neurotransmissoras, está associado

a processos de defesa imunitária, é um inibidor da agregação plaquetária e um modulador da pressão arterial. Está assim envolvido em inúmeros processos fisiológicos, farmacológicos e patofisiológicos incluindo vasodilatação, neurotransmissão e neuromodulação e actividade citotóxica<sup>[2-10]</sup>. Contudo os efeitos fisiológicos e patofisiológicos do NO dependem da sua distribuição temporal, espacial bem como da sua concentração. A realização de ensaios em amostras biológicas com NO e com os seus produtos metabólicos revela-se essencial para uma correcta interpretação das funções específicas do NO.

Das inúmeras publicações existentes sobre a síntese do monóxido de azoto sobressai a certeza científica de que as células endoteliais possuem níveis de L-arginina livre intracelular<sup>[11-13]</sup>.

O NO é sintetizado na reacção do terminal guanidino-nitrogénio da L-arginina e do oxigénio molecular, em presença da enzima NO sintase (NOS). Esta reacção neces-

<sup>1</sup> Assistente Estagiária do Instituto de Bioquímica da Faculdade de Medicina de Lisboa e Investigadora do Centro de Microcirculação e Biopatologia Vasculare (Instituto de Medicina Molecular).

<sup>2</sup> Professora Associada do Instituto de Bioquímica da Faculdade de Medicina de Lisboa e Investigadora Principal do Centro de Microcirculação e Biopatologia Vasculare (Instituto de Medicina Molecular).

<sup>3</sup> Professor Catedrático, Director do Instituto de Bioquímica da Faculdade de Medicina de Lisboa e Investigador Principal do Centro de Microcirculação e Biopatologia Vasculare (Instituto de Medicina Molecular).

Recebido e aceite para publicação: 8 de Abril de 2003.

sita de alguns cofactores eg. NADPH,  $BH_4$ , flavina mononucleótido, FADH e  $Ca^{2+}$ /calmodulina. Este processo pode ser inibido por um análogo da L-arginina  $N^w$ -substituída (eg.  $N^6$ -monometil L-arginina) em que o produto da reacção é a L-citrulina<sup>[9,14]</sup>.

Uma vez sintetizado, o NO é difundido através da membrana da célula endotelial e entra nas células do músculo vascular activando a guanilato ciclase levando a um aumento do cGMP intracelular<sup>[13-16]</sup>.

A concentração de NO intracelular das células endoteliais encontra-se entre os  $0,2\ \mu M$  e os  $2\ \mu M$ , sendo três a quatro vezes maior que a existente no citoplasma<sup>[17]</sup>.

As enzimas que sintetizam a molécula de NO são designadas por NOS constitutivas (cNOS) e compreendem a NOS neuronal (nNOS também referidas na literatura como NOS tipo I) e a NOS endotelial (eNOS ou NOS tipo III). Após a formação do complexo calmodulina/ $Ca^{2+}$ , as enzimas constitutivas sintetizam, esporadicamente, reduzidos níveis de NO e com um tempo de vida curto (horas). Contudo, após a fosforilação específica da NOS, o NO pode ser sintetizado por longos períodos de tempo<sup>[10]</sup>. Existe uma terceira enzima iNOS, a NOS inductiva (NOS tipo II) que é expressa após activação das endotoxinas, por citocinas pró-inflamatórias (interferon  $\gamma$ , interleucina 1, ou TNF  $\alpha$  nos macrófagos e em outros tipos de células)<sup>[9,10,15]</sup>. O NO sintetizado pela iNOS tem um tempo de vida de vários dias e é expresso em muito maior quantidade que o produzido pelas cNOS.

A maior limitação para a compreensão das funções regulatórias do NO é a dificuldade de quantificação directa desta substância libertada pelas células endoteliais, devido ao NO ser produzido em quantidades bastante reduzidas e ser rapidamente degradado ou consumido nos sistemas biológicos<sup>[13]</sup>.

O desenvolvimento da investigação relacionada com este composto é bastante complexo devido ao NO ter um tempo de meia vida reduzido (entre 2 a 30 segundos sendo de 4 segundos em soluções biológicas) e ter uma elevada reactividade com outros compostos biológicos como o ião superóxido, o  $O_2$ , e os tióis entre outros<sup>[16,18,19]</sup>.

Este facto conduz a um elevado desenvolvimento de métodos de detecção específicos capazes de determinar a produção de NO nos diversos sistemas biológicos.

O desenvolvimento de um método simples, sensível, rápido e analiticamente reprodutível para a detecção de NO em diversos meios biológicos é essencial para o estudo do NO.

O NO pode ser quantificado por métodos directos ou indirectos. A quantificação directa de NO pode ser efectuada por luminescência química ou por métodos electroquímicos<sup>[20,21]</sup>. Os métodos indirectos são baseados na monitorização de compostos ou de efeitos fisiológicos que

reflectem a presença de NO, e.g., usando L-citrulina; quantificando os nitritos/nitratos (produtos de oxidação do NO) com o uso do método espectrofotométrico com o reagente de Griess ou por ressonância para magnética electrónica (EPR)<sup>[22,23]</sup>.

De entre todos, o uso de eléctrodos sensores específicos de NO é o único método com capacidade de monitorizar a concentração de NO *in situ*, *in vivo* e em tempo real, com elevada resolução temporal e espacial. O método electroquímico utiliza um eléctrodo sensor de NO ( $< 700\ \mu m$  de diâmetro), com elevada sensibilidade (abaixo das concentrações nanomolares), um rápido tempo de resposta ( $< 1$  segundo), não necessita de um equipamento muito dispendioso e a informação analítica é directamente convertida para um *software* específico de um computador<sup>[24,25]</sup>.

O uso de eléctrodos sensores de NO em sistemas biológicos requer uma calibração prévia dos mesmos. Existem três métodos de calibração do eléctrodo que quantificam a produção de NO. O primeiro envolve uma reacção química de redução de nitritos e produção de NO. O segundo tem em conta a preparação de padrões de NO a partir de NO gasoso puro. O terceiro método utiliza a decomposição de um doador de NO, S-nitro-N-acetil-D,L-penicilamina (SNAP), na presença do catalisador  $Cu(I)$ <sup>[24,26]</sup>.

Nas últimas décadas foram desenvolvidos e comercializados diversos tipos de eléctrodos sensores de NO, incluindo o sensor de *Clark-Type*, os de fibra de carbono com porfirinas, os de polímeros não condutíveis, os hidrofóbicos e os de membrana de gás permeável<sup>[19,27,29]</sup>.

Os eléctrodos específicos na detecção de NO foram anteriormente utilizados para medir a produção ou libertação de NO em células endoteliais<sup>[13,20,30]</sup>, no miocárdio<sup>[31]</sup>, na veia da safena<sup>[32]</sup>, no túbulo renal<sup>[33]</sup>, nos macrófagos<sup>[29]</sup> e na artéria superior do mesentério do rato<sup>[34]</sup>.

Os resultados obtidos por alguns destes investigadores para valores basais de NO foram de  $3,4 \pm 1,4\ nM$  na veia da safena<sup>[32]</sup> e de  $260 \pm 47\ nM$  em células endoteliais do cordão umbilical humano<sup>[13]</sup>. Por outro lado, a estimulação com diferentes concentrações de L-arginina revelou valores de NO de  $53 \pm 7\ nM$  em células endoteliais do cordão umbilical humano<sup>[13]</sup>,  $260 \pm 20\ nM$  em células do miocárdio e  $3,5 \pm 0,1\ \mu M$  em células endoteliais da artéria aorta de suínos<sup>[11]</sup>.

Como se evidencia, os sensores electroquímicos de NO permitem uma quantificação imediata do NO em tecidos ou em meios de cultura de células. Contudo o conhecimento de como as células endoteliais respondem a agentes vasodilatadores (e.g. acetilcolina) e produzem NO através de estímulos bem como os mecanismos reguladores da actividade da NOS ainda é bastante

limitado. A acetilcolina é o substrato natural da enzima acetilcolinesterase (AChE) sendo também um agonista dos receptores muscarínicos<sup>[35,36]</sup>.

A hipótese de que a AChE poderá funcionar como receptor de sinal no processo de transdução para o mensageiro intracelular NO, associada à sua acção de desdobrar a acetilcolina em acetato e colina não é ainda totalmente conhecida.

No presente trabalho estudou-se a produção e/ou libertação de NO em HUVECs estimuladas com alguns compostos (ACh e VM (inibidor da AChE<sup>[37,38]</sup>)) capazes de activar ou inibir a libertação de NO, de modo a entender os mecanismos de transdução de sinal que conduzem à produção de NO pelas HUVECs.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes efectores: Acetilcolina (ACh 10<sup>-5</sup>M) (*Sigma Chemical Co., St Louis, MO*) e velnacrina maleato (VM 10<sup>-5</sup>M) (*Hoechst Marion Roussel Pharmaceuticals Inc., New Jersey*).

## MÉTODO EXPERIMENTAL

### Isolamento e cultura de células endoteliais humanas

Os cordões umbilicais de mulheres grávidas saudáveis são colhidos com consentimento no Serviço de Ginecologia-Obstetrícia do Hospital de Santa Maria. Os cordões umbilicais são transferidos para frascos estéreis vazios e mantidos a 4°C, sendo utilizados no prazo máximo de 24 horas.

O isolamento das células endoteliais da veia do cordão umbilical humano foi efectuado a partir de uma modificação ao método de Jaffe<sup>[39]</sup>.

Para o isolamento das células endoteliais, o cordão é profundamente com uma solução de colagenase (1mg/mL) (*Gibco Brl, Life Technologies*) durante 15 minutos a 37°C. A HUVECs são colocadas em *flasks* com meio de cultura basal SFM (*Gibco Brl, Invitrogen corporates*) suplementado com bFGF (20ng/mL) (*Gibco Brl, Invitrogen corporates*), EGF (10ng/mL) (*Gibco Brl, Invitrogen corporates*) e solução de penicilina/estreptomicina (10µg/mL) (*Sigma Chemical Co., St Louis, MO*). Este *flask* são previamente tratados com 80µg de fibronectina (*BD Biosciences, Bedford, MA*) diluída em meio basal de cultura. As HUVECs são incubadas a 37°C numa incubadora na presença de ar húmido com 5% CO<sub>2</sub> (*Heraeus Instruments*).

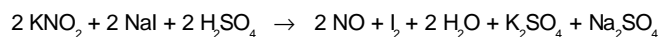
O meio de cultura é substituído ao fim de 24 horas e depois de 3 em 3 dias até as células endoteliais atingirem a confluência. O suplemento de antibiótico é utilizado até as primeiras 72 horas de cultura. Após atingirem a confluência, as células endoteliais são destacadas com tripsina-EDTA (1x) (*Gibco Brl, Invitrogen corporates*) sendo feitas passagens sucessivas para *flasks*, com o objectivo de manter a linha de cultura celular, ou para placas individuais de 35mm, aquando da utilização para ensaio experimental. As células são utilizadas em confluência (4x10<sup>5</sup>células/poço) entre a segunda e a terceira passagem.

A caracterização das HUVECs foi realizada em cultura primária pela avaliação da endocitose de LDL di-acetiladas pelas células endoteliais humanas utilizando microscopia de fluorescência<sup>[40-42]</sup>.

### Medição da produção de NO pelas HUVECs

Antes de cada uma das experiências, o meio de cultura foi removido e as HUVECs foram incubadas 30 minutos em tampão PBS sem cálcio (1x) (*Gibco Brl, Invitrogen corporates*) e com glicose 5mM. O NO foi medido com o eléctrodo de NO, *amiNO-IV*, adquirido comercialmente a partir da *Innovative Instruments Inc. (FL, USA)*. O elemento sensor do eléctrodo é constituído por uma membrana permeável de gás que permite que apenas certo tipo de gases a possam atravessar. O NO é difundido através destas membranas e reage com a superfície do eléctrodo de platina, havendo uma troca de electrões entre o NO e a superfície do eléctrodo, resultando numa corrente eléctrica que é monitorizada e gravada com auxílio de um *software inNO™* version 1,9 (*Innovative Instruments, Inc*) ligado a um computador. A magnitude desta corrente eléctrica é directamente proporcional à quantidade de NO difundida através da membrana, sendo esta proporcional à concentração de NO na amostra. O uso da membrana de gás permeável *tripleCOAT* assegura que o eléctrodo só quantifique a presença de NO na solução em detrimento da presença de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO ou outros gases.

A calibração do eléctrodo de NO foi efectuada diariamente antes da realização de cada uma das experiências. Para a calibração foram usados padrões de nitrito de potássio (KNO<sub>2</sub>) de 0,4 nM a 15 nM em presença de uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M e NaI 0,05M, segundo a seguinte equação:



Para cada uma das experiências, o eléctrodo sensor

de NO foi inserido na solução horizontalmente a cada uma das placas de Petri contendo as HUVECs em confluência, de modo a que a ponta do eléctrodo esteja completamente mergulhada na solução e a cerca de 1mm das células. Todas as experiências foram efectuadas à temperatura ambiente.

Ao fim de 30 minutos de estabilização do eléctrodo, atingem-se valores basais de NO. De seguida as HUVECs são estimuladas com ACh  $10^{-5}$ M (n=5) e VM  $10^{-5}$ M (n=5) sendo registadas as respostas, por parte do eléctrodo sensor de NO, a estes compostos em separado e em simultâneo na mesma experiência.

### Análise estatística

Todos os valores estão apresentados como média  $\pm$  DP. A comparação estatística dos resultados foi efectuada utilizando o teste de *Mann-Whitney U* para amostras não emparelhadas de n=5, no programa SPSS versão 11.0. O critério utilizado para os resultados serem significativos foi o de  $P < 0,05$ . Foi utilizado o programa *Microsoft Excell 2000* na representação gráfica dos resultados.

## RESULTADOS

### Calibração do eléctrodo específico de NO

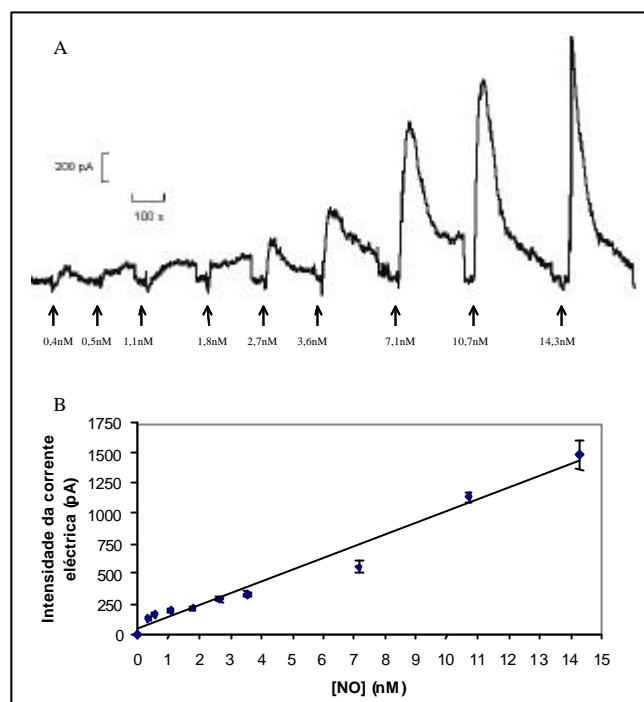
O aumento da intensidade da corrente eléctrica no eléctrodo *amiNO-IV* é directamente proporcional à concentração de NO existente no meio (em nanomolar) (Fig. 1 e 2)

A calibração do eléctrodo foi efectuada usando soluções padrão de nitrito de potássio ( $\text{KNO}_2$ ) de 0,4 nM a 15nM e fazendo corresponder os valores de intensidade de corrente de cada um dos padrões a valores de concentração de NO (Fig.1).

A sensibilidade do eléctrodo varia entre 90 a 160 pA/nM diminuindo com o tempo e conforme o número de utilizações. A calibração do eléctrodo foi efectuada diariamente, imediatamente antes de se efectuar as experiências.

O stress mecânico influencia a resposta da intensidade da corrente dada pelo eléctrodo. Este facto explica a existência de artefactos que diminuem a intensidade da corrente no momento em que as soluções são adicionadas à amostra e que a ponta da pipeta eventualmente toca no eléctrodo.

Existe um rápido aumento da intensidade da corrente eléctrica no momento em que se injecta as soluções padrão de  $\text{KNO}_2$  que vai progressivamente diminuindo até atingir o nível basal inicial (Figura 1A).



**Figura 1.** Calibração do eléctrodo *amiNO-IV*.

(A) Gráfico representativo da calibração do eléctrodo de NO efectuada em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M e NaI 0,05M em agitação e à temperatura ambiente. O eixo dos xxs representa o tempo de experiência (em segundos) e o eixo dos yys indica o aumento da intensidade da corrente eléctrica após a injeção de cada um dos padrões indicados.

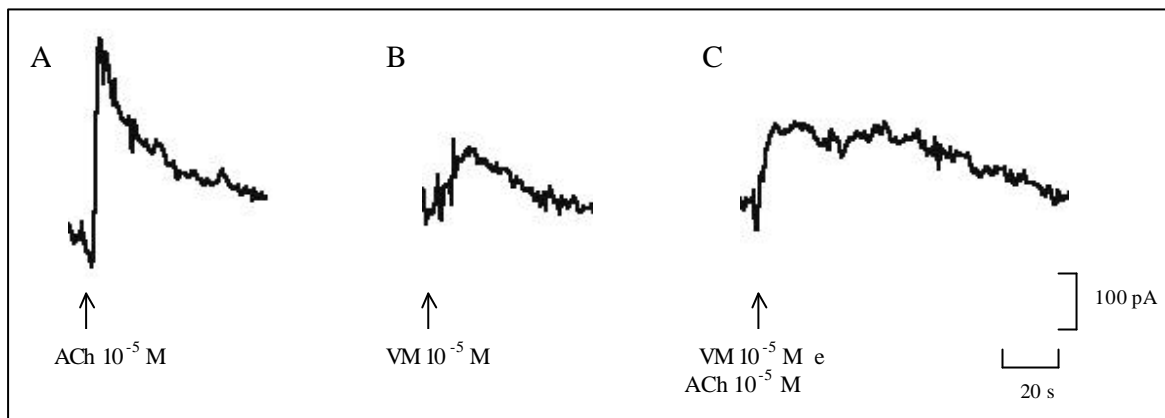
(B) Regressão linear entre o máximo da intensidade da corrente eléctrica produzida vs a concentração de NO.  
(  $1 \text{ pA} = 96,8 \times [\text{NO}] \text{ (nM)} + 43,2$ ,  $R^2 = 0,9629$  )

### Medição do NO libertado pelas HUVECs

O eléctrodo de NO é específico unicamente para a detecção do NO libertado e/ou produzido em presença de efectores específicos para o estudo dos mecanismos de transdução de sinal e não do solvente, radicais ou oxidantes que podem estar presentes.

A estimulação das HUVECs com ACh  $10^{-5}$ M e VM  $10^{-5}$ M (Fig 2 A, B e C) resultou num rápido aumento da [NO] do meio (menos de 20 segundos), seguindo-se uma diminuição progressiva até se atingirem novamente os níveis basais de [NO].

Tendo em conta a curva de calibração efectuada para o eléctrodo *amiNO-IV* (Fig.1 B) e os valores máximos de intensidade da corrente eléctrica (pA) obtidos através da monitorização das respostas do eléctrodo à estimulação com os efectores acima descritos (Fig 2), foi possível quantificar os valores de [NO] produzidos e/ou libertados pelas HUVECs.

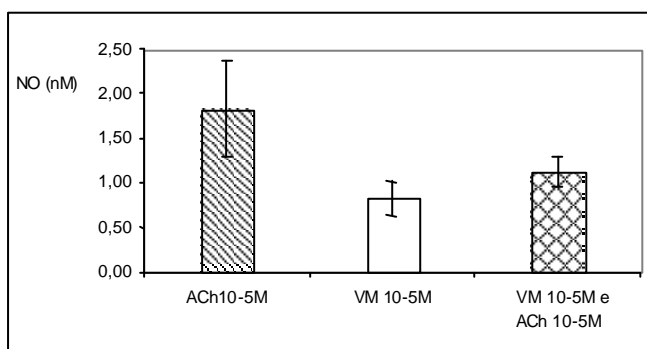


**Figura 2.** A resposta do electrodo de NO a HUVECs em meio de incubação e estimuladas com ACh  $10^{-5}$ M e VM  $10^{-5}$ M. (A) HUVECs na presença de ACh  $10^{-5}$ M; (B) HUVECs na presença de VM  $10^{-5}$ M; (C) HUVECs na presença simultânea de ACh  $10^{-5}$ M e VM  $10^{-5}$ M.

A presença de ACh  $10^{-5}$ M aumenta os níveis basais de NO em cerca de  $1,83 \pm 0,54$  nM ( $n=5$ ). A adição de VM  $10^{-5}$ M ao meio celular revela valores de [NO] mais baixos ( $0,83 \pm 0,19$  nM,  $n=5$ ) que os obtidos na presença de ACh  $10^{-5}$ M. Com a adição simultânea destes dois compostos obteve-se uma [NO] de  $1,12 \pm 0,18$  nM ( $n=5$ ).

Estes resultados revelam que a presença de VM inibe significativamente o efeito que a ACh produz no aumento da [NO] ( $P=0,009$ ). Tendo em conta os valores obtidos de [NO] quando se adiciona VM às HUVECs, a presença de ACh provoca um ligeiro aumento dos valores de [NO] ( $P=0,047$ ).

Os resultados obtidos das medições de NO *in vitro* com HUVECs estão esquematizados na Figura 3.



**Figura 3.** Médias e desvios padrão dos valores de [NO] obtidos por método electroquímico quando as HUVECs estão incubadas na presença de ACh  $10^{-5}$ M e/ou VM  $10^{-5}$ M ( $1,83 \pm 0,54$  nM – ACh  $10^{-5}$ M,  $0,83 \pm 0,19$  nM – VM  $10^{-5}$ M e  $1,12 \pm 0,18$  nM – (ACh  $10^{-5}$ M + VM  $10^{-5}$ M)).

## DISCUSSÃO

Neste estudo, utilizámos um sensor electroquímico para demonstrar que a ACh e a velnacrina maleato induzem a

produção e/ou libertação de NO pelas HUVECs, caracterizado por um aumento inicial bastante rápido e seguido de uma diminuição progressiva até se atingir novamente os níveis basais de NO. O tempo de resposta do electrodo sensor de NO para a ACh e VM foi de aproximadamente 10-15 segundos que é bastante aceitável para uma análise das células endoteliais em tempo real<sup>[25]</sup>. Os níveis de concentração de NO quantificados a partir das respostas do electrodo a cada um dos compostos estudados apresentam-se na ordem dos nanomolares (Fig. 3). Estes valores estão de acordo com os obtidos por *Tristani-Firouzi et al*, quando estimularam células do músculo liso da artéria pulmonar com ACh 100 nM, obtendo-se uma concentração de NO de  $0,5 \pm 0,5$  nM, a partir de um electrodo sensor de NO<sup>[43]</sup>. A estimulação da veia da safena com ACh  $10^{-6}$ M revelou níveis de concentração de NO de  $9,6 \pm 3,1$  nM<sup>[32]</sup> que se encontram também com a mesma ordem de grandeza dos nossos resultados. Em contraste, outros estudos revelaram que respostas a agentes vasodilatadores do endotélio estavam associadas à produção de concentrações de NO cerca de 500 vezes maiores que estas<sup>[17,34]</sup>. No entanto, existem diferenças no modo como foi preparada a amostra, nos compostos utilizados e nas condições específicas do meio em que a experiência foi efectuada. Estudos efectuados por luminescência química<sup>[1]</sup> sugerem que os níveis de concentração de NO libertados pelas células endoteliais e que o  $K_m$  do NO para a guanilato ciclase são da ordem dos nanomolares<sup>[44]</sup>.

Devido ao modo como é efectuada e registada a estabilização do electrodo de NO na amostra, não nos foi possível quantificar o nível basal de NO em cada uma das experiências com HUVECs. No entanto, estudos efectuados nestas células, utilizando o método espectrofotométrico com o reagente de *Griess*, revelaram níveis basais



de nitritos (produto da oxidação do NO) de  $10,3 \pm 0,7 \mu\text{M}$  [dados não publicados] que se encontram com a mesma ordem de grandeza que os quantificados por outros autores ( $4,1 \pm 1,5 \mu\text{M}$ )<sup>[23]</sup>.

A adição de ACh, substrato da AChE, revela um aumento significativo da produção de NO. Estes resultados vêm confirmar que a síntese ou libertação de NO em células endoteliais é dependente da presença e concentração de acetilcolina no meio<sup>[1,30,45,46]</sup>.

Em resposta à adição de ACh em sistemas biológicos, estudos anteriores revelaram que para além do aumento de NO intracelular, o endotélio produz também prostaglandinas vasodilatadoras (e.g. prostaciclina)<sup>[43]</sup>.

Outros autores confirmaram que a biossíntese do NO na célula endotelial na presença de agonistas depende da presença intracelular de L-arginina livre<sup>[12]</sup>. Contudo, a L-arginina não potencia por si só a libertação de NO intracelular, porque a concentração de L-arginina intracelular em cultura de células endoteliais ( $100\text{-}200 \mu\text{M}$ ) é muito maior que o  $K_m$  da enzima NOS ( $1,5 \mu\text{M}$ )<sup>[47]</sup> e estas células reciclam L-arginina a partir da L-citrulina, um dos produtos da biossíntese de NO que mantêm os níveis de L-arginina intracelular.

A presença de VM (inibidor da AChE) diminui significativamente ( $P=0,009$ ) a síntese ou libertação de NO por parte das HUVECs.

Os resultados encontrados estão de acordo com a hipótese colocada de que a acetilcolina modula o metabolismo do NO através da acetilcolinesterase podendo funcionar como receptor de sinal no processo de transdução para este mensageiro intracelular. Por outro lado, a formação do complexo AChE-velnacrina maleato pouco activo interfere com mecanismos de transdução de sinal até então desconhecidos. Estes resultados relacionam-se com a evidência de que existem diferentes mecanismos de transdução de sinal intracelular entre agonistas e a via de produção e/ou libertação de NO em células endoteliais. Estudos recentes revelaram a existência de diferenças significativas nos mecanismos de vasodilatação do endotélio das veias sanguíneas, que são dependentes de agonistas, consoante existe activação de canais de potássio, indução da libertação de cálcio e/ou alcalinização intracelular<sup>[30]</sup>.

Por outro lado, a actividade da eNOS inicialmente é modulada pela presença dos seus substratos e cofactores na célula endotelial. Estes factores determinam se a eNOS irá produzir o NO ou o ião superóxido. A expressão da eNOS é também afectada por agentes que se liguem à membrana da célula endotelial, pela localização nas células destes agentes, possíveis fosforilações e interacções proteína-proteína. Estas condições estão todas inter-relacionadas e constituem uma complexa rede de

mecanismos regulatórios<sup>[15]</sup>.

A utilização do método electroquímico neste estudo revela-se de extrema importância pois é o único método que permite quantificar o NO *in-situ*, de modo directo, com elevada especificidade e com medições de concentração de NO instantâneas. É também o único método que permite estudar facilmente, de forma contínua, os níveis de produção e/ou libertação de NO pelas células endoteliais de modo a compreender a função do NO no complexo mecanismo de regulação do tonus vascular e do fluxo sanguíneo.

O uso de inibidores específicos da AChE e/ou da NOS que produzam um elevado efeito farmacológico na prevenção de doenças relacionadas com a regulação do metabolismo de produção de NO intracelular, é uma área de elevado interesse e desenvolvimento para o futuro.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao serviço de Ginecologia-Obstetrícia do Hospital de Santa Maria de Lisboa, de um modo especial ao Prof. Doutor Mendes Graça, responsável por este serviço, pela gentileza de ter acedido ao nosso pedido de fornecimento de cordões umbilicais humanos.

O nosso agradecimento também para os laboratórios da *Hoechst Marion Roussel Pharmaceuticals Inc.* por nos terem oferecido o composto Velnacrina Maleato necessário na realização deste estudo.

## BIBLIOGRAFIA

1. Palmer RMJ, Ferrige AG, Moncada S. Nitric oxide release accounts for the biological activity of endothelium-derived relaxing factor. *Nature* 1987; 327: 524-526.
2. Shah AM, Vallance P, Harrison D. NO in the cardiovascular system. *Cardiovasc. Res.* 1999; 43: 507-508.
3. Papapetropoulos A, Rudic RD, Sessa WC. Molecular control of nitric oxide synthases in the cardiovascular system. *Cardiovasc. Res.* 1999; 43: 509-520.
4. Drexler H. NO and coronary endothelial dysfunction in humans. *Cardiovasc. Res.* 1999; 43: 572-579.
5. Rakhit, Marber MS. Nitric oxide, nitrates and ischaemic preconditioning. *Cardiovasc. Res.* 1999; 43: 607-620.
6. Hayward. Inhaled nitric oxide in cardiology practice. *Cardiovasc. Res.* 1999; 43: 628-638.
7. Ignarro LJ, Byrns R, E Buga GM, Wood KS. Endothelium-derived relaxing factor from pulmonary artery and vein possesses pharmacologic and chemical properties identical to those of nitric oxide radical. *Circ. Res.* 1987; 61: 866-879.

8. Schini-Kerth VB. Vascular biosynthesis of nitric oxide: effect on hemostasis and fibrinolysis. *Transfus. Clin. Biol.* 1999; 6: 355-363.
9. Vallance P, Chan N. Endothelial function and nitric oxide: clinical relevance. *Heart* 2001; 85: 342-350.
10. Assis MC, Plotkowski MC, Fierro IM, Barja Fidalgo C, Freitas MS. Expression of inducible nitric oxide synthase in human umbilical vein endothelial cells during primary culture. *Nitric Oxide* 2002; 7: 254-261.
11. Palmer RMJ, Ashton DS, Moncada S. Vascular endothelial cells synthesize nitric oxide from L-arginine. *Nature* 1988; 133: 664-667.
12. Zembowicz A, Hecker M, Macarthur H, Sesse WC, Vane JR. Nitric oxide and another potent vasodilator are formed from N<sup>6</sup>-hydroxy-L-arginine by cultured endothelial cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1991; 88: 11172-11176.
13. Tsukahara H, Gordienko D, Goligorsky M. Continuous monitoring of nitric oxide release from human umbilical vein endothelial cells. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1993; 193(2): 722-729.
14. Archer S. Measurement of nitric oxide in biological models. *FASEB J.* 1993; 7: 349-360.
15. Govers R, Rabelink TJ. Cellular regulation of endothelial nitric oxide synthase. *Am J. Physiol. Renal Physiol.* 2001; 280: F193-F206.
16. Berkels R, Purol-Schnabel S, Roesen R. A new method to measure nitrate/nitrite with a NO-sensitive electrode. *J. Appl. Physiol.* 2001; 90: 317-320.
17. Tschudi MR, Barton M, Bersinger NA, Moreau P, Cosentino F, Noll *et al.* Effect of age on kinetics of nitric oxide release in rat aorta and pulmonary artery. *J. Clin. Invest.* 1996; 98(4): 899-905.
18. Ignarro LJ. Endothelium derived nitric oxide: actions and properties. *FASEB J.* 1989; 3: 31-36.
19. Taha Z, Kiechle F, Malinski T. Oxidation of nitric oxide by oxygen in biological systems monitored by porphyrinic sensor. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1992; 188(2): 734-739.
20. Guo JP, Murohara T, Buerke M, Scalia R, Lefer AM. Measurement of nitric oxide release from vascular endothelial cells. *J. Appl. Physiol.* 1996; 81(2): 774-9.
21. Feron O, Dessy C, Moniotte S, Desager JP, Balligand JL. Hypercholesterolemia decreases nitric oxide production by promoting the interaction of caveolin and endothelial nitric oxide synthase. *J. Clin. Invest.* 1999; 103(6): 897-905.
22. Gow A, Luchsinger B, Pawloski J, Singel D, Stamler J. The oxyhemoglobin reaction of nitric oxide. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1999; 96: 9027-9032.
23. Privat C, Lantoine F, Bedioui F, Millanvoye van Brussel E, Devynck J, Devynck M-A. Nitric oxide production by endothelial cells: comparison of three methods of quantification. *Life Sciences* 1997; 61(12): 1193-1202.
24. Zhang X, Broderick M. Amperometric detection of nitric oxide. *Mod. Asp. Immunobiol.* 2000; 1(4): 160-165.
25. Zhang X, Kislyak Y, Lin J, Dickson A, Cardosa L, Broderick M *et al.* Nanometer size electrode for nitric oxide and S-nitrosothiols measurement. *Electrochemistry Communications* 2002; 4: 11-16.
26. Zhang X, Cardosa L, Broderick M, Fein H, Davies I. Novel calibration method for nitric oxide microsensors by stoichiometrical generation of nitric oxide from SNAP. *Electroanalysis* 2000; 12(6): 425-428.
27. Lantoine F, Trévin S, Bedioui F. Selective and sensitive electrochemical measurement of nitric oxide in aqueous solution: discussion and new results. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1995; 392: 85-89.
28. Tu H, Xue J, Cao X, Zhang W, Jin L. A novel electrochemical microsensor for the determination of NO and its application to the study of the NO donor S-nitrosoglutathione. *Analyst.* 2000; 125: 163-167.
29. Cserey A, Gratzl M. Stationary-state oxidized platinum microsensor for selective and on-line monitoring of nitric oxide in biological preparations. *Anal Chem.* 2001; 73: 3965-3974.
30. Uhlmann S, Friedrichs U, Eichler W, Hoffmann S, Wiedemann P. Direct measurement of VEGF-induced nitric oxide production by choroidal endothelial cells. *Microvascular Research* 2001; 62: 179-189.
31. Xian Y, Liu M, Cai Q, Li H, Lu J, Jin L. Preparation of microporous aluminium anodic oxide film modified Pt nano array electrode and application in direct measurement of nitric oxide release from myocardial cells. *Analyst* 2001; 126: 871-876.
32. Liu ZG, Liu XC, Yim AP, He GW. Direct measurement of nitric oxide release from saphenous vein: abolishment by surgical preparation. *Ann Thorac. Surg.* 2001; 71(1): 133-7.
33. Levine DZ, Lacovitti M, Burns KD, Zhang X. Real-time profiling of kidney tubular fluid nitric oxide concentrations *in vivo*. *Am J. Physiol. Renal Physiol.* 2001; 281: F189-F194.
34. Simonsen U, Wadsworth RM, Buss N, Mulvany M. *In vitro* simultaneous measurements of relation and nitric oxide concentration in rat superior mesenteric artery. *Journal of Physiology* 1999; 516(1): 271-282.
35. Librizzi L, Folco G, Curtis M. Nitric Oxide synthase inhibitors unmask acetylcholine-mediated constriction of cerebral vessels in the *in vitro* isolated guinea-pig brain. *Neuroscience* 2000; 101: 283-287.
36. Grisaru D, Sternfeld M, Eldor A, Glick D, Soreq H. Structural roles of acetylcholinesterase variants in biology and pathology. *Eur. J. Biochem.* 1999; 264: 672-686.
37. Munoz F, Aldunate R, Inestrosa N. Peripheral binding site is involved in the neutrophilic activity of acetylcholinesterase. *Neuroreport* 1999; 10: 3621-3625.
38. Doucet-Personeni C, Bentley P, Fletcher R, Kinkaid A, Kryger G, Picard B *et al.* A structure-based design approach to the development of novel, reversible AChE inhibitors. *J. Med.*

- Chem. 2001; 44: 3203-15.
39. Jaffe EA, Nachman RL, Becher CG, Minick CR. Culture of human endothelial cells derived from umbilical veins. *J. Clin. Invest.* 1973; 52: 2745-2756.
40. Voyta JC, Via DP, Butterfield CE, Zetter BR. Identification and isolation of endothelial cells based on their increased uptake of acetylated-low density lipoprotein. *J. Cell Biol.* 1984; 99: 2034-2040.
41. Scoumanne A, Kalamati T, Moss J, Powel J, Gosling M, Carey N. Generation and characterisation of human saphenous vein endothelial cell lines. *Atherosclerosis* 2002; 160: 59-67.
42. Sunada H, Masuda M, Fujiwara K. Preservation of differentiated phenotypes in cultures aortic endothelial cells by malotilate and phosphoascorbic acid. *Eur. J. Cell Biol.* 1993; 60: 48-56.
43. Tristani-Firouzi M, DeMaster EG, Quast BJ, Nelson DP, Archer SL. Utility of a nitric oxide electrode for monitoring the administration of nitric oxide in biologic systems. *J Lab Clin Med* 1998; 131(3): 281-285.
44. Ignarro LJ, Fukuto JM, Grisgavage JM, Rogers NE, Byrns RE. Oxidation of nitric oxide in aqueous solution to nitrite but not nitrate: Comparison with enzymatically formed nitric oxide from L-arginine. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1993; 90:8103-8107.
45. Mesquita R, Saldanha C, Martins-Silva J. Acetylcholine induces nitric oxide production by erythrocytes in vitro. *Nitric Oxide* 2000; 4(3): 313-314.
46. Huang A, Sun D, Smith CJ, Conetta JA, Shesely EG, Koller A *et al.* In eNOS knockout mice skeletal muscle arteriolar dilation to acetylcholine is mediated by ADHF. *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* 2000; 278: H762-H768.
47. Bredt DS, Snyder SH. Isolation of nitric oxide synthetase, a calmodulin-requiring enzyme. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1990; 87: 682-685.

*Epidemiologia Prática*  
*Curso Pós-Graduado de 30 horas*  
*Introdução à Epidemiologia Clínica*

**Coordenador do Curso**

*Prof. Doutor Paulo Ferrinho*

**Datas**

*1 a 7 de Outubro e*

*3 a 7 de Novembro de 2003*

**Secretariado:**

Faculdade de Medicina de Lisboa  
Instituto de Formação Avançada - FML  
Departamento de Educação Médica  
Gabinete de Formação Contínua  
Telef.: 217 985 149 / Fax: 217 985 150  
E.mail: dora-ramos@fm.ul.pt

## Breve Historial sobre a Criação e Evolução de um Centro de Investigação sobre Microcirculação na Faculdade de Medicina de Lisboa

J. MARTINS E SILVA\*

Em 30 de Abril de 1987, por iniciativa do Prof. Armando dos Santos Ferreira (director do Instituto de Anatomia), foi definido um projecto de criação do *Centro de Estudos de Microcirculação* (CEM) da Faculdade de Medicina de Lisboa (FML)<sup>1</sup>.

O projecto foi aprovado pelo Conselho Científico da FML, em reunião de 28 de Julho de 1987. Em 20 de Outubro seguinte tiveram início as reuniões científicas regulares do CEM, em cada uma das quais era apresentado um tema ou os resultados experimentais no âmbito de cada sector participante. A sede e secretariado do CEM funcionavam no Instituto de Anatomia.

Em Novembro de 1987 o projecto foi reformulado, a fim de ser proposto para aprovação do Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC), sob a nova designação de *Centro Pluridisciplinar de Microcirculação da Faculdade de Medicina de Lisboa* (CPDM). Constituíam o CPDM os Institutos de Anatomia e Fisiologia, as Clínicas Universitárias de Radiologia, Cirurgia Vascular, Ortopedia e Neurocirurgia e a Unidade de Tratamento Intensivo Coronário – Arsénio Cordeiro (UTIC-AC)<sup>2</sup>. As unidades que já integravam outros centros do INIC passaram à posição de colaboradores (designadamente os Instituto de Bioquímica e de Química Fisiológica, que representavam o núcleo principal do Centro de Metabolismo e Endocrinologia).

A proposta de criação do CPDM foi entregue no INIC em 22 de Fevereiro de 1988. Por ofício de 12 de Outubro do mesmo ano, a presidência do INIC confirmou que a proposta havia sido submetida ao respectivo Conselho Científico das Ciências da Saúde.

Em relatório da Comissão para a Reestruturação dos Organismos de Investigação Científica e Tecnológica (nomeada por despacho nº 7/92 de 7 de Janeiro, do Ministro do Planeamento e da Administração do Território), é dado a conhecer que o CEM constava de uma lista de centros de investigação já aprovados pela Comissão Executiva do INIC, aguardando homologação superior.

Com a extinção do INIC (decreto-lei nº 188/92 de 27 de Agosto), os assuntos inerentes aos centros de investigação científica transitaram para a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT), que deu continuidade ao financiamento plurianual. A gestão do CEM era assegurada pelo Prof. J. Martins e Silva (coordenador científico) e pelo Prof. Alberto Escalda (secretário).

Em 12 de Outubro de 1992, por despacho do Reitor da Universidade de Lisboa, o CEM foi integrado na Universidade de Lisboa, sendo adstrito à FML a partir de 31 de Novembro de 1994.

Entretanto, em 1994, o projecto inicial do CEM foi reestruturado nos seus objectivos e sob uma nova designação – *Centro de Estudos da Microcirculação e Biopatologia Vascular* (CEMBV)<sup>3</sup> – por iniciativa dos directores do Instituto de Bioquímica (Prof. João Martins e Silva), Instituto de Fisiologia (Prof. Joaquim Silva Carvalho), Clínica Universitária de Cirurgia Vascular (Prof. Américo Diniz da Gama) e da Unidade de Tratamento Intensivo Coronário – Arsénio Cordeiro, do Hospital de Santa Maria (Prof. Carlos Ribeiro). A gestão do CEMBV manteve-se sem alterações. A cada uma daquelas unidade cabia uma linha específica de investigação, com base nos seguintes objectivos

---

\* Professor Catedrático, Instituto de Bioquímica, Faculdade de Medicina de Lisboa.

<sup>1</sup> Projecto do Centro de Estudos da Microcirculação, Abril de 1987. Além do Professor Armando Ferreira, que coordenava o projecto, participavam também os Professores Gama Afonso (Clínica Universitária de Radiologia), Américo Diniz da Gama (Clínica Universitária de Cirurgia Vascular), Carlos Ribeiro (Unidade de Tratamento Intensivo Coronário-UTIC e Clínica Universitária de Medicina III), Salomão Amram (Clínica Universitária de Cardiologia), João Lobo Antunes (Clínica Universitária de Neurocirurgia), João Martins e Silva (Instituto de Química Fisiológica-Bioquímica), José Maria Vieira (Clínica Universitária de Ortopedia), Carlos Manso (Instituto de Química Fisiológica), Joaquim Silva Carvalho e Luís Silva Carvalho (Instituto de Fisiologia).

<sup>2</sup> Proposta para a criação de um Centro Pluridisciplinar de Microcirculação da Faculdade de Medicina de Lisboa, Novembro de 1987.

Recebido e aceite para publicação: 8 de Maio de 2003.

---

<sup>3</sup> Centro de Estudos da Microcirculação e Biopatologia Vascular (CEMBV). Projecto de Estatutos, Janeiro de 1994.

globais: *desenvolvimento do conhecimento sobre a circulação sanguínea e as interacções com os sistemas envolventes, para uma melhor compreensão dos fenómenos fisiológicos e fisiopatológicos e para possibilitar actuações clínicas mais correctas, dando particular ênfase ao estudo da regulação central do aparelho cardiovascular, às interacções deste aparelho com outros sistemas fisiológicos, e aos estudos hemorreológicos na macro- e na microcirculação.*

Entretanto, a linha de investigação baseada no Instituto de Bioquímica e que estava integrada no Centro de Metabolismo e Endocrinologia INIC-MbL2, transitou para o CEMBV<sup>4</sup>.

Após a extinção da JNICT (decreto-lei nº 144/96, de 26 de Agosto) o financiamento plurianual do CEMBV continuou a ser assegurado pela Fundação de Ciência e Tecnologia (FCT).

Em 1996 decorreu a primeira visita de avaliação externa promovida pela FCT. Foram membros do painel os Professores Bayes de Luna, M. Göthert, W. Osswald e Maria de Sousa (coordenador). De acordo com as recomendações indicadas por aquele painel de avaliadores, procedeu-se a uma reestruturação do CEMBV, permanecendo como unidades constituintes o Instituto de Bioquímica, o Instituto de Fisiologia e a Clínica Universitária de Cirurgia Vascular. A cada uma das unidades do CEMBV cabia a responsabilidade de desenvolvimento de uma linha de investigação, com desejáveis interacções com as outras linhas e com outros centros de investigação afins.

As funções administrativas foram separadas das científicas, passando o CEMBV a ser gerido por um director (Prof. J. Martins e Silva) e por um coordenador científico (Prof. L. Silva Carvalho). Foi instituída uma comissão externa de acompanhamento científico (constituída pelos Professores Walter Oswald, KM Spyer, MR Boisseau, JF

Stoltz, AM Ehrly).

O programa do CEMBV proposto para 1997-1999 foi aprovado e financiado pela FCT.

Em 1999 realizou-se a segunda visita de avaliação externa promovida pela FCT. Constituíam o painel de avaliação os Professores Ruy Lourenço (que coordenou), Robert Eberhart, Christlieb Haller, Peter Kahn e Norman Lasser<sup>5</sup>.

Em Novembro de 2001, o CEMBV associou-se em consórcio com mais quatro centros de investigação instalados na FML (Centro de Biologia e Patologia Molecular, Centro de Gastroenterologia, Centro de Neurociências e Centro de Nutrição e Metabolismo)<sup>6</sup>. Em Novembro de 2002 aquele consórcio de centros de investigação, a que se associaram outras unidades de investigação de mérito equivalente do Centro Regional de Lisboa do Instituto Português de Oncologia de Francisco Gentil, deu corpo ao *Instituto de Medicina Molecular* (IMM)<sup>7</sup> criado ao abrigo do programa Laboratórios Associados do Ministério da Ciência e Tecnologia, com sede na Faculdade de Medicina de Lisboa. As actividades do IMM na FML passaram a ser regidas por um protocolo de cooperação<sup>8</sup>.

Em 1 de Abril de 2003, de acordo com o estatuto de constituição do IMM, o CEMBV foi dissolvido e, em seu lugar, foram criadas duas unidades do Instituto de Medicina Molecular, uma baseada no Instituto de Bioquímica (*Unidade de Biopatologia Vascular*) e outra no Instituto de Fisiologia (*Unidade do Sistema Nervoso Autónomo*).

---

<sup>4</sup> À data da transição (17 de Janeiro 1993), a linha 2 era responsável pelo desenvolvimento de dois projectos: 2A- Reologia Eritrocitária; 2B- Interação Lipoproteica da Membrana. O mesmo grupo esteve também na origem do Grupo Português de Trabalho sobre Filtração Eritrocitária, em 1982 de que veio a resultar a criação do Grupo Português de Hemorreologia (1984), Sociedade Portuguesa de Hemorreologia (1985) e Sociedade Portuguesa de Hemorreologia e Microcirculação (1993).

---

<sup>5</sup> No seguimento desta avaliação surgiu em finais de 2000, a Sociedade Portuguesa do Sistema Nervoso Autónomo (SPSNA). A SPSNA, é uma sociedade eminentemente clínica que, no entanto, congrega todos os elementos interessados no estudos da fisiologia e da fisiopatologia do sistema nervoso autónomo.

<sup>6</sup> Protocolo de 16 de Novembro de 2001, subscrito por parte da Fundação da Universidade de Lisboa (FUL), Associação para a Investigação e Desenvolvimento da Faculdade de Medicina (AIDFM), Centro de Biologia e Patologia Molecular da FUL, Centro de Neurociências da FUL, Centro de Microcirculação e Biopatologia Vascular da FUL-AIDFM, Centro de Gastroenterologia da FML-AIDFM e Centro de Nutrição e Metabolismo da FML-AIDFM.

<sup>7</sup> Estatutos da associação denominada "Instituto de Medicina Molecular", 22º Cartório Notarial de Lisboa, 8 de Novembro de 2003.

<sup>8</sup> Protocolo de Cooperação entre a Faculdade de Medicina da Universidade de Lisboa e o Instituto de Medicina Molecular, Fevereiro 2003.

# 1.º Encontro Nacional Dioxinas e Compostos Similares na Saúde e no Ambiente: uma abordagem intersectorial

J. MARTINS E SILVA<sup>1</sup>, M. FÁTIMA REIS<sup>2</sup>

O “1.º Encontro Nacional de Dioxinas e Compostos Similares na Saúde e no Ambiente: uma abordagem intersectorial” foi realizado na dupla perspectiva de identificar as prioridades de acção, a nível nacional, convergentes no objectivo último da salvaguarda da qualidade do Ambiente e do bem-estar e Saúde dos cidadãos, e de conhecer o que, em Portugal, já foi feito ou está em curso, no domínio das dioxinas e compostos com actividade similar.

Das comunicações e debates do Encontro foi possível chegar a interessantes conclusões, que, no essencial, gravitam em torno de três ideias chave:

- a) a premência de conhecer para intervir;
- b) a necessidade de ultrapassar as limitações de ordem estrutural que, no domínio das dioxinas, ainda caracterizam o panorama nacional;
- c) a existência de um relevante conjunto de trabalhos de índole científica e técnica, realizados por Cientistas e Técnicos Portugueses, apesar da deficiência de meios e da ausência de planos multisectoriais de acção concertada, contribuintes fundamentais para a quebra do ciclo de degradação ambiental e para a garantia de elevados níveis de bem-estar, de segurança alimentar e de saúde da população Portuguesa.

## 1.ª - Conhecer para intervir

A evidência científica que tem vindo a ser obtida, sobretudo na última década, sobre a grande toxicidade de alguns dos compostos genericamente denominados “dioxinas” e sobre os seus efeitos, a médio e longo prazo, na saúde humana, levou a que, mais ou menos por toda a parte, e Portugal não é excepção, as dioxinas tenham vindo

a assumir importância crescente nas preocupações dos cidadãos. No entanto, porque não se dispõe, a nível nacional, de informação sobre emissões ou dinâmicas de contaminação ambiental, nem sobre níveis de exposição, também não se conhece, relativamente à população portuguesa, o risco para a saúde que estes compostos representam, nem até que ponto a saúde de grupos específicos da população pode já ter, ou não, sido afectada.

A primeira grande conclusão do 1º Encontro Nacional na temática das dioxinas, subjacente à grande maioria das comunicações apresentadas, considera absolutamente imprescindível e urgente encontrar forma de se conhecer a situação nacional relativamente a este tipo de compostos, como meio de se poder agir, na perspectiva última da salvaguarda da saúde pública.

Sendo a alimentação a via dominante de exposição a dioxinas, numa perspectiva de avaliação e controlo do risco, é indispensável conhecer a sua dinâmica e níveis ambientais até às cadeias alimentares, bem como, a montante, as suas fontes e processos mais relevantes de formação. É também essencial conhecer os seus teores nos tecidos e fluidos humanos, imprescindíveis, em epidemiologia ambiental, para o estabelecimento das associações com os efeitos na saúde evidenciados pela toxicologia.

No entanto, porque não é possível nem desejável medir tudo, importa seleccionar os indicadores que, com menor investimento em recursos materiais e humanos, melhor possam reflectir a situação existente e fundamentar adequadas medidas de prevenção e controlo.

A caracterização das emissões é normalmente feita através de medições nas unidades emissoras identificadas, nomeadamente à saída das chaminés de incineradoras ou em unidades industriais, por exemplo, do sector metalúrgico.

A quantificação da exposição ambiental recorre, como habitualmente, a índices de exposição, os quais são instrumentos valiosos para classificar o *status* da exposição das populações a poluentes químicos, baseados nos

---

<sup>1</sup> Professor Catedrático da FML. Presidente do 1.º Encontro Nacional.

<sup>2</sup> Professora Auxiliar Convidada da FML. Investigadora Principal do INSA, Secretária Geral do 1.º Encontro Nacional.

*Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.*

teores dos poluentes no meio que contacta com os seres humanos e também no tempo de contacto, considerado em termos de duração e frequência. No entanto, devido à especificidade das dioxinas, a utilização de índices deste tipo pode apresentar sérias limitações e tem levado a recorrer aos teores de dioxinas no tecido adiposo ou nas fracções lipídicas do sangue e do leite humano, geralmente considerados o meio de eleição para quantificar a exposição ambiental a químicos com as características das dioxinas. Traduzindo para a população geral, ou para grupos populacionais de áreas específicas, a exposição cumulativa a dioxinas, os teores destes compostos no organismo humano podem ser utilizados como indicador da exposição ambiental e, quando em biomonitorização, na avaliação de tendências temporais e espaciais. Com este objectivo, o doseamento de compostos no leite humano apresenta vantagens não desprezáveis, sobretudo em estudos de larga escala, de que pode ser exemplo a caracterização da situação sanitária regional ou nacional.

No que se refere às questões do controlo da exposição por via alimentar (a via de exposição mais relevante), é sobre os géneros alimentícios que deve incidir o esforço de pesquisa.

## 2.ª - Necessidades estruturais de suporte à intervenção

É indubitável que, desde a química à medicina, passando pela biologia, engenharia, física, matemática ou epidemiologia, todas as áreas podem concorrer para a geração de conhecimento sobre dioxinas, na sua trajectória desde a formação ao homem e seus efeitos sobre a saúde. A adopção de estratégias intersectoriais e o fomento de abordagens multidisciplinares serão certamente incontornáveis na obtenção desse conhecimento, cuja base é obviamente constituída por dados quantitativos, resultantes da aplicação de metodologias de amostragem e analíticas, já amplamente testadas, mas sobre as quais ainda se está longe de ter dito a última palavra. Por isso se torna tão importante e premente que, a nível global e de cada país em particular, se invista na investigação destas metodologias e na implementação ou reforço da sua capacidade de resposta. A evidência desta necessidade ficou bem patente no decurso dos trabalhos do Encontro.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa de alta resolução é, já desde há décadas, o método por excelência para a quantificação das dioxinas. No entanto, conforme foi evidenciado em algumas das comunicações do Encontro, continua a ser desenvolvida investigação nas várias vertentes desta metodologia de análise, relativa quer à *performance* dos equipamentos,

quer à abordagem analítica e desenvolvimento das suas etapas, com vista a melhorar a qualidade dos resultados e as características dos processos.

Mais recentemente, sobretudo na última década, começaram a aparecer outras abordagens de análise, que utilizam a tecnologia instrumental apenas como método de confirmação e se baseiam em técnicas de bioensaios, especialmente indicados para rastreio, em estudos de larga escala, com elevado número de amostras e requisitos de grande rapidez de análise. As vantagens da utilização dos bioensaios, particularmente em estudos com aquelas características, foram detalhadamente analisadas no Encontro, no contexto não só da apresentação duma nova metodologia analítica, mas também pelo facto da recente legislação comunitária, relativa à monitorização da presença de dioxinas e compostos similares em géneros alimentícios, prever a utilização de estratégias de análise que incluem estes métodos.

Do exposto no Encontro, tornou-se evidente que a situação nacional, em termos de capacidade de análise instrumental, se traduz na existência, em Lisboa, mais especificamente, no Instituto Nacional de Energia e Tecnologia Industrial (INETI) e no Laboratório de Referência do Instituto do Ambiente (IA), de dois laboratórios, basicamente bem apetrechados, respectivamente para a análise de amostras biológicas (em particular, alimentos – ovos, carne, peixe e produtos lácteos) e de amostras ambientais. Porém, ficou também patente que, por insuficiência de recursos humanos e materiais, a emergente capacidade de resposta destes laboratórios poderá, a curto prazo, vir a estar comprometida, se não for rapidamente garantido o reforço mínimo dos seus meios. No que diz respeito aos bioensaios, susceptíveis de serem utilizados, por exemplo, em programas a nível de grandes regiões ou do país (em que é praticamente completa a falta de informação sobre dioxinas), não existe e, tanto quanto se pôde perceber durante o Encontro, não está prevista, em nenhum laboratório nacional, a implementação desta metodologia.

Em síntese, pode dizer-se que as apresentações e debates do Encontro, na temática da **análise de dioxinas e compostos similares**, levaram à conclusão de que, na prática, é ainda quase total a falta de resposta analítica que se faz sentir no país e que essa falta é impeditiva de que instituições e grupos portugueses possam considerar, com realismo, a curto ou a médio prazo, uma alternativa nacional aos laboratórios estrangeiros a que vêm recorrendo para a satisfação da sua necessidade de análise de dioxinas. A mesma falta de resposta resulta também em prejuízo dos próprios grupos, na eventualidade de custos mais reduzidos em laboratórios nacionais e ainda, numa perspectiva mais ampla, em prejuízo

colectivo, já que desta forma estão a ser canalizados, para laboratórios estrangeiros, recursos que poderiam contribuir para a necessária e urgente capacitação analítica dos laboratórios nacionais.

### 3.ª - Actividade nacional no domínio das dioxinas

Apesar das limitações estruturais e da ausência de programas nacionais ou regionais de enquadramento para a caracterização e controlo da situação nacional a respeito das dioxinas, o Encontro revelou a existência, no país, de actividades de investigação nestes compostos, que são transversais a toda a temática, desde a formação das dioxinas até à exposição humana, e que abarcam aspectos variados da determinação analítica e dos efeitos adversos na saúde.

As comunicações apresentadas no Encontro, relativamente ao tema da **formação e fontes de dioxinas**, descreveram o que de mais recente se conhece sobre os mecanismos de formação e destruição de dioxinas em vários processos térmicos industriais, tendo sido detalhado o que em Portugal se está a fazer neste domínio, nomeadamente no Instituto de Soldadura e Qualidade, no Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI) e na empresa EnviEstudos. A caracterização de emissões em unidades industriais nacionais (principalmente as de fabrico de aço, fundições, crematórios, incineradoras) e o tratamento, monitorização e controlo dessas emissões foram também objecto de várias comunicações, correspondentes a diversos estudos desenvolvidos no Instituto do Ambiente e Desenvolvimento (IDAD) de Aveiro, no Instituto de Ambiente (IA) e na VALORSUL (Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos da Área Metropolitana de Lisboa Norte, S. A.). No geral, estes trabalhos são pontuais e localizados, com excepção do estudo efectuado, durante alguns anos, pelo IDAD, com o objectivo de contribuir para um inventário de emissões à escala da UE, e do trabalho da VALORSUL, de análise evolutiva, entre o período prévio e o posterior ao início de funcionamento da sua unidade de incineração.

No que diz respeito à caracterização da **exposição humana** no país, as comunicações apresentadas no Encontro revelaram que estão em curso três programas de monitorização, todos desenvolvidos no contexto da Monitorização Externa de instalações de incineração de resíduos sólidos, na componente de Monitorização da Saúde Pública. Estes Programas, da responsabilidade científica e técnica respectivamente do IDAD (no que respeita à incineradora da LIPOR-II) e do Instituto de Medicina Preventiva da Faculdade de Medicina de Lisboa (para os Programas relativos às incineradoras da

VALORSUL e da ETRS da Região Autónoma da Madeira), promovem a determinação de dioxinas no leite materno e no sangue da população adulta das envolventes de cada uma daquelas instalações de incineração, sendo os doseamentos realizados em laboratórios estrangeiros.

Num estudo de revisão também apresentado no Encontro, da autoria de alguns dos cientistas (P. Füst e O. Pöpke, Alemanha) que há mais tempo se dedicam à investigação nesta área, os resultados já disponíveis para os Programas nacionais (que recentemente tinham sido publicados) foram comparados com resultados obtidos em vários países. O estudo evidencia que, embora baixos no contexto internacional, os níveis já conhecidos para Portugal demonstram, como seria de esperar, que a exposição ambiental a dioxinas é também uma realidade nacional, que clama por estratégias de redução e controlo efectivos através de intervenções multisetoriais concertadas, a exemplo do que tem vindo a ser feito em vários países Europeus, nomeadamente na Alemanha.

As comunicações apresentadas relativamente aos níveis ambientais e nas cadeias alimentares retratam a investigação que foi ou está a ser realizada no país, por instituições ou grupos nacionais como o INETI, IDAD, IA, IPIMAR, FCUL (Centro de Ecologia e Biologia Vegetal, Departamento de Biologia Animal – Centro de Biologia Ambiental e Instituto de Oceanografia), Grupo de Ambiente do Instituto Superior Técnico, Museu, Laboratório e Jardim Botânico e Universidade Atlântica, e pelo Laboratório ERGO, Alemanha, no âmbito dum estudo Europeu que incluiu amostras portuguesas.

Na sua maioria, as comunicações caracterizaram a contaminação por dioxinas em compartimentos como o ar (nomeadamente nas áreas metropolitanas de Lisboa e Porto, com carácter de rotina, e, pontualmente, na região Centro), sedimentos, seres vivos pertencentes a diferentes níveis tróficos e em alguns produtos alimentares consumidos em Portugal. Os resultados apresentados dão conta dum leque muito diversificado de situações em qualquer dos compartimentos ambientais estudados, apontando, mais uma vez, a necessidade de impulsionar infra-estruturas e estudos, geradores de informação de base para a adopção das medidas mais eficazes ao controlo das actividades susceptíveis de produzirem dioxinas e/ou promoverem a contaminação ambiental por compostos deste tipo. Ainda na mesma temática, foram também apresentadas comunicações que reflectem investigação na perspectiva complementar da avaliação da possibilidade e conveniência de se utilizarem líquenes como biomarcadores para a caracterização da contaminação ambiental.

As comunicações que abordaram os **aspectos legislativos, regulamentares e éticos** relativos a dioxinas



documentaram as respostas que têm sido dadas por entidades legisladoras e de regulamentação, nacionais e internacionais e sobretudo comunitárias, à profunda preocupação das populações e da própria comunidade científica, a respeito da exposição a dioxinas e dos seus efeitos no ambiente e na saúde humana.

Concluiu-se que, sobretudo nas duas últimas décadas, tem sido proposta ampla legislação e estabelecidos diversos princípios norteadores que procuram avaliar o estado do ambiente e do ecossistema e, directa ou indirectamente, reduzir as emissões e a exposição humana, na perspectiva de proteger o Ambiente e a Saúde Pública. Concluiu-se também que os quadros legislativo e regulamentar, existentes no país para a limitação e controlo da presença de dioxinas nos vários compartimentos ambientais, seriam suficientes, se plenamente aplicados.

Por tudo isto, e em síntese, concluiu-se ser indispensável:

- desenvolver planos de acção e aplicar os poucos que existem, no sentido de colmatar as enormes lacunas de informação já amplamente identificadas;
- desenvolver programas de acompanhamento, a fim de verificar o cumprimento da legislação existente e controlar os efeitos da sua aplicação;
- promover campanhas de esclarecimento aos cidadãos, que reduzam as suas preocupações, sem deixar de os alertar para os riscos que a exposição a dioxinas possa acarretar, estimulando ainda a intervenção potencial de cada cidadão para a redução da contaminação ambiental por aqueles compostos e, conseqüentemente, na protecção da sua saúde.



# Necessidade de Análise de Dioxinas nas Áreas da Saúde e do Ambiente. Problemática Analítica destes Compostos e Qualidade dos Resultados

JOSEP RIVERA<sup>1</sup>, ESTEBAN ABAD<sup>1</sup>

## ANTECEDENTES

La necesidad del análisis de dioxinas y furanos en las áreas de salud y medio ambiente obedecen a mecanismos de prevención de la población a la exposición de contaminantes químicos que poseen una gran toxicidad a concentraciones muy bajas. Ello conlleva el diseño de programas de estudio y esquemas de análisis que incluyen la determinación específica de compuestos a niveles del orden de la traza y ultratrazas en una gran variedad de matrices, tanto ambientales como biológicas.

Los recientes problemas de contaminación en alimentos por dioxinas y furanos causados de forma accidental han provocado una amplia repercusión social, poniendo en tela de juicio todos aquellos procesos involucrados en la cadena de suministro de alimentos, tanto a los destinados al consumo humano como al animal. Como resultado de ello, ha sido el establecimiento en el Marco Legal Europeo de las medidas legales y sanitarias que eviten en mayor medida una exposición continuada de la población a estos contaminantes. Aunque se sabe que la principal vía de exposición a dioxinas en humanos se produce a través de la dieta, poca información se ha recabado todavía sobre las potenciales fuentes difusas que afectan todas etapas anteriores que incluyen la elaboración de los alimentos.

compuestos organoclorados, también conocidas como dioxinas y furanos o simplemente dioxinas. Estas dos familias de sustancias engloban un total de 210 compuestos diferentes divididos en 135 furanos y 75 dioxinas (Figura 1).

Dioxinas y furanos son sustancias con un marcado carácter antropogénico resultado de una gran variedad de procesos industriales, los cuáles contribuyen en la formación de estas sustancias siempre como productos secundarios no deseados. Son compuestos que presentan unas propiedades físico-químicas caracterizadas por una gran estabilidad térmica y química, así como un gran carácter lipofílico. Son sustancias capaces de bioacumularse y biomagnificarse lo que genera el marco ideal de lo que se conoce como un contaminante persistente potencialmente muy tóxico. Sin embargo, no todas las dioxinas son tóxicas sino que de los 210 compuestos se han manifestado como tales aquellos que presentan cloro al menos en las posiciones 2,3,7,8, en total 17 compuestos divididos en 7 dioxinas y 10 furanos. De todos ellos ha sido la 2,3,7,8-policlorodibenzo-p-dioxina la sustancia con mayor grado de toxicidad. De hecho en febrero de 1997, la OMS declaró a esta sustancia como cancerígena en humanos (Van den Berg y col., 1998).

## INTRODUCCIÓN

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs) son dos familias de

<sup>1</sup> Laboratori d'Espectrometria de Masses, Dept. D' Ecotecnologies, IIQAB-CSIC  
Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona (Spain). Fax: 34-3-204.59.04, E-mail: jraeco@iiqab.csic.es

Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.

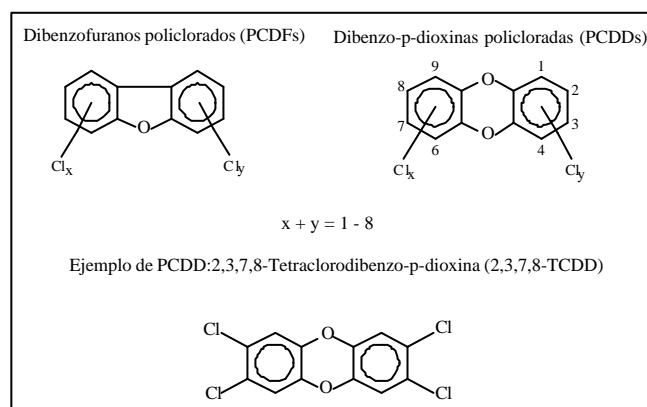


Figura 1. Detalle de las estructuras químicas de las PCDDs/PCDFs.

El diferente comportamiento toxicológico de PCDDs/PCDFs en función del grado y orden de cloración obliga a tratar de forma especial la cuantificación de dichos compuestos. De hecho, el principal objetivo será conocer el potencial toxicológico real de la mezcla de dioxinas y furanos presente en una determinada muestra. Normalmente en muestras reales nunca se encuentra un sólo isómero sino que tenemos un perfil que incluye, dependiendo del tipo de matriz, una mezcla de isómeros tóxicos y no tóxicos. Una de las medidas sugeridas por la NATO/CCMS en 1988 para evaluar dicha toxicidad fue el empleo del concepto de TEF (Toxic Equivalent Factor: 'factor de equivalencia tóxica'), este concepto ya había sido propuesto previamente por Grant en 1977. El método se basa en dos hechos probados:

- Los compuestos que se encuentran clorados en la posiciones 2,3,7,8 presentan de forma cualitativa un mecanismo de acción idéntico, aunque la potencia puede variar de unos compuestos a otros.
- La respuesta tiene carácter aditivo cuando nos encontramos con mezclas de estas sustancias, que es lo que sucede habitualmente.

En base a estos dos hechos se asigna un factor de equivalencia tóxica (TEF) a cada uno de los congéneres en función de su potencial toxicológico relativo al compuesto más tóxico, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina. Esta propuesta ha sido ampliamente aceptada a nivel internacional, estableciéndose así los I-TEF (International Toxic Equivalent Factor: 'factor de equivalencia tóxica internacional'). De aquí se deriva un nuevo concepto: el 'Toxic Equivalent Quantitated' o equivalente tóxico total (TEQ), que es el resultado de

multiplicar la concentración de cada congénere por su TEF. De esta forma la toxicidad de una mezcla de PCDDs/PCDFs se expresa como la suma de los TEQs obtenidos para cada uno de los 17 isómeros tóxicos, obteniéndose así un único valor que permite que una mezcla de sustancias pueda ser evaluada como si tan sólo estuviera presente la 2,3,7,8-TCDD.

Las nuevas tendencias incluyen el análisis de otra familia de sustancias, concretamente los bifenilos policlorados. Los bifenilos policlorados constituyen una familia de sustancias organocloradas formadas por dos anillos bencénicos a través de un enlace C-C y con una distribución de átomos de cloro que van desde 1, los monoclorados, hasta los de mayor grados de cloración, esto es, 10. De este grupo de sustancias, 12 presentan un comportamiento toxicológico similar al de las dioxinas y furanos, y es por ello que les ha sido asignado un factor de equivalencia tóxica relativo a la 2,3,7,8-TCDD. A modo de indicación, en la tabla 1 se encuentran los factores de toxicidad de los llamados 'dioxin-like PCBs'.

#### ANÁLISIS DE DIOXINAS Y FURANOS

Los métodos de análisis empleados en la determinación de las PCDDs/PCDFs han de satisfacer unos requisitos mínimos que garanticen la calidad de los resultados, tales como una elevada sensibilidad, selectividad, especificidad y robustez. En la actualidad, esto sólo se puede garantizar mediante la utilización de la espectrometría de masas de alta resolución acoplada a la cromatografía de gases de alta resolución, y utilizando la dilución isotópica como método de cuantificación. No obstante, en la actualidad

**TABLA 1.** Factores de Equivalencia Tóxica (WHO-TEF).

Compuesto	Factor de equivalencia tóxica	Compuesto	Factor de equivalencia tóxica
2,3,7,8-TCDF	0.1	2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	1,2,3,7,8-PeCDD	1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	0.01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	OCDD	0.0001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01		
OCDF	0.0001		
PCB#77	0,0001	PCB#105	0,0001
PCB#81	0,0001	PCB#114	0,0005
PCB#126	0,1	PCB#118	0,0001
PCB#169	0,01	PCB#123	0,0001
		PCB#156	0,0005
		PCB#157	0,0005
		PCB#167	0,00001
		PCB#189	0,0001

se realizan estudios dirigidos a la introducción de técnicas de bioensayo o la utilización de otras técnicas instrumentales, como por ejemplo la detección por espectrometría de masas con un analizador de trampa iónica.

Los avances en los estudios toxicológicos más recientes han puesto de manifiesto que de los 210 compuestos que forman la familia de las dioxinas y furanos, tan solo una selección de 17 compuestos (aquellos que presentan cloro en las posiciones 2,3,7,8) han demostrado ser tóxicos. A fin de facilitar la evaluación de los resultados obtenidos se utiliza el concepto de factores de equivalencia tóxica (TEF) que permite expresar las concentraciones de mezclas de dioxinas, furanos y bifenilos relativos al compuesto más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD. Estos TEF varían con cada uno de los congéneres. El sumatorio del producto de la concentración por el TEF asignado a cada congener nos proporciona la concentración de PCDDs/PCDFs expresadas en equivalentes tóxicos (TEQs). En este sentido, los procedimientos analíticos más aceptados proponen la determinación específica de los 17 isómeros tóxicos, toda vez que se cada se tratan de incluir algunos congéneres pertenecientes a la familia de los bifenilos policlorados, concretamente, los coplanares. Las etapas fundamentales que definen la metodología analítica son los siguientes:

**Toma de muestra:** La recolección de la muestra constituye una de las etapas más importantes del análisis, a menudo de no fácil ejecución. Los criterios en los que se fundamenta la toma de muestra vienen definidos por el tipo de determinación y están orientados en la dirección de obtener una muestra lo más representativa posible. A modo de ejemplo, la Norma Europea EN-1948:1996 establece los criterios para la toma de muestra de dioxinas en fuentes estacionarias. De igual forma, el procedimiento T09 de la US EPA proporciona las etapas para la toma de muestras en aire ambiente. Recientemente y en el Marco de la Unión Europea han entrado en vigor diferentes documentos en forma de Directivas o Reglamentos que establecen los criterios para la recolección de muestras representativas para el análisis dioxinas en alimentos.

**Extracción:** El objetivo de esta etapa analítica es recuperar de forma cuantitativa las dioxinas y los furanos contenidos en las muestras mediante procedimientos adecuados a las características particulares de cada tipo de matriz. Con frecuencia la extracción se tiene que complementar con etapas adicionales, anteriores o posteriores a la misma, cuya finalidad es la de liberar los analitos cuando éstos presentan una fuerte interacción con la matriz o la de eliminar componentes que forman parte de ésta y que pueden interferir en etapas posteriores del análisis. Tras la recolección de la muestra y previamente a la extracción, o en su caso al tratamiento preliminar, se

procede a la adición de patrones de referencia marcados isotópicamente con  $^{13}\text{C}$  para la cuantificación final por el método de la dilución isotópica.

**Purificación y fraccionamiento:** Desde un punto de vista analítico el principal objetivo de un proceso de purificación es la obtención de un extracto apto para el análisis. La elección de la secuencia de etapas a seguir depende en gran medida de la técnica empleada para la identificación y cuantificación de los congéneres de interés, no obstante la sílice, el Florisil, la alúmina o el carbón activo son adsorbentes que se emplean comúnmente en este tipo de análisis. Incluso en determinados casos algunos de estos adsorbentes pueden modificarse con ácidos, bases, etc., adquiriendo así las propiedades del modificador. Estos métodos que se desarrollaron hace ya varias décadas todavía hoy en día se encuentran incluidos en la mayoría de protocolos oficiales previamente mencionados.

Las técnicas de extracción permiten recuperar de forma cuantitativa los analitos de interés, sin embargo un gran número de sustancias son coextraídas simultáneamente. Esto obliga a incluir en las metodologías etapas de purificación y fraccionamiento del extracto que permitan la eliminación de las sustancias interferentes y el aislamiento a un nivel aceptable de los analitos. Los procedimientos de purificación y fraccionamiento que se siguieron en este estudio se basan en técnicas cromatográficas de adsorción sólido-líquido basados en el empleo de diferentes adsorbentes como la sílice modificada (ácido sulfúrico, sosa, etc.), Florisil, Alúmina Básica y carbón activo. Para el fraccionamiento y recuperación de los analitos de interés se emplearon disolventes o mezclas de disolventes tan comunes como n-Hexano, Tolueno, Éter etílico o el Diclorometano, todos ellos de calidad para análisis de trazas orgánicas.

**Análisis Instrumental:** Con frecuencia, la determinación final se realiza mediante cromatografía de gases de alta resolución acoplada al espectrómetro de masas de alta resolución. El acoplamiento entre la cromatografía de gases de alta resolución y la espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS) es una herramienta muy útil en la determinación de trazas orgánicas en muestras ambientales. La sensibilidad, selectividad y especificidad que es capaz de aportar la convierten hoy por hoy en la técnica más adecuada para el análisis de PCDDs/PCDFs.

La HRGC permite no sólo realizar la separación de PCDDs/PCDFs por grupos homólogos de grado de cloración, sino que además logra obtener también una buena separación de los isómeros de interés. Esta separación se ha realizado mediante el empleo de columnas capilares de carácter apolar tipo J&W DB-5 o J&W DB-5ms.

La aplicación de la espectrometría de masas en las

determinaciones de dioxinas y furanos aporta la selectividad y sensibilidad requeridas para este tipo de determinaciones, ya que es capaz de discriminar entre masas muy similares y por otro lado se alcanzan límites de detección muy bajos, incluso de unos pocos femtogramos. En este sentido, la norma EN-1948:1996 indica la necesidad de emplear instrumentos capaces de alcanzar un poder de resolución de 10.000.

En la separación de los iones se emplea un analizador de sector magnético de doble enfoque, en nuestro caso de configuración EBE, o sea, un analizador electroestático seguido de un analizador magnético y finalmente otro analizador electroestático. Esta disposición tiene especial interés ya que permite mejorar el enfoque del haz de iones y por lo tanto aumentar la resolución e incrementar la sensibilidad. Otras configuraciones son utilizadas, como BE, con las cuales se consiguen especificaciones de resolución y sensibilidad comparables-

Los iones se obtienen con una fuente de impacto de electrones (EI), en el caso de la detección de PCDDs/PCDFs se ha observado que la energía de ionización que proporciona mayor sensibilidad gira en torno a los 30-40 eV. En la detección final se emplea un detector de centelleo de fósforo con fotomultiplicador o un multiplicador de electrones, dependiendo de los constructores de equipos.

En lo que se refiere a la sensibilidad del instrumento y para el caso concreto del análisis de PCDDs/PCDFs, en el registro selectivo de dos iones correspondientes a la 2,3,7,8-TCDD nativa ( $m/z$ : 319.8965 y 321.8936) y otros dos correspondientes a la dioxina marcada isotópicamente con  $^{13}\text{C}12$ , así como el lock-mass, la inyección de 100 fg de 2,3,7,8-TCDD a un poder de resolución de 10.000 y empleando una columna DB-5 de 30 m presenta una relación S/N > 400

Los diferentes isómeros de PCDDs/PCDFs se identifican específicamente por la señal que presentan dos de los iones moleculares [M], [M+2] ó [M+4] del isómero nativo y los correspondientes marcados con  $^{13}\text{C}12$ , por la relación isotópica y por los tiempos de retención cromatográficos.

Previamente al análisis de la muestra se procede al reglaje del instrumento, a la elaboración de las rectas de calibrado y a la determinación del intervalo de linealidad para cada uno de los 17 isómeros tóxicos. A partir de aquí se obtienen los factores de respuesta relativos (RRFs) que se emplean posteriormente en la cuantificación.

Para garantizar la calidad de los resultados obtenidos tras la secuencia analítica el Laboratorio aplicará las conocidas como medidas de control y seguridad o también 'Quality Control (QC) and Quality Assurance (QA)', que incluyen la realización de blancos que cubran todo el protocolo de análisis, la realización de replicado de mues-

tras, la adquisición y análisis de materiales certificados de análisis y finalmente la participación en ejercicios interlaboratorios internacionales organizados por Entidades de reconocido prestigio en el campo de las dioxinas y compuestos relacionados.

### ALGUNOS EPISODIOS RECIENTES DE CONTAMINACIÓN POR DIOXINAS

En la actualidad, es un hecho bastante aceptado por la comunidad científica que las principales vías de exposición a estos contaminantes de la población en general son, por orden de importancia, la ingesta a través de la dieta, con más del 95%, seguido de la inhalación a través de la respiración y el contacto dérmico (Van den Berg y col., 1998).

Los primeros antecedentes sobre la presencia de dioxinas están íntimamente relacionados con la gestión de residuos y más concretamente con aquellos procesos que incluyen tratamientos térmicos como práctica habitual, cuyo ejemplo más representativo es la incineración. Los primeros datos que se observan en la literatura fueron descritos por Olie y col. en 1977. Con posterioridad a este estudio, se han descrito diversos trabajos en los cuáles se observa la influencia de una fuente de contaminación en los niveles de dioxinas observados en la producción láctea de una zona que se encuentre bajo la influencia del penacho de una incineradora. Aplicado al caso concreto de España, son varios los ejemplos que se pueden citar como el estudio que se realizó en las plantas incineradoras de Barcelona (TERSA-Montcada i Reixac) y Tarragona (Sirusa) y cuyos resultados se han publicado en sendos artículos (Abad y col., 2001; Abad y col., 2002d).

Este tipo de estudios derivaron en otros muchos que demostraban la ubicuidad de estos contaminantes en todos los estamentos medioambientales y a todos los niveles de la cadena trófica (Fiedler y col., 1996). En este sentido, la atmósfera se ha constatado como el compartimento medioambiental que recibe más directamente la influencia de este tipo de procesos industriales.

Los episodios de contaminación de alimentos por dioxinas, furanos y bifenilos policlorados acaecidos recientemente tanto en el seno de países de la Unión Europea como en otros países no pertenecientes a la misma ha desatado una fuerte polémica tanto en el seno de la comunidad científica como en la población en general. Al final de la cual se pone en entredicho aspectos relacionados con la seguridad de los alimentos, algunos de ellos de primera necesidad.

Por citar algunos ejemplos, podemos mencionar el episodio de contaminación acaecido en Bélgica en Mayo

en 1999 en el que los piensos consumidos por animales de granja presentaban un elevado grado de contaminación por dioxinas. Este hecho, en principio aislado y accidental, vino acompañado de otros similares como por ejemplo el detectado en Alemania, en el que los piensos utilizados en la alimentación de ganado vacuno produjo a su vez la contaminación de la leche que se obtenía de la explotación de estos animales (Malisch et al., 2000a y b).

Otro episodio singular fue el detectado en USA (Rappe y col., 1998 y 2000, Ferrario y col., 1999), los cuáles determinaron niveles importantes de dioxinas y furanos en materiales minerales tales como el kaolín, un componente muy utilizado como antiaglutinante en la elaboración de piensos. Este hecho provocó una reacción en el seno de la UE que se tradujo en la realización de estudios y proyectos conducentes a la obtención de información que permitiera poner a punto las medidas necesarias para evitar el riesgo de exposición a estos contaminantes (Abad y col., 2002e).

En el año 2000, en España, se produjo el que se ha conocido como 'el caso del cloruro de colina'. A principios del mes de Junio, algunos laboratorios de alemanes, dentro de un programa rutinario de control de piensos detectaron niveles significativamente elevados de dioxinas. El seguimiento de estos piensos dio como resultado la existencia de partidas de un *premix* de cloruro de colina contaminado por dioxinas. Dicho *premix* es un componente habitual en la elaboración de piensos por sus muchas implicaciones en diversas funciones metabólicas de los animales. En general, se trata de un producto que se comercializa sobre un excipiente sólido que puede ser de naturaleza vegetal (serrín de pino, cáscara de almendra, zuro de maíz, etc.) o mineral (sílice).

La detección de episodio de contaminación dio como resultado al desarrollo de un intenso programa de seguimiento de aquellas sustancias susceptibles de estar contaminadas. La ausencia de dioxinas en el producto puro, el cloruro de colina, avalaba la hipótesis de que la fuente de contaminación provenía del excipiente. Análisis posteriores demostraron que la contaminación se produjo por la utilización indebido de serrín de pino tratado con pentaclorofenol (PCP) en una planta de preparación de este premix ubicada en nuestro país. La utilización de este tipo de materiales no solo está prohibida, sino que es un hecho contrastado que la formulaciones técnicas como el PCP contienen niveles importantes de dioxinas y furanos que aparecen en su elaboración como productos secundarios no deseados (Llerena y col., 2001).

## MARCO LEGAL

La respuesta de las Autoridades Públicas ha sido el establecimiento de las medidas legales y sanitarias destinadas a evitar tanto como sea máximo posible una eventual exposición a estos contaminantes por dioxinas y furanos. En la tabla 2 podemos observar algunos ejemplos sobre los valores máximos permitidos en alimentos destinados al consumo humano. De igual forma en la tabla 3 se muestran los niveles máximos de dioxinas permitidos en alimentos destinados al consumo animal. Al mismo tiempo se han realizado grandes esfuerzos en la ejecución de programas de vigilancia en los cuáles se han determinado los niveles de dioxinas y furanos en alimentos para reducir al máximo la exposición de estos contaminantes a través de la alimentación.

**TABLA 2** Niveles máximos de dioxinas en alimentos (Reglamento CE Nº 2375/2001 del Consejo por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios).

Productos	Contenido máximo de dioxinas	Unidades
Carne y productos a base de carne procedentes de:		
• Rumiantes	3	pg WHO-TEQ/g grasa
• Aves de corral y caza de cría	2	pg WHO-TEQ/g grasa
• Cerdos	1	pg WHO-TEQ/g grasa
Hígado y productos derivados	6	pg WHO-TEQ/g grasa
<b>Carne de pescado y productos de la pesca y productos derivados</b>	<b>4</b>	<b>pg WHO-TEQ/g fresco</b>
Leche y productos lácteos, incluida la grasa láctea	3	pg WHO-TEQ/g grasa
Huevos de gallina y ovoproductos		pg WHO-TEQ/g grasa
Aceites y grasas		
Grasas animales de:		
• Rumiantes	3	pg WHO-TEQ/g grasa
• Aves de corral y caza de cría	2	pg WHO-TEQ/g grasa
• Cerdos	1	pg WHO-TEQ/g grasa
• Grasas animales premezcladas	2	pg WHO-TEQ/g grasa
Aceites vegetales	0.75	pg WHO-TEQ/g grasa
Aceites de pescado destinado al consumo humano	2	pg WHO-TEQ/g grasa

**TABLA 3.** Niveles máximos de dioxinas en alimentos destinados al consumo animal (Directiva 2001/102/CE del Consejo relativa a las sustancias y productos indeseables en la alimentación animal)

Productos	Contenido máximo de dioxinas	Unidades
Todas las materias para la alimentación animal de origen vegetal, incluidos los aceites vegetales y los subproductos	0.75	ng WHO-TEQ/kg
Minerales	1	ng WHO-TEQ/kg
Grasa animal, incluida la grasa de leche y la grasa de huevo	2	ng WHO-TEQ/kg
Otros productos de animales terrestres, incluidos la leche y los productos lácteos y los hieovos y los ovoproductos	0.75	ng WHO-TEQ/kg
Aceites de pescado	6	ng WHO-TEQ/kg
Pescados, otros animales marinos, sus productos y subproductos excepto el aceite de pescado	1.25	ng WHO-TEQ/kg
Piensos compuestos, excepto los piensos para animales de peletería de compañía y para peces	0.75	ng WHO-TEQ/kg
Piensos para peces y alimentos para animales de compañía	2.25	ng WHO-TEQ/kg

## BIBLIOGRAFÍA

- Abad, E., Gustems, Ll., Massagué, G., Puig, O. and Rivera, J., 2002b. Surveillance programme on dioxin levels in ambient air sites in Catalonia (Spain). *Revista: Chemosphere* 49, 697-702
- Abad, E., Adrados M.A., Caixach, J. and Rivera, J. 2002c. Dioxin Abatement Strategies at the Municipal Waste Management plant of Tarragona (Spain). *Environmental Science and Technology* 36, 92-99 (2002).
- Abad, E., Caixach, J. and Rivera, J. 2002d. Improvements in the Dioxin Abatement Strategies at the Municipal Waste Management plant in Barcelona. *Chemosphere* (Accepted August 2002, In press)
- Abad, E., Llerena, J.J., Sauló, J., Caixach, J. and Rivera, 2002e. Comprehensive study on dioxin contents in binder and Anti-caking agent feed additives. *Chemosphere* 46, 1417-1421 (2002)
- Abad, E., Llerena, J.J., Sauló, J., Caixach, J. and Rivera, J., 2002f. Study on PCDDs/PCDFs and co-PCBs content in food samples from Catalonia (Spain). *Chemosphere* 46, 1435-1441
- Council Directive 2001/102/EC of 27 November 2001 amending Directive 1999/29/EC on the undesirable substances and products in animal nutrition, 2002. *Official Journal of the European Communities*, January 10th 2002, L 6/45-49.
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., 2000. Determination of PCDDs and PCDFs in different animal feed ingredients *Organohalogen Compd.* 47, 330-333.
- EPA, method 1613, Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotopic Dilution HRGC-HRMS, Washington, DC. (1994).
- Ferrario, J. McDaniel, D., Byrne, C., 1999. The isomer distribution and congener profile of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) in ball clay from the Mississippi Embayment (Sledge, Mississippi). *Organohalogen Compd.* 40, 95-97.
- Fiedler H., 1996. Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. *Chemosphere* 32, 55-64.
- Llerena, J.J., Abad, E., Caixach, J. and Rivera, J., 2001. A new episode of PCDDs/PCDFs feed contamination in Europe: The choline chloride. *Organohalogen Compds* 51, 283-286.
- Malisch, R., 2000a. PCDD/F in kaolinitic clays and its relevance for feedingstuff, food and cosmetics. *Organohalogen Compd.* 47, 236-329.
- Malisch, R., Fürst, P., 2000b. Background contamination of feedstuff with dioxins. *Organohalogen Comp.* 47, 322-325.
- NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Moder Society): International Toxicity Equivalency Factors (I-TEF) method risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. North Atlantic Treaty Organization, Brussels, report no. 176 (1988).
- Olie K., Vermeulen P.L. and Hutzinger O., 1977. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* 6, 455-459.
- Rappe, C., Bergek, S., Fiedler, H., Cooper, K., 1998. PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA. *Chemosphere* 36, 2705-2720.
- Rappe, C., Anderson, R. 2000. Concentrations of PCDDs in ball clay and kaolin. *Organohalogen Compd.* 46, 9-11.
- Reglamento CE Nº 2375/2001 del Consejo por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminates en los productos alimenticios
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S.H. Schrenk, D., Rillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., and Zachrewski, T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Persp.* 106, 775-792.

## Formação e Destruição de Dioxinas em Processos de Combustão e Co-Combustão

I. CABRITA<sup>1</sup>, I. GULYURTLU<sup>1</sup>, F. PINTO<sup>1</sup>, D. BOAVIDA<sup>1</sup>, P. COSTA<sup>1</sup>, L. RACHA<sup>1</sup>

### RESUMO

A emissão de dioxinas e furanos em fontes estacionárias é responsável pela contaminação directa através da inalação de partículas e ainda pela contaminação da cadeia alimentar, esta responsável por 90% da exposição humana a este tipo de compostos. Sendo a combustão e co- combustão responsáveis, em muitos dos casos, por tais emissões, o INETI tem desenvolvido projectos de I&D com vista à aplicação de tecnologias mais eficientes na redução e controlo das emissões destes poluentes, com o objectivo último da criação de tecnologias nacionais nesta área.

**Palavras-chave:** Combustão, Co- combustão, Dioxinas, Furanos.

RFML 2003; Série III; 8 (4): 225-235

### INTRODUÇÃO

Nos países com um desenvolvimento industrial elevado, a ocorrência dos compostos da extrema toxicidade - as dioxinas e furanos - em geral não se pode evitar completamente no ambiente. Apesar de essas composições só se encontrarem em teores e concentrações muito baixas (vestigiares), é possível a sua determinação e doseamento. Há vários anos houve um extensivo desenvolvimento no campo dos métodos e normas técnicas, de tal modo que hoje em dia há resultados que cumprem as exigências dos sistemas de qualidade. Devido a tais exemplos pode demonstrar-se, que com as medidas de investigação das fontes e de modificação dos processos industriais, é possível diminuir bastante os impactes no ambiente.

A identificação das fontes emissoras de dioxinas/furanos é tão importante quanto a clarificação, através da investigação das fontes e das metodologias de controlo, dos mecanismos de formação/destruição responsáveis pela ocorrência antropogénica destas substâncias.

A mitigação dos impactes ambientais e de saúde pública associados a estes compostos engloba

necessariamente acções preventivas (correção na fonte), apenas possíveis através da modificação dos processos responsáveis pela sua génese.

A diminuição dos quantitativos residuais resultantes dos processos tecnicamente incontornáveis, passam pelo tratamento adequado dos efluentes gasosos produzidos, tratamento esse, que será tanto mais eficiente quanto maior for o conhecimento sobre os comportamento destas substâncias.

O termo dioxinas é usado para denominar uma família de compostos aromáticos, planares, tricíclicos constituída por dois grupos de compostos:

**Dibenzeno-p-dioxinas policloradas (PCDD)**  
**Dibenzofuranos policlorados (PCDF)**

com as estruturas básicas apresentadas na Figura 1.

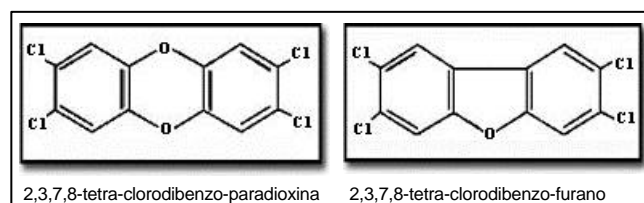


Figura 1. Estruturas básicas de dioxinas e furanos

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia.  
Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.



As PCDD são constituídas por dois anéis de benzeno ligados entre si por duas pontes de oxigénio; diferindo dos PCDF pelo facto de possuírem apenas uma ponte de oxigénio. Em ambos os grupos, os átomos de hidrogénio ligados aos átomos de carbono 1 a 4 e 6 a 9 podem estar substituídos por átomos de cloro, originando 210 compostos diferentes, i.e. 75 PCDD e 135 PCDF que diferem entre si no número (de um a oito) e posição dos átomos de cloro, os quais são normalmente referidos como congéneres, dos quais 17 são considerados potencialmente tóxicos.

Hoje em dia, o termo dioxinas é frequentemente utilizado para referir, não só os PCDD e PCDF, mas um conjunto de substâncias que exibem uma actividade semelhante às dioxinas onde se incluem os Bifenilos policlorados (PCB). Recentemente apareceu a denominação de POPs ou Poluentes Orgânicos Persistentes para designar estes compostos no seu todo.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), existem cerca de 419 substâncias do tipo dioxinas, sendo que, no entanto, apenas 30 são consideradas como tendo toxicidade significativa. Pensa-se que esta toxicidade esteja relacionada com a presença de quatro ou mais átomos de cloro em cada molécula, já que é o denominador comum deste grupo. A 2,3,7,8-tetra-clorodibenzo-paradioxina (TCDD) é a substância mais tóxica dentro do grupo das dioxinas.

A natureza complexa das misturas de dioxinas/furanos faz com que a avaliação do risco humano seja complicada. Para contornar este problema foi desenvolvido o conceito de "Toxic Equivalence Factors" (TEFs), que representa a toxicidade relativa de um composto do grupo das dioxinas/furanos relativamente à TCDD, cujo valor de TEF se assume como sendo 1. Os valores de TFE para um composto e a sua concentração podem ser utilizados para calcular o "Toxic Equivalent" (TEQ), sendo este valor igual ao produto do TEF pela concentração. Existem duas formas de cálculo dos TEQ, o internacional (I-TEQ) e o da "World Health Organization" (WHO-TEQ), os quais não são directamente comparáveis, mas estão próximos. Na tabela 1 apresentam-se os valores de I-TEF para diversas dioxinas e furanos.

## MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE DIOXINAS

As dioxinas/furanos são essencialmente subprodutos dos processos industriais, no entanto processos naturais como erupções vulcânicas e fogos florestais também estão na sua origem, embora em menor proporção.

As dioxinas/furanos são compostos orgânicos formados em condições de combustão incompleta, condições estas que favorecem as reacções complexas que ocorrem na

TABELA 1. "International Toxic Equivalence Factors" [1]

Composto	I-TEF
<b>Dibenzo-p-dioxinas</b>	
2,3,7,8 – TCDD	1
1,2,3,7,8 – PnCDD	0,5
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDD	0,01
OCDD	0,001
<b>Dibenzofuranos</b>	
2,3,7,8 – TCDF	0,1
1,2,3,7,8 – PnCDF	0,05
2,3,4,7,8 – PnCDF	0,5
1,2,3,4,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 – HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9 – HpCDF	0,01
OCDF	0,001

matriz de cinzas volantes na presença de compostos clorados, catalisadores e de uma fonte de carbono numa gama de temperatura variável entre 200 e 500°C. De uma forma geral, nos processos térmicos foram identificadas as seguintes condições favoráveis para a formação de PCDDs/PCDFs:

- presença dos compostos orgânicos do tipo fenol;
- compostos clorados precursores;
- presença de catalisadores (Ex. cobre);
- temperaturas no processo entre 200 - 600°C;
- equipamento de controle de poluição operando entre 200 - 400 °C;

Em última análise a formação destes compostos requer necessariamente uma fonte de cloro, uma fonte de matéria orgânica e um ambiente térmico ou quimicamente reactivo; o predomínio de tais condições potencia a formação deste tipo de compostos.

Tais condições encontram-se designadamente nas seguintes indústrias:

- Processos metalúrgicos e siderúrgicos
- Indústrias de fabrico de equipamentos de frio e de óleos de aquecimento
- Processos da indústria de celulose e papel
- Processos da indústria química que manipulem produtos clorados

- Incineração de resíduos sólidos urbanos ou resíduos perigosos
- Incineração de resíduos hospitalares
- Incineração de lamas de depuração de ETAR's
- Processos de reciclagem de metais

Como as dioxinas/furanos apresentam efeitos tóxicos em teores muito baixos, são também necessários apenas teores baixos dos produtos base, para produzir consideráveis quantidades dessas substâncias. E é bem conhecido que vestígios de composições orgânicas, de cloro e de cobre, estão espalhados em muitos produtos, em muitas espécies dos resíduos e também no ambiente em geral. Neste contexto é compreensível, que até os incêndios florestais produzam dioxinas/furanos embora em teores baixos. Por outro lado encontram-se teores mais elevados em processos químicos caracterizados pelos teores elevados dos produtos base.

Em relação aos mecanismos de formação de PCDD/PCDF nos processos de combustão, existe ainda muita informação dispersa e inconsistente que deverá ser colmatada.

Dois aproximações podem ser seguidas no controlo da emissão de dioxinas/furanos: a prevenção da formação de PCDD/PCDF e dos seus precursores (nas zonas de combustão e pós-combustão), através da optimização dos processos de combustão, e a aplicação de técnicas de controlo eficazes no tratamento do efluente gasoso antes da sua dispersão na atmosfera<sup>[2]</sup>.

A formação de dioxinas/furanos pode ser essencialmente atribuída a dois tipos de mecanismos químicos: reestruturação química de compostos clorados (ex. Hidrocarbonetos Aromáticos Clorado, Fenóis Clorados e Cloro Benzeno) e formação em processo de síntese "de novo". Para a Comunidade Científica Internacional a emissão de dioxinas/furanos para o ambiente, com origem em processos de combustão, pode ser explicada fundamentalmente através de três mecanismos primários de formação, que não devem ser encarados como mutuamente exclusivos, nomeadamente:

- I. **Material combustível contaminado** – O material combustível alimentado é constituído por dioxinas/furanos e parte deste conteúdo não sofre alteração quando sujeito ao processo de combustão, o que implica a sua emissão.
- II. **Formação devida a precursores** – Formação através de termólise e rearranjo molecular de compostos precursores da formação de PCDDs/PCDFs; são exemplos de compostos precursores os PCB's, os fenóis clorados e o benzeno clorado. A formação

de PCDDs/PCDFs ocorre a jusante da câmara de combustão ("cool zone"), numa gama de temperaturas entre 250-450°C, após condensação e adsorção do precursor a locais específicos de ligações químicas dispostos na superfície das partículas de cinzas volantes.

- III. **Síntese "de novo"** – A formação de PCDDs/PCDFs resulta de compostos não precursores (compostos base de formação), que incluem substâncias diversas como, produtos de petróleo, PVC, PS, celulose, lenhina, coque, carvão, carbono particulado, HCl.

Os processos de formação II e III são os considerados predominantes nos sistemas de combustão <sup>[3,4]</sup>. Os mecanismos II e III prevêm a formação de PCDDs/PCDFs fora da câmara de combustão, numa região onde os gases e partículas resultantes da combustão sofrem um arrefecimento ("cool zone"), o que pressupõe que as condições no sistema de tratamento dos efluentes gasosos devem ser devidamente controladas com vista ao não favorecimento de condições de temperatura propícias à formação destas substâncias <sup>[5]</sup>.

A Figura 2 representa esquematicamente estes dois processos.

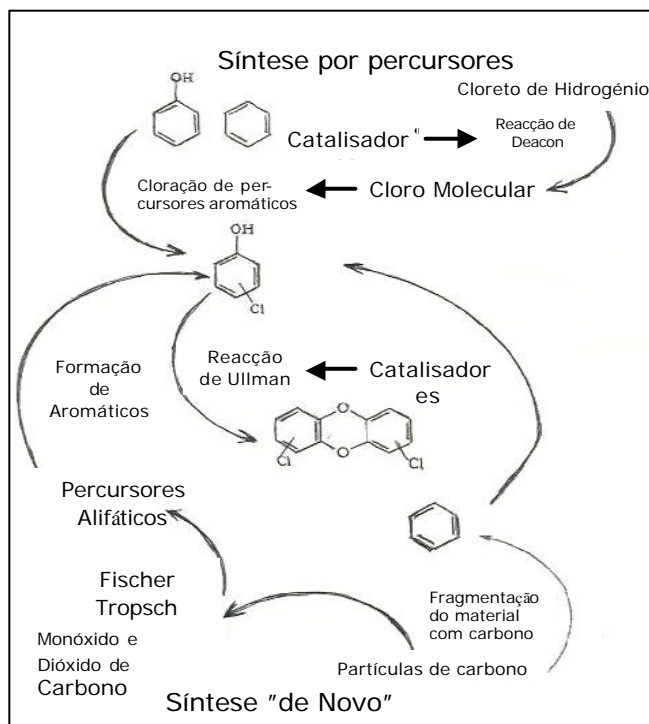


Figura 2. Processos de formação de PCDDs/PCDFs em sistemas de combustão.

No processo de formação de PCDD/PCDF podem ser individualizadas 4 etapas fundamentais<sup>[3]</sup>:

1. formação das cinzas (produtos de combustão incompleta PCI), CO, compostos voláteis e radicais orgânicos;
2. formação de compostos com uma superfície activa capaz de absorver precursores de PCDD/PCDF, metais de transição e os respectivos sais e óxidos;
3. ocorrência de reacções orgânicas complexas (radicais);
4. desorção parcial dos produtos adsorvidos em superfícies activas;

A Figura 3 ilustra os principais mecanismos de formação/destruição de PCDD/PCDF em sistemas de combustão.

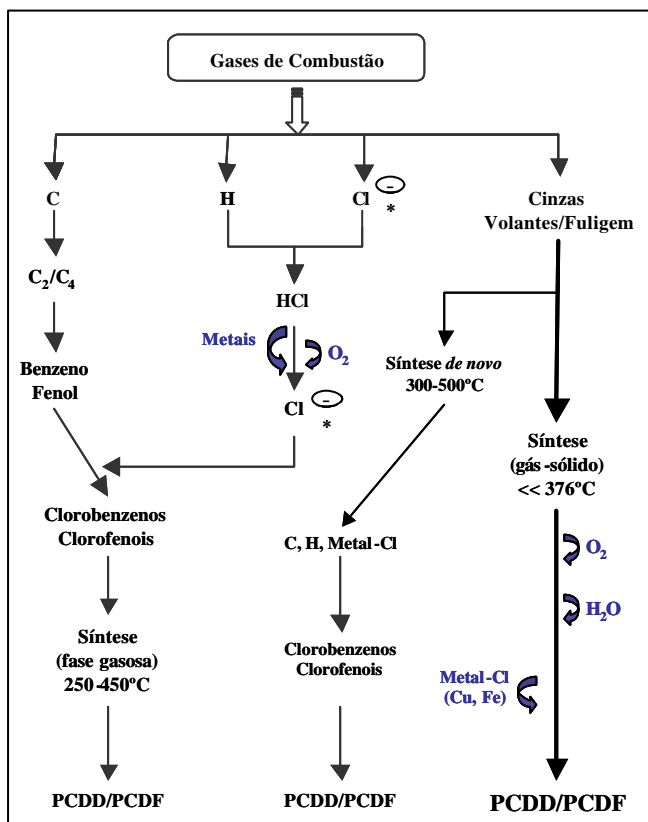


Figura 3. Mecanismos de formação/destruição de PCDD/PCDF em sistemas de combustão.

As emissões de dioxinas tendem a aumentar com o acréscimo da presença de cloro no material em combustão na ausência de sistemas de controlo de poluição efectivos<sup>[6]</sup>. Em condições fracamente controladas é verificada uma dependência clara entre o conteúdo de cloro e a emissão de dioxinas, em que tal relação é mais

do que proporcional (o declive de um gráfico log-log varia entre 1 e 2)<sup>[6]</sup>.

Durante o processo de arrefecimento dos gases de combustão, a jusante da câmara de combustão, uma multiplicidade de reacções, ao nível das superfícies específicas, envolvendo PCI e outros precursores ocorrem nas partículas das cinzas volantes, catalisadas por metais voláteis e respectivos sais (em especial cloreto de Cu(II) e sais de Fe)<sup>[3,7]</sup>. A formação de PCDD na presença de clorofenóis é potenciada pela existência, em condições normais de combustão, de  $\text{CuCl}_2$ <sup>[8]</sup>.

A gama de temperatura crítica para a formação de PCDD/PCDF varia entre 200 a 500°C, com um máximo de formação nos 300°C<sup>[2]</sup>.

Dados experimentais apontam para a existência de uma correlação entre a formação de dioxinas e o teor em carbono nas cinzas volantes<sup>[8]</sup>.

A fracção sólida presente no efluente gasoso pode actuar no processo de formação de PCDD/PCDF como partículas sólidas cataliticamente activas. Estudos laboratoriais<sup>[2,9]</sup> que sugerem que as reacções de formação de PCDD/PCDF são catalisadas por a superfície das cinzas volantes ou por componentes metálicos presentes na superfície das cinzas volantes. A separação das cinzas volantes do fluxo gasoso anterior à passagem na região crítica de temperatura deverá diminuir a formação de PCDD/PCDF, embora aparentemente a separação a altas temperaturas não tenha ainda sido otimizada<sup>[2]</sup>.

Em condições de combustão de RSU, segundo um estudo efectuado num equilíbrio químico multifásico, relativamente a um sistema multielementar de H/C/N/O/Na/Si/Al, a formação de dioxinas ocorre a temperaturas inferiores a 400°C, em que esta formação é potenciada pela heterogeneidade dos componentes do material combustível. Adicionalmente verificou-se que além do cloro orgânico, a presença de formas inorgânicas de cloro (Ex. NaCl) são fonte de Cl para a formação de PCDD/PCDF<sup>[10]</sup>.

A injeção de aditivos, que inclui a adição de S, adsorventes alcalinos,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  e compostos orgânicos, visa a minimização da actividade catalítica das cinzas volantes (com a adição de S,  $\text{NH}_3$  e compostos orgânicos), transformando o Cl em compostos menos reactivos (com adição de adsorventes alcalinos) ou oxidação de compostos orgânicos, incluindo PCDD/PCDF (com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ ) nos gases de combustão<sup>[2,11]</sup>.

Na prevenção da formação de PCDD/PCDF em processos de combustão são importantes os seguintes factores operacionais:

- **Condições de alimentação do material combustível**— A alimentação do material combustível deve ser contínua e o material deverá estar com uma granulometria adequada, uma composição homogé-

nea e com uma humidade adequada por forma a assegurar-se uma combustão efectiva.

- **Temperatura** – Temperaturas superiores a 850°C são responsáveis pela destruição dos PCDD/PCDF; para a combustão completa e efectiva do conteúdo em carbono do material particulado devem ser atingidas temperaturas superiores a 1000°C.
- **Tempo de residência** – A temperaturas de combustão de 850°C é recomendável um tempo de residência maior que 3s; para temperaturas da ordem dos 1000°C o tempo de residência dos gases na zona de combustão deverá ser superior a 1s.
- **Condições de turbulência** – O favorecimento de condições turbulentas na câmara de combustão promove uma eficiência de combustão superior.

De um modo geral na prevenção da formação de PCDD/PCDF em processos de combustão há ainda que ter em consideração os seguintes pressupostos:

- Minimização das emissões através da clarificação dos mecanismos de formação/destruição em processos de combustão.
- Promoção de boas práticas de combustão, no sentido da optimização das condições operacionais de combustão.
- Sistemas de tratamento/controlo de emissões pós-combustão adequados.

A Figura 4 esquematiza um sistema típico de tratamento de efluentes gasosos resultantes de processos de combustão.

Durante o arrefecimento do efluente gasoso, pode ainda ocorrer a re formação de dioxinas/furanos, que pode ser evitada através de dois processos:

- Arrefecimento rápido do efluente gasoso para uma temperatura inferior a 300°C.
- Reaquecimento do efluente gasoso para uma temperatura superior a 1000°C, de modo a destruir termicamente as dioxinas formadas.

Para que se efective a remoção de PCDDs/PCDFs, presentes no efluente gasoso, recorre-se preferencialmente ao carvão activado. Esta adsorção, dependendo das características do sistema de combustão, pode ocorrer ao nível do sistema de neutralização dos gases ácidos ou posteriormente a jusante de uma operação de despoejamento ou retenção de partículas.

## LIMITES DE EMISSÃO

A União Europeia publicou, em 2000, no jornal Oficial

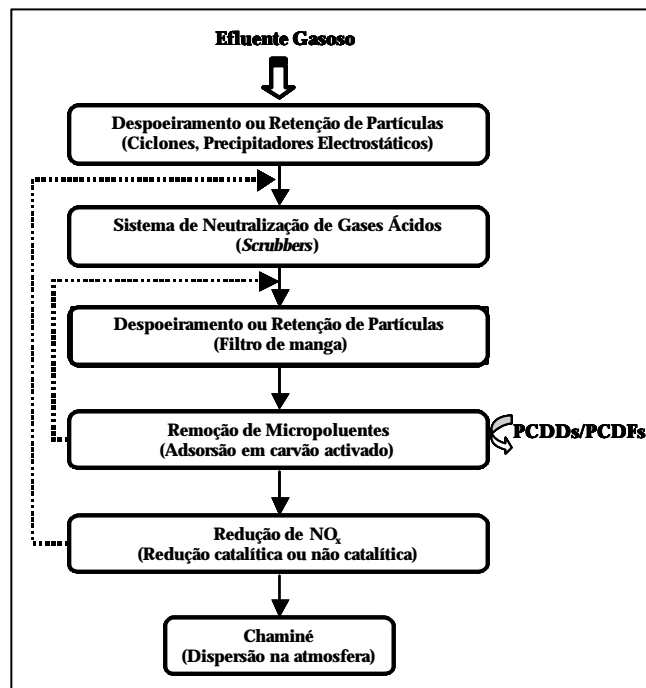


Figura 4. Esquematização de um sistema tipo de tratamento de efluentes gasosos

das Comunidades, os limites de dioxinas e furanos permitidos em emissões gasosas de processos de combustão e co-combustão. Estes valores referem-se a medições realizadas durante um período de amostragem mínimo de 6 horas e máximo de 8 horas. O valor limite de emissão no caso da combustão refere-se à concentração total de dioxinas e furanos calculada com base no conceito de equivalência tóxica (TEQ), sendo este valor de 0,1 ng/Nm<sup>3</sup>, corrigido para 11% de oxigénio<sup>[12]</sup>. No caso da co-combustão o valor limite depende do tipo de resíduos usado, isto é, se o material utilizado for constituído por mais de 40% de resíduos considerados perigosos, aplica-se o valor considerado para a combustão; se não, o valor limite é calculado por uma fórmula que tem em conta a percentagem de resíduos considerados perigosos, podendo atingir o valor máximo de 0,04 ng/Nm<sup>3</sup>, corrigido para 6% de oxigénio<sup>[12]</sup>.

## Métodos de amostragem e análise

Os métodos de medição aplicáveis à determinação da concentração mássica de dioxinas e furanos nas emissões para a atmosfera, incluídos no projecto de norma EN 1948, de Junho de 1996 (Emissões de fontes fixas: determinação da concentração mássica de PCDD/PCDF Parte 1 - recolha; parte 2 - extracção e purificação; parte 3 - identifica-

ção e quantificação), elaborados pelo Comité Europeu de Normalização (CEN), constituem os métodos de medição harmonizados referidos no n.º 2 do Anexo III da Directiva 2000/76/CE. Na sequência da sua adopção pelo CEN, o projecto de norma EN 1948 tornou-se norma definitiva em 28 de Dezembro de 1996.

As Normas CEN para PCDD/F são as seguintes:

- EN 1948-1:1996 "Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 1: Sampling"
- EN 1948-2:1996 "Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 2: Extraction and clean-up"
- EN 1948-3:1996 "Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 3: Identification and quantification"

O princípio da amostragem das emissões atmosféricas (por exemplo nas chaminés) é determinado pelo facto de que as dioxinas/furanos em geral são enriquecidas por partículas finas, exigindo métodos adequados para a amostragem de partículas (medições representativas e amostragem isocinética), equipados com um adsorvente adicional para recolher as dioxinas/furanos em fase gasosa.

Na Norma EN 1948-1 são referidos três métodos alternativos para a amostragem de PCDD/F. O método Filtro/Condensador; o método de Diluição; e, o método de Sonda Arrefecida. O método mais utilizado, é o da sonda arrefecida. A Figura 5 representa esquematicamente o princípio deste método, princípio este que é parte da norma técnica da União Europeia, EN 1948. Neste método, os gases (partículas e gases) são aspirados isocineticamente através de uma sonda de vidro arrefecida (temperatura menor ou igual a 20°C), ficando as partículas retidas no filtro. Em seguida, os gases passam por um frasco condensador onde o condensado é recolhido. As partículas mais finas são ainda recolhidas num filtro colocado antes do adsorvente sólido onde ficarão retidos os PCDDs e PCDFs gasosos. A quantidade de gás aspirado é registada por um contador de gás.

Outros métodos de amostragem encontram-se na norma técnica da União Europeia, EN 1948, parte 1 e do US-EPA Reference Modified Method 23, PCDD & PCDF.

A fase de determinação das concentrações no laboratório, também exige um equipamento adequado. O processo das análises laboratoriais tem de ter em conta as seguintes dificuldades:

- As dioxinas/furanos encontram-se nas amostras em quantidades muito baixas na ordem dos pg (picogra-

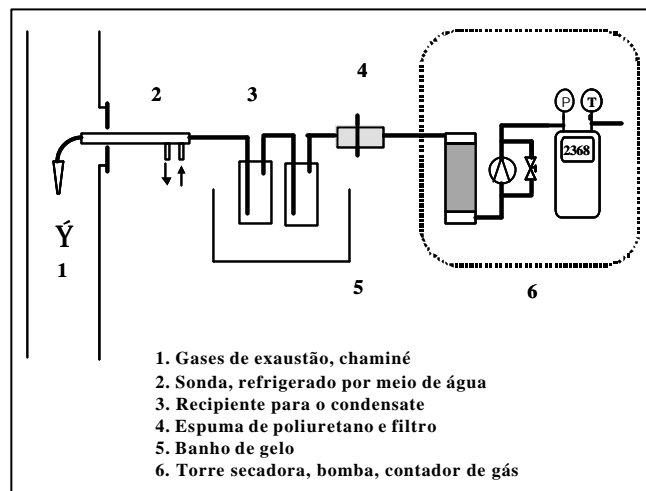


Figura 5. Amostragem de dioxinas e furanos em emissões de fontes estacionárias. Método da Sonda Arrefecida.

mas) ou dos fg (fentogramas).

- Em geral as dioxinas/furanos são acompanhadas de compostos orgânicos de características químicas semelhantes. Por esse motivo a separação é indispensável.
- Para cada um dos 2,3,7,8-congéneres, que em parte contribui para o cálculo da toxicidade (International Toxic Equivalent Factor), é necessária a determinação e dosagem exacta.

Estas condições exigem um procedimento definido, que é determinado nas normas técnicas que especificam as medições das dioxinas/furanos na Europa (EN 1948, parte 2 e 3) e nos EUA (US-EPA Reference Method 613).

Os procedimentos incluem as seguintes etapas:

- Extração da amostra com um solvente orgânico com o objectivo de concentrar as dioxinas/furanos no extracto.
- Purificação do extracto para separar das substâncias indesejadas ("clean-up"), preparando a amostra para a análise quantitativa. A purificação da amostra depende da matrix a ser removida e deve concentrar as dioxinas e furanos no extracto removendo os componentes que podem interferir na análise.
- Concentração das dioxinas e furanos na amostra por evaporação do solvente. Para os limites de detecção serem atingidos a amostra deve ser reduzida a um volume entre 25 il a 100 il antes de se proceder à quantificação.
- Adição de padrões para a medição de taxas de recuperação.
- Determinação e dosagem para cada um dos 2,3,7,8 - congéneres utilizando um espectrómetro de massa

- acoplado a um cromatógrafo a gás, ambos de alta resolução.

A dosagem é baseada em substâncias padrão que são adicionadas às amostras numa concentração conhecida, antes da extracção ("internal standard method"). As substâncias padrão, têm exactamente a mesma estrutura química das dioxinas e furanos, mas os átomos de carbono são compostos dos isótopos C-13, de modo que o carbono molecular tem uma massa diferente. Por isso, no âmbito da análise por espectrometria de massa, pode-se distinguir entre a amostra de dioxinas e furanos e a substância padrão. Este método de adição de substâncias padrão compensa eventuais perdas de dioxinas e furanos durante o processo da purificação.

### Formas de contaminação/exposição

Em relação à importância da emissão de dioxinas/furanos em fontes estacionárias na exposição humana, sabe-se que embora a exposição humana às dioxinas seja feita directamente através da inalação de partículas existentes nas emissões gasosas está estimado que 90% desta exposição é conseguida através da comida, torna-se imperioso proteger todo o ciclo de processamento dos alimentos visto que a contaminação pode ocorrer em qualquer altura. A utilização de sistemas de monitorização para determinar o grau de contaminação dos alimentos é estritamente necessária para assegurar que este não ultrapasse as concentrações máximas toleradas pelo organismo. Segundo a OMS, estas doses são 10pg/kg de peso corporal de TCDD por dia, ou 1-4pg TEQ ("Toxic Equivalents")/kg peso corporal/dia. Tratando-se de valores extrapolados a partir dos obtidos para os animais e apesar de os humanos parecerem ser menos susceptíveis, há um grau de incerteza na relação de susceptibilidade entre estes e os animais. Por isso usou-se um factor composto de incerteza de 10 (valor recomendado) para o cálculo de TEQ. No entanto o objectivo é reduzir este nível para um valor abaixo de 1pg TEQ/kg / dia.

Os valores de TEF da OMS foram revistos em 2000, o que levou a um aumento de 10% nos cálculos de TEQ em comparação com os I-TEQ (NATO/CCMS, 1988).

Projectos de estudos de contaminação da cadeia alimentar através das emissões gasosas já foram efectuados em vários países, nomeadamente Alemanha, Estados Unidos e Holanda.

A contaminação da cadeia alimentar ocorre através das partículas contaminadas com dioxinas, estas difundem-se num raio de 20 Km, depositando-se em plantas contaminando-as. Estas plantas são consumidas por ruminantes e os sedimentos pelos peixes, originando a

acumulação das dioxinas na gordura dos animais. De seguida pode haver ingestão da gordura pelo ser humano que se acumula no tecido adiposo, podendo ainda ser transportada para os bebés através do leite materno.

Um artigo intitulado "An estimation of the relative human exposure to 2,3,7,8-TCDD emissions via inhalation and ingestion of cow's milk", publicado em 1986 evidencia que a emissão de dioxinas de um incinerador, quer em grandes quantidades devido a instalações mal operadas, quer em quantidades menores devido a instalações operando em melhores condições, é prontamente capturada por animais pastando e peixes. Neste artigo são apresentados resultados que levam a concluir que um litro de leite forneceria tantas dioxinas quanto um humano adquiriria respirando o ar próximo da vaca que o produziu durante oito meses.

Na Figura 6 apresenta-se um esquema com o complexo processo que vai desde a emissão de poluentes até à sua entrada no receptor humano.

### SITUAÇÃO EM PORTUGAL

Em Portugal não existem informações concretas acerca dos níveis de dioxinas/furanos emitidos, nem acerca de quais são as fontes reais de produção/emissão. No entanto há estimativas que apontam para uma emissão anual total de cerca de 130g TEQ/ano. A Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Combustão (CCI) compara este valor com os previstos para a Holanda, de 484g TEQ/ano, e o do Reino Unido, de 560g TEQ/ano. No entanto não podemos deixar de criticar esta comparação dos valores em bruto, pois não relaciona os valores com a área total dos países, com a população total, nem com os níveis de emissões locais. Pode parecer à primeira vista que Portugal tem uma emissão baixa de dioxinas, mas os dados apresentados deste modo não dão uma ideia da verdadeira situação, pois podem existir grandes emissões a nível local, o que seria um factor agravante da situação. Os valores existentes para Portugal resultaram de uma transposição para a realidade portuguesa, em função de estatísticas de produção existentes de factores de emissão médios avaliados em diferentes países europeus, seguindo os valores propostos para o nosso país no âmbito do "European Dioxin Inventory" e recalculando alguns de acordo com dados mais válidos para a nossa realidade. O quantitativo estimado para Portugal, a título meramente indicativo, foi obtido tendo em conta as fontes suspeitas de contribuírem para a produção de dioxinas. Nesse total, pode estimar-se que a incineração de resíduos industriais perigosos poderá representar cerca de 0,2 %. Deve contu-

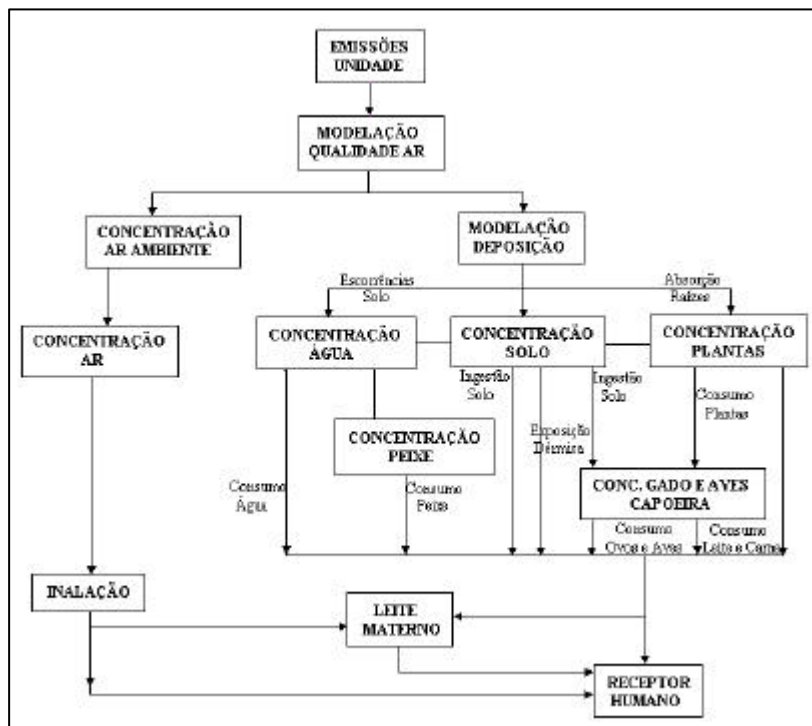


Figura 6. Processo de contaminação do receptor humano.

do atender-se neste tipo de cálculos que a combustão controlada de resíduos, a temperaturas adequadas e com controlo de emissões, deverá na prática resultar numa redução da emissão de dioxinas, que se espera virem a ser cerca de um quinto do máximo legalmente admitido<sup>[13]</sup>.

A mesma CCI mostra uma tabela de emissão consoante os tipos de fontes, baseado no “European Dioxin Inventory”. Nesta tabela a incineração de resíduos hospitalares é apresentada como a fonte mais perigosa de dioxinas em Portugal (35 g TEQ/ano), uma vez que esta é feita em locais específicos, o que poderá conduzir à emissão de dioxinas em concentrações elevadas, enquanto a incineração residencial é muito dispersa, poderá emitir concentrações mais baixas. Este é um facto já confirmado por um estudo de impacto ambiental do Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, que aponta a incineração de resíduos hospitalares como a principal fonte de dioxinas em Portugal<sup>[14]</sup>. No entanto, os valores deste quadro não passam de projecções, logo para o conhecimento da situação real devem ser realizadas urgentemente, análises e medições no ambiente, animais, alimentos, sangue e leite. Isto, também, porque se pretende até 2005, na União Europeia, reduzir os níveis de emissão de dioxinas em 90%, por comparação com os valores de 1985. Esta decisão foi tomada pelo Conselho Europeu de Ministros durante o 5º Programa Europeu de Política e Acção.

De momento, os níveis permitidos de emissão de dioxinas em incineradores são de 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ. Os primeiros valores apresentados pela Valorsul para as suas emissões são da ordem de 0,01 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ, o que revela um bom funcionamento do sistema de tratamento dos gases. No entanto, há que referir que anualmente apenas são feitas 4 medições da concentração de dioxinas nos gases efluentes da central de incineração.

Finalmente, para além da regulamentação, é necessário que haja um controlo e acompanhamento adequados da implementação destas medidas. A análise das dioxinas requer métodos sofisticados que apenas estão disponíveis num número limitado de laboratórios em todo o mundo (cerca de setenta). Comparando Portugal com a Alemanha, verifica-se que, neste último país, o controlo de dioxinas está generalizado, enquanto que, em Portugal, existem apenas meios técnicos em 2 laboratórios, cuja resposta até ao momento se tem demonstrado insuficiente para resolver a rotina necessária.

#### I&D Nacional em curso no INETI

No último ano, o Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA) do INETI realizou ensaios de combustão de farinha de carne, na sua

instalação de leito fluidizado à escala piloto, com o objectivo de determinar as características de queima deste tipo de material e as emissões geradas durante a sua combustão. A farinha de carne tem sido ultimamente abordada com alguma preocupação face aos problemas existentes com respeito à sua acumulação devido ao surto da Encefalopatia Espongiforme Transmissível (EET). A combustão não controlada deste material poderá levar a emissões de dioxinas e furanos acima do valor limite de emissão já referenciado. Assim, foram monitorizadas durante os ensaios as emissões de dioxinas e furanos por um laboratório exterior.

Durante os ensaios verificou-se que quando se baixava a temperatura, na zona acima do leito, para 600°C a concentração de dioxinas e furanos era de 4,093 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ, a 11% O<sub>2</sub>. No entanto, para condições controladas de combustão os valores registados foram de 0,085 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ, a 11% O<sub>2</sub>. O valor obtido está abaixo do valor limite legislado, que é 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ, a 11% O<sub>2</sub>.

Actualmente, o DEECA tem em curso 4 projectos de I&D relevantes no que se refere aos estudos a nível do controlo de emissões de dioxinas e furanos, a seguir apresentados:

- Projecto PIDDAC de investigação para identificação

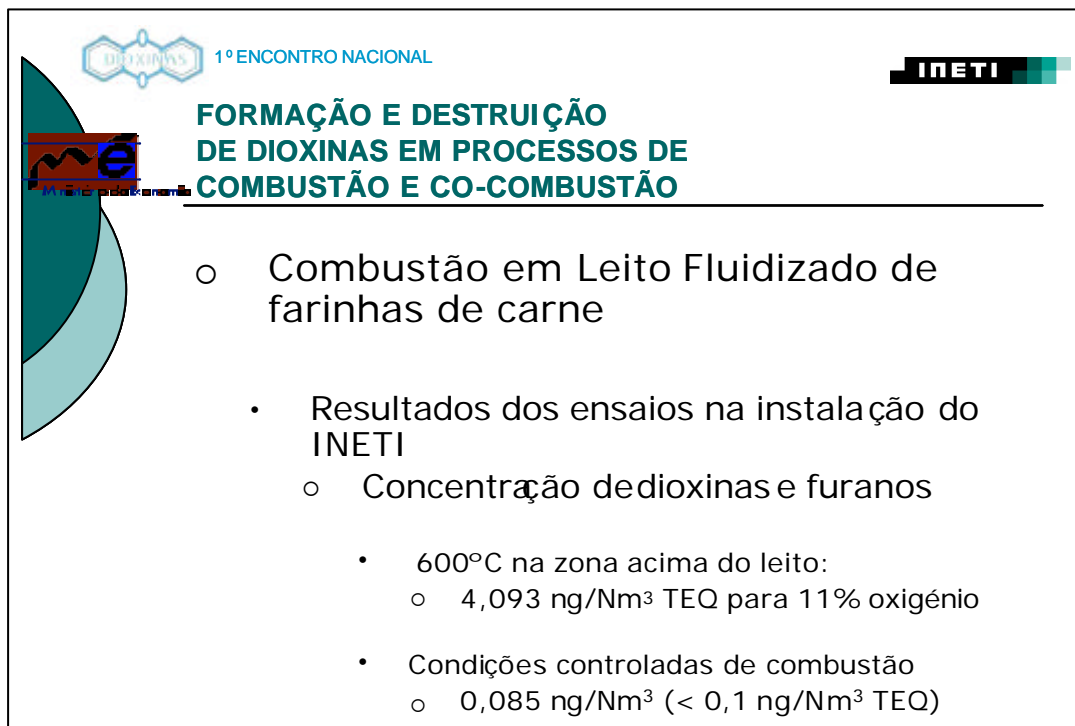
dos mecanismos de formação e destruição das dioxinas e furanos em processos de combustão e co-combustão.

- Desenvolvimento e aplicação da tecnologia de leito fluidizado (patente do INETI) para incineração e co-incineração de diferentes tipos de material combustível [14,15,16,17].
- Projecto de investigação financiado pela Programa Europeu do Carvão e do Aço (CECA), envolvendo várias Universidades e Institutos de Investigação de vários países: França, Espanha, Países Baixos, Reino Unido e Grécia. Este projecto tem como objectivo a demonstração da viabilidade da co-combustão de carvão e de farinha de carne. Para além dos aspectos relacionados com a "performance" da combustão, este projecto irá determinar os efeitos da co-combustão nas emissões gasosas, tendo em especial atenção as emissões de dioxinas e furanos.
- Projecto PIDDAC de I&D para a produção de Carvões Activados a partir de vários materiais, entre eles resíduos, com vista à sua valorização. A eficiência de adsorção destes Carvões Activados já foi testada relativamente ao benzeno, em fase líquida, e têm-se como objectivo o melhoramento das suas caracte-



Figura 7. Actividades desenvolvidas no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental e Instalação Piloto de Leito Fluidizado para ensaios de Combustão e Co-Combustão.

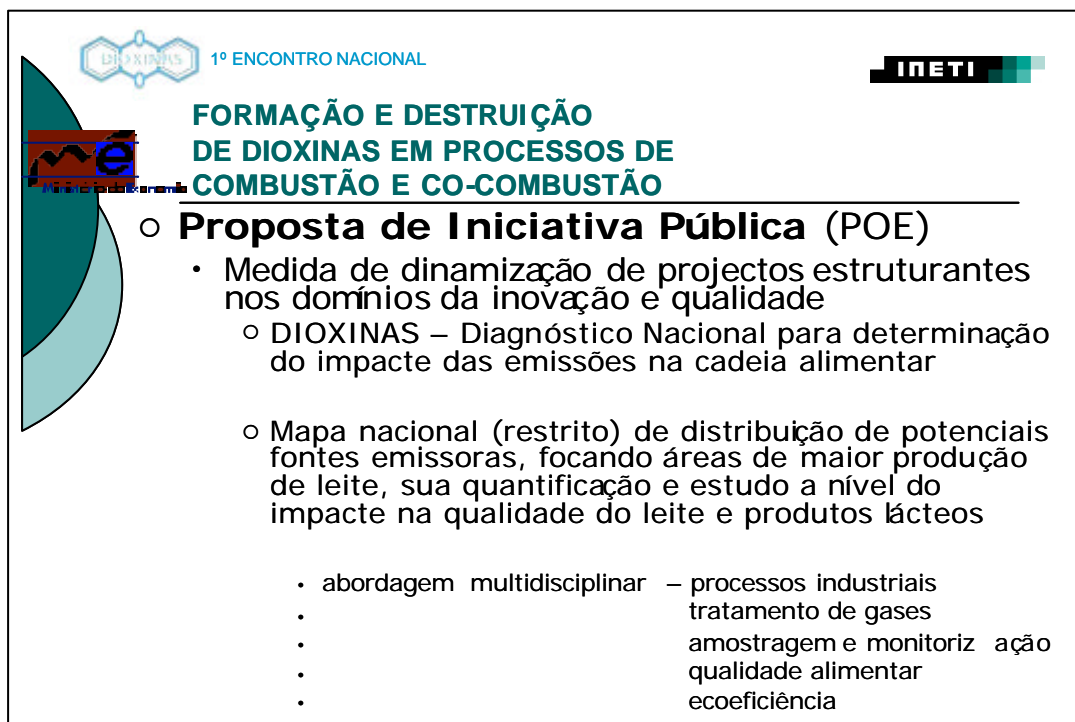




The slide features a header with the 'DIOXINAS' logo and '1º ENCONTRO NACIONAL' on the left, and the 'INETI' logo on the right. The main title is 'FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO DE DIOXINAS EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO E CO-COMBUSTÃO'. A decorative graphic on the left side consists of overlapping semi-circles in shades of teal and blue. The content is organized into a bulleted list:

- Combustão em Leito Fluidizado de farinhas de carne
  - Resultados dos ensaios na instalação do INETI
    - Concentração de dioxinas e furanos
      - 600°C na zona acima do leito:
        - 4,093 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ para 11% oxigénio
      - Condições controladas de combustão
        - 0,085 ng/Nm<sup>3</sup> (< 0,1 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ)

Figura 8. Resultados obtidos no projecto de combustão de farinhas de carne, em leito fluidizado.



The slide features a header with the 'DIOXINAS' logo and '1º ENCONTRO NACIONAL' on the left, and the 'INETI' logo on the right. The main title is 'FORMAÇÃO E DESTRUIÇÃO DE DIOXINAS EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO E CO-COMBUSTÃO'. A decorative graphic on the left side consists of overlapping semi-circles in shades of teal and blue. The content is organized into a bulleted list:

- **Proposta de Iniciativa Pública (POE)**
  - Medida de dinamização de projectos estruturantes nos domínios da inovação e qualidade
    - DIOXINAS – Diagnóstico Nacional para determinação do impacte das emissões na cadeia alimentar
    - Mapa nacional (restrito) de distribuição de potenciais fontes emissoras, focando áreas de maior produção de leite, sua quantificação e estudo a nível do impacte na qualidade do leite e produtos lácteos
      - abordagem multidisciplinar – processos industriais
      - tratamento de gases
      - amostragem e monitoriz ação
      - qualidade alimentar
      - ecoeficiência

Figura 9. Proposta de Acção para identificação nacional de potenciais centros de emissão, com análise da absorção pela cadeia alimentar e medidas para minimização de emissões/efeitos.

rísticas para virem a ser utilizados para remoção de dioxinas e furanos, tanto em fase gasosa como em fase líquida<sup>[18,19]</sup>.

A seguir apresentam-se as actividades do Departamento nesta área e respectiva imagem da instalação piloto para ensaios de combustão e co- combustão recorrendo à tecnologia de leito fluidizado.

As Figuras 8 e 9 apresentam, respectivamente, os resultados da investigação em curso do projecto co-financiado pelo Programa CECA acima referido e uma proposta de candidatura apresentada ao Programa Operacional da Economia para lançamento de Iniciativa Pública nesta área.

## BIBLIOGRAFIA

- Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 1: Sampling, EN1948-1: 1996,CEN
- Buekens A, Huang H. Review Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emissions of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. *Journal of Hazardous Material* 1998; 62:1-33.
- Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, Tarhanen J, Ruuskanen J. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review. *Chemosphere* 1998; 36(7):1493-1511.
- Lemieux PM, Lee CW, Ryan JV, Lutes CC. Bench-scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDD/Fs from combustion systems. *Waste Management* 2001; 21(5): 419- 425.
- Blumenstock M, Zimmermann R, Schramm KW, Kettrup A. Influence of combustion conditions on the PCDD/F, PCB-, PCBz and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilotplant. *Chemosphere* 2000; 40(9-11), 987-993.
- USEPA. Dioxin Workshop 1996.
- McKay G. Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration review. *Chemical Engineering Journal* 2001; 3907:1-26.
- Jae-Yong Ryu, James A Mulholland. Dioxin and Furan Formation on CuCl<sub>2</sub> from Chlorinated Phenols with One Ortho Chlorine. USEPA 2002.
- John L. Montgomery, Sergei V Babko-Malyi, Clarence G Whitworth, Steve B Bryson, Steve E Johnson, Dan M Battleson. A study of dioxin and furan formation using hot filtration for offgas treatment. *Waste Management '99 Conference* 1999.
- Ishibashi N, Yoshihara Y, Nishiwaki K, Okajima S, Hiraoka M, Shudo H. The effects of organic and inorganic chloride in municipal solid waste on dioxin formation and emission. K. Endo, 2000; 20<sup>th</sup> International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants & POPs
- Dellinger B, Khachatryan L, Alderman S, 2000 Progress Report: Prevention of Dioxin Formation in Combustion and Thermal Processes. Louisiana State University, 2002 US EPA
- Jornal Oficial das Comunidades Europeias, L332/106, 28 de Dezembro de 2000.
- Formosinho, SJ, Pio CA, Barros JH, Cavaleiro JR Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos. 2000.
- Abelha P, Gulyurtlu I, Boavida D, Seabra Barros J, Cabrita I, Leahy J, et al. Combustion of poultry litter in a fluidised bed combustor, *FUEL* 2003 ; 82:687-692
- Gulyurtlu I, Boavida D, Abelha P, Lopes H, Cabrita I. Co-combustion of waste with coal in a circulating bed combustor. *Circulating Fluidized Bed Technology VII* 2002; 693-700
- Gulyurtlu I, Boavida D, Abelha P, Miranda M, Cabrita I. Combustion of cork waste in a circulating fluidised bed combustor. *Circulating Fluidized Bed Technology VI* 1999; 697-704
- Lopes MH, Abelha P, Cabrita I, Gulyurtlu I, Oliveira JS. Environmental Considerations on the FBC Combustion of Dry Sewage Sludge. *International Symposium on Recycling and Reuse of Sewage Sludge* 2001: 191-201
- García-García A, Gregório A, Pinto F, Boavida D, Gulyurtlu I, Activated carbons prepared from pine wastes for the uptake of organic compounds from aqueous solution (publicação aceite na revista *Adsorption Science & Technology*)
- Gregório A, Racha L, Crujeira AT, Cabrita I, Mendes R, Janeiro AI, et al. As potencialidades do INETI como facilitador da adaptação da indústria nacional ao dec. Lei 242/2001 de 31 de Agosto. *Seminário Limitações das Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis resultantes da Utilização de Solventes* 2001.

## Estudo sobre a Emissão de Dioxinas, Dibenzofuranos, PAHs e PCBs no Fabrico de Aço em Forno de Arco Eléctrico

S.L. FIGUEIRA<sup>1</sup>, J.F.P. GOMES<sup>1</sup>

### RESUMO

O objectivo deste projecto, é o estudo dos mecanismos de formação e destruição de compostos orgânicos de elevada toxicidade, tais como dioxinas, dibenzofuranos, PAHs e PCBs, no processo de fabrico de aço por arco eléctrico. Este estudo visa relacionar o nível das emissões destes compostos com variáveis operacionais que sejam consideradas como críticas, no sentido de possibilitar a redução dessas mesmas emissões através de um adequado controlo do processo.

**Palavras-chave:** Dioxinas e Furanos, PAHs, PCBs, I-TEQ, efluentes gasosos, "fingerprint", forno de arco eléctrico

RFML 2003; Série III; 8 (4): 237-244

### ÂMBITO

O ISQ- Instituto de Soldadura e Qualidade, através do seu Centro de Tecnologias Ambientais e Laboratório de Química e Ambiente encontra-se a desenvolver o projecto de I&D: ECSC P4201: "Effects of operational factors on the formation of toxic organic micropollutants in EAF steelmaking", Contrato n.º 7210-PR-200, ao abrigo do programa comunitário Investigação-Aço, em consórcio europeu coordenado pela Corus UK Ltd. do Reino Unido. O objectivo deste projecto, com duração de 42 meses e com o seu início em Julho de 2000, é o estudo dos mecanismos de formação e destruição de compostos orgânicos de elevada toxicidade, tais como dioxinas, dibenzofuranos, PAHs e PCBs, no processo de fabrico de aço por arco eléctrico (FAE).

Este estudo visa relacionar o nível das emissões destes compostos com variáveis operacionais que sejam consideradas como críticas, no sentido de possibilitar a redução dessas mesmas emissões através de um adequado controlo do processo. Ao ISQ ficaram acometidas tarefas relacionadas com o esclarecimento dos mecanismos e da cinética de formação destes compostos em função de parâmetros que os influenciam e que são: o

tipo e a composição das sucatas utilizadas como matéria-prima e a ocorrência de metais pesados que possam actuar como catalisadores na sua formação. Encontram-se em estudo técnicas de redução dos níveis de emissão, eventualmente, pela adição de substâncias químicas que possam actuar como inibidores de formação.

### INTRODUÇÃO

O termo "dioxinas" ou dibenzo-para-dioxinas policloradas refere-se a um grupo de 75 composições químicas e o termo "furanos" dibenzo-para-furanos policlorados de 135 composições, na maioria de elevada toxicidade<sup>[1]</sup>.

A relação entre a estrutura e a toxicidade dessas substâncias explica-se na figura 1. No caso das dioxinas, dois anéis de benzenos estão ligados com dois átomos de oxigénio, os furanos têm uma ligação com o oxigénio e uma ligação directa entre os átomos de carbono. Ambos os grupos têm 8 posições para ligar com átomos de hidrogénio ou cloro (ou com os outros halogéneos). Para ter a possibilidade de identificação dessas 8 posições específicas, elas são marcadas com os números de 1 a 8. A toxicidade depende: por um lado do número dos átomos de cloro substituindo o hidrogénio (número 1 a 8) e por outro lado da posição dos átomos do cloro na molécula (posições 1 a 8).

<sup>1</sup> Centro de Tecnologias Ambientais, Instituto de Soldadura e Qualidade.

Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.

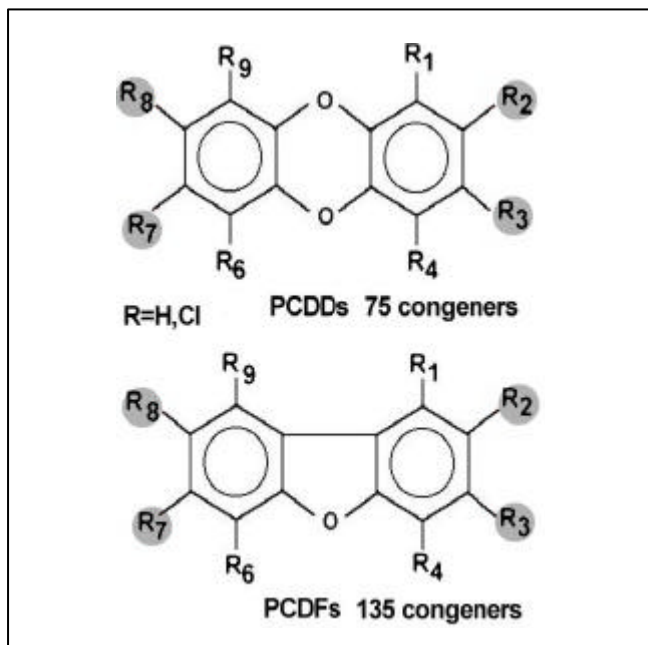


Figura 1. Estrutura das dioxinas/furanos

A dioxina mais tóxica e mais perigosa é a 2,3,7,8, - tetraclorodibenzo -p- dioxina (2,3,7,8-TCDD). A estrutura tem 4 átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Nas extensas investigações verificou-se que a toxicidade das outras dioxinas/furanos, também se podem provar, principalmente, com os congéneres com cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Por isso é necessário medir todos os congéneres da tabela 1. Mas como a toxicidade dos congéneres específicos é diferente (relação de 1 a 1000), existe um sistema de valorização internacional<sup>[2]</sup>.

Devido à toxicidade, a quantidade dos congéneres verificado no processo de análise laboratorial, é multiplicado com o factor correspondente à tabela 1 (I-TEF –

International Toxic Equivalent Factor). Com o resultado da multiplicação soma-se uma quantidade, que representa a toxicidade de todos os congéneres determinados em relação ao 2,3,7,8, - tetraclorodibenzo - p – dioxina (I-TEQ – International Toxic Equivalent Value).

A grande diferença na toxicidade entre os grupos dioxinas/furanos exige métodos específicos para a análise laboratorial. Importante também, são os aspectos da amostragem porque uma alteração dos congéneres tem de ser evitada (Tabela 1).

A formação de dioxinas e furanos bem como outros compostos tóxicos são resultado de combustões incompletas de matéria orgânica. As dioxinas/furanos são sempre subprodutos indesejáveis, que nunca se produzem para utilização corrente. Isto acontece quando a temperatura se situa entre 200°C e 600°C.

No entanto se existir ar suficiente e a temperatura for superior a 950°C e o tempo de residência suficientemente longo, toda a matéria orgânica será destruída no forno de arco eléctrico. Este é o princípio concluído através dos incineradores de resíduos hospitalares e urbanos.

A formação das dioxinas/furanos exige em geral a presença dos compostos orgânicos como fenol, clorobenzenos, PCBs, do cloro, dum catalisador (por exemplo cobre) e uma temperatura de reacção entre 200 a 600°C<sup>[3,4]</sup>.

Como as dioxinas/furanos indicam efeitos tóxicos já em teores muito baixos, são necessários apenas teores consideravelmente baixos dos produtos base, para produzir algumas quantidades dessas substâncias. É bem conhecido que vestígios de composições orgânicas (às vezes condicionadas para processos de pirólise), do cloro e do cobre, estão dispersas em muitos produtos, nas muitas espécies dos resíduos e também no ambiente em geral. Neste contexto é compreensível, que até os incêndios florestais produzam dioxinas/furanos em teores baixos. Por outro lado encontram-se também teores mais

TABELA 1. Índice de Toxicidade para os diferentes congéneres de Dioxinas/Furanos (I-TEF, International Toxic Equivalent Factor)

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

elevados em processos químicos caracterizados pelos teores elevados dos produtos base.

Os PCBs, ao contrário das dioxinas, foram produzidos intencionalmente dadas as suas propriedades físico-químicas que lhes conferem um vasto leque de aplicações. Por serem praticamente incombustíveis, com baixa pressão de vapor à temperatura ambiente, baixa volatilidade e solubilidade, boa estabilidade térmica, estáveis quimicamente e resistentes às bases e ácidos, têm sido utilizados como fluidos dieléctrico em transformadores e condensadores, em adesivos, óleos de corte, lubrificantes hidráulicos, tintas etc.

Entre as principais fontes de emissão de micropoluentes destacam-se os processos metalúrgicos e siderúrgicos.

Desde há vários anos, que os responsáveis da indústria, os cientistas e as autoridades procuram meios apropriados para minimizar os impactos ambientais de dioxinas/furanos.

A contribuição do ISQ centra-se no estudo da relação entre a composição da sucata as emissões de PCDD/PCDF bem como na inibição da sua formação.

O estudo da composição da sucata na cinética da formação dos PCDF/PCDF foi levado a cabo numa unidade de produção de aço por FAE (forno de arco eléctrico) para estudar os efeitos do tipo de sucata em particular o uso de sucata industrial do ramo automóvel, que contem grandes quantidades de plásticos. Destaca-se ainda o estudo feito também à influência dos metais, nomeadamente metais pesados na cinética de formação de PCDD/PCDF.

## METODOLOGIA UTILIZADA

Os objectivos em causa têm vindo a ser atingidos pela realização de campanhas de amostragem e análise de compostos orgânicos nas chaminés de despoejamento dos efluentes gasosos de um forno nacional de produção de aço por arco eléctrico. Nestas campanhas são efectuadas, igualmente, medições de outros poluentes com influência no processo tais como as partículas totais em suspensão, assim como dos respectivos parâmetros de escoamento.

Como técnica de amostragem tomou-se como base o método descrito na norma europeia EN 1948, tendo, contudo, sido realizadas várias adaptações e melhoramentos no sentido de tornar este método de amostragem mais consentâneo com o objectivo das medições, ou seja, o esclarecimento do mecanismo de geração e emissão de compostos durante um processo cíclico. Foram igualmente registadas as composições das sucatas e aditivos utilizadas no processo de forma a estabelecer as respectivas

correlações.

Um desenvolvimento experimental importante consistiu no desenvolvimento de técnicas isocinéticas para amostragem e análise de PAHs e PCBs, tendo sido utilizados padrões marcados em  $^{13}\text{C}$  com 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF. As determinações analíticas foram efectuadas em equipamento HRGC/HRMS, VG-AutoSpec utilizando colunas capilares DB 5.

No que diz respeito aos PAHs foram quantificados 16 congêneres definidos de acordo com as indicações da EPA utilizando extractos deuterados entre  $\text{D}^8$  e  $\text{D}^{14}$ . Em termos de PCBs foram determinados os isómeros 28, 52, 101, 138, 153, 180 e homólogo total, sendo utilizados padrões internos marcados igualmente com  $^{13}\text{C}$ .

Para os volumes de amostragem utilizados obtiveram-se limites de detecção de 5 pg/m<sup>3</sup> para as dioxinas e dibenzofuranos e 0,01 mg/m<sup>3</sup> para os PAHs e PCBs.

## PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE

### a) Dioxinas e Furanos

O princípio da amostragem das emissões atmosféricas (por exemplo nas chaminés) é determinado pelo facto de que as dioxinas/furanos em geral são enriquecidas por partículas finas, exigindo métodos que são qualificados para a amostragem das partículas (medições representativas, amostragem isocinética), equipados com um adsorvente adicional para recolher as dioxinas/furanos em forma de gás.

Na figura 2 ilustra-se o princípio do método da sonda arrefecida que é parte da norma técnica da União Europeia, EN 1948<sup>[2]</sup>.

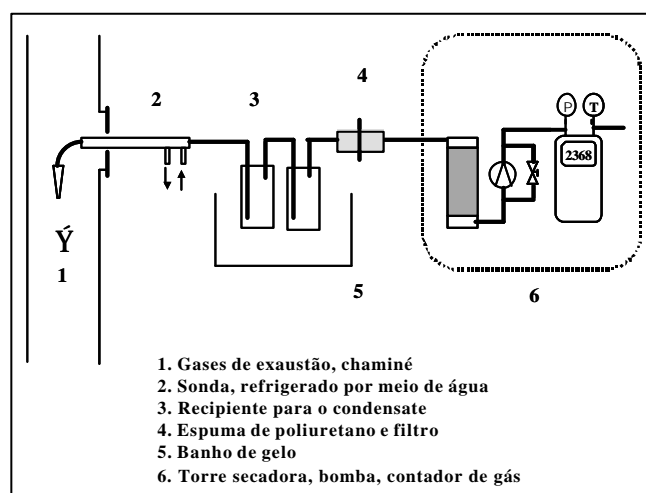


Figura 2. Amostragem de dioxinas/furanos: método da sonda.

Uma parte das emissões gasosas (partículas e gases) é aspirada através de uma sonda de vidro por uma bomba. Depois as partículas e os gases passam para um recipiente onde o condensado e as partículas são recolhidos. O sistema de recolha é constituído por um conjunto de frascos colectores (borbulhadores), que recolhe os condensados e as partículas, pela espuma de poliuretano, um absorvente especial com prova de eficiência para a separação de substâncias orgânicas, intercalado com um filtro de partículas.

Em seguida une-se o filtro de alta eficiência e duas placas do absorvente em espuma de poliuretano. Conectado a este equipamento encontra-se a torre de sílica, a bomba de gás e o contador de gás que regista a quantidade de gás aspirado. Adiciona-se ao frasco de condensados os padrões de amostragem antes da amostragem. O fluxo do gás é ajustado para condições isocinéticas no bocal da sonda de amostragem.

Com um volume de amostragem de cerca de 10 m<sup>3</sup> pode-se atingir o limite de detecção de 1 a 5 pg I-TEQ/m<sup>3</sup>.

Outros métodos de amostragem encontram-se na norma técnica da União Europeia, EN 1948, parte 1 [2] e do US-EPA Reference Modified Method 23, PCDD & PCDF.

As amostras são analisadas de acordo com a EN 1948 parte 2 e 3. As determinações quantitativas de PCDD/PCDF são feitas de acordo com o método de diluição isotópica recorrendo aos seguintes padrões internos:

2,3,7,8 tetra-CDD	2,3,4,7,8 Penta-CDF
1,2,3,7,8 Penta-CDD	1,2,3,4,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,6,7,8 Hexa-CDD	1,2,3,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDD	2,3,4,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDD	1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDF
1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDD	1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDF
2,3,7,8 Tetra-CDF	

Os compostos são extraídos dos condensados, da espuma e do filtro, com solventes apropriados. O procedimento de remoção de interferentes da amostra é conseguido através de sistemas de multicolumnas cromatográficas. As determinações analíticas foram efectuadas em equipamento HRGC/HRMS, VG-AutoSpec utilizando columnas capilares DB5.

São determinados os seguintes congéneres:

2,3,7,8 tetra-CDD	2,3,4,7,8 Penta-CDF
1,2,3,7,8 Penta-CDD	1,2,3,4,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,6,7,8 Hexa-CDD	1,2,3,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDD	1,2,3,7,8,9 Hexa-CDF
1,2,3,7,8,9 Hexa-CDD	2,3,4,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDD	1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDF

1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDD	1,2,3,4,7,8,9 Hepta-CDF
2,3,7,8 Tetra-CDF	1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDF
1,2,3,7,8 Penta-CDF	

A parte de determinação das concentrações no laboratório, exige também equipamento adequado. O processo das análises laboratoriais tem de dominar as dificuldades seguintes <sup>16,71</sup>:

- as dioxinas/furanos encontram-se nas amostras em quantidades muito baixas na ordem dos pg (pico-gramas = 10<sup>-12</sup> g) ou dos fg (fentogramas = 10<sup>-15</sup> g)
- em geral as dioxinas/furanos são acompanhadas dos compostos orgânicos de características química semelhantes, sendo essencial o procedimento de clean up, de modo a remover possíveis interferentes.
- para cada um dos 2,3,7,8-congéneres, que em parte contribuí para o calculo da toxicidade (International Toxic Equivalent Factor, ver tabela 1), é imprescindível a determinação e quantificação exacta.

Estas condições exigem um procedimento definido, que é determinado nas normas técnicas especificando as medições das dioxinas/ furanos na Europa (EN 1948, parte 2 e 3) e nos EUA (US-EPA Reference Method 613).

Os procedimentos incluem as seguintes processos:

- extracção da amostra com um solvente orgânico para permitir a concentração das dioxinas/ furanos no extracto.
- purificação do extracto para separação de substâncias indesejadas (*clean-up*) recorrendo a columnas cromatográfica adequadas.
- concentração das dioxinas /furanos para evaporação do solvente.
- determinação e quantificação para cada um dos 2,3,7,8- congéneres com um equipamento sendo este composto dum espectrómetro de massa acoplado a um cromatógrafo a gás, ambos os equipamentos de alta resolução.

A quantificação é baseada na adição de substâncias padrão, numa quantidade bem conhecida adicionada às amostras, antes da extracção (método do padrão interno).

A vantagem do método do padrão interno é que prováveis perdas de PCDD/PCDF durante o processo de purificação e limpeza durante o processo da purificação são compensadas usando este método.

As substâncias padrão, têm exactamente a mesma estrutura química das dioxinas/ furanos, mas os átomos de carbono são compostos dos isótopos C-13, de modo

que a molécula tem uma massa diferente. A distinção entre a amostra das dioxinas/furanos e os da substância padrão é realizada recorrendo-se com o espectrómetro de massa.

## b) PAHs e PCBs

A metodologia de amostragem para os PAHs e PCBs é baseada na EN 1948 - Método da sonda arrefecida. Sendo, no entanto, uma amostragem bastante mais curta, cerca de uma hora.

São determinados os seguintes PAHs de acordo com a EPA:

Naftaleno	Benzo(a)antraceno,
Acenaftaleno	Criseno,
Acenafteno	Benzo(b)fluoranthén,
Fluoreno	Benzo(k)fluoranteno,
Fenantreno	Benzo(a)pireno,
Antraceno	Indeno(1,2,3)-cd-pireno,
Fluoranteno	Benzo(ghi)perileno,
Pireno	Dibenzo(ah)antraceno

Recorrendo à amostragem isocinética através do trem de amostragem adequado são recolhidas amostras representativas.

As partículas são recolhidas num filtro é a fase gasosa é colhida por condensação através de um adsorvente. Após a recolha da amostra representativa o trem de amostragem é descontaminado por passagem de água e acetona recolhendo-se juntamente com os filtros e adsorventes sendo posteriormente extraídos com um solvente orgânico por extracção de soxhlet. O extracto final é concentrado por rota vapor.

É necessário a limpeza para remoção de interferentes do extracto final antes da análise cromatográfica por HRGC/MS com colunas capilares DB-5. A quantificação é conseguida através da adição de padrões internos e externos.

São adicionados aos extractos os seguintes padrões internos deuterados.

• Naftaleno	D <sub>8</sub>
• Acenaftaleno	D <sub>10</sub>
• Fenantreno	D <sub>10</sub>
• Pireno	D <sub>10</sub>
• Benzo(k)fluoranteno	D <sub>12</sub>
• Benzo(a)pireno	D <sub>12</sub>
• Dibenz(ah)antraceno	D <sub>14</sub>
• Benzo(ghi)perileno	D <sub>12</sub>

Com a mesma amostra são determinados os PCB 28,

52, 101, 138, 153 e 180 bem como os homólogos totais. Para a quantificação são adicionados à amostra os seguintes padrões internos:

2,4,4'-Tri-PCB (PCB-28)	<sup>13</sup> C-UL
2,2',5,5'-Tetra-PCB (PCB-52)	<sup>13</sup> C-UL
2,2',4,5,5'-Penta-PCB (PCB-101)	<sup>13</sup> C-UL
2,2',3,4,4',5'-Hexa-PCB (PCB-138)	<sup>13</sup> C-UL
2,2',4,4',5,5'-Hexa-PCB (PCB-153)	<sup>13</sup> C-UL
2,2',3,4,4',5,5'-Hepta-PCB (PCB-180)	<sup>13</sup> C-UL

Após a adição as amostras são extraídas com solventes adequados a análises vestigiais (e.x. nanograde). O procedimento posterior é o mesmo efectuado para os PAHs: Remoção de interferentes num sistema de multicolumnas cromatográficas e posterior análise por HRGC/MS.

## c) Metais pesados

Para os metais pesados como cobre, chumbo, cádmio, níquel, arsénio, ferro, zinco e outros a metodologia é baseada na EPA 5, EPA 12 e EPA 60. A amostragem é isocinética como para as dioxinas/furanos, PAHs e PCBs mas a sonda não é arrefecida, neste caso a sonda é mantida a uma temperatura superior à temperatura ambiente não ocorrendo a condensação dos efluentes gasosos em particular da água<sup>[5,6]</sup>.

O gás passa na sonda e as partículas e metais são recolhidos num filtro de quarto, posteriormente o gás é recolhido em quatro borbulhadores que são mergulhados num banho de gelo para promover a condensação e possibilitar a recolha dos gases.

A análise laboratorial é efectuada por ICP após a digestão ácida com ácido nítrico, clorídrico e finalmente perclórico da solução recolhida e dos filtros.

## APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a relacionar a composição da sucata com as emissões de micropoluentes mediram-se os teores de Dioxinas/Furanos em sucata contendo maioritariamente 4 tipos de sucatas: sucata contendo óleos perfurantes, sucata contendo PVCs (proveniente da indústria automóvel), sucata sem cloro mas com adição de cloreto de cálcio, CaCl<sub>2</sub> e sucata "sem cloro".

As amostragens tiveram uma duração de 6 horas (volume amostrado de 10 Nm<sup>3</sup>) usando os procedimentos descritos anteriormente. As condições de amostragem (temperatura, pressão e fluxo) não revelaram variações significativas.

Para estas variantes de sucata foram efectuadas medições de efluentes gasosos antes e depois da unidade de despoeiramento, tendo os resultados obtidos sido concordantes com os pressupostos teóricos de que sucata com elevada contaminação de compostos clorados aumenta significativamente a quantidade de dioxinas totais encontradas.

Os resultados obtidos são sempre superiores para as medições efectuadas antes da unidade de despoeiramento relativamente às efectuadas após essa mesma unidade.

Nas variações de sucata por tipo, os valores mais elevados foram registadas para a sucata com PVC, seguindo-se a sucata com óleos de perfuração, (aproximadamente 20 vezes inferiores ao da sucata com PVC) sendo os valores encontrados para os restantes bastante aproximados.

Após este estudo foram realizadas medições com a composição de sucata típica nesta indústria, tendo sido pesquisado os teores de dioxinas/furanos, PAHs e PCBs e metais pesados.

Das medições realizadas efectuou-se um gráfico que permite concluir a existência de dioxinas e furanos, destacando-se o 2,3,4,7,8 – pentaCDF como o composto maioritário detectado no conjunto das medições realizadas. O gráfico seguinte revela a presença dos 17 congéneres pesquisados e que se encontram presentes em todas as medições efectuadas (Fig. 3).

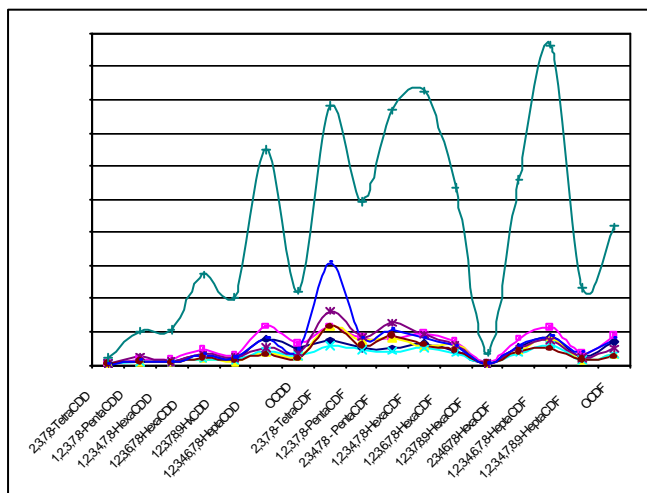


Figura 3. Perfil característico (fingerprint) dos 17 congéneres de dioxinas/furanos.

Os valores encontrados não são homogéneos, existindo dispersão de resultados quer para os congéneres individuais quer para o total de dioxinas/furanos.

No entanto, observando o gráfico, verifica-se a existência de um perfil bastante coerente, independente do fluxo

e da capacidade do próprio forno.

Os resultados das medições de PAHs, apresentados na figura 4, revelam um perfil característico de emissões de PAHs.

Por análise do gráfico da figura 4 destacam-se o Naftaleno, Acenaftaleno, Fenantreno, Fluoreno, como compostos maioritários encontrando-se outras espécies como Fluoranteno, Pireno, Acenafteno e Criseno em quantidades mais baixas.

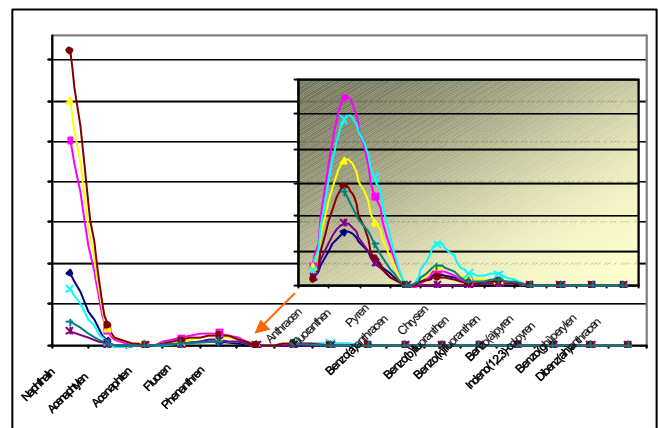


Figura 4. Perfil característico dos 16 compostos de PAHs.

Dos compostos pesquisados não foram detectados o Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3)-cd-pireno, Benzo(ghi)perileno, Dibenzo(a,h)antraceno.

Fazendo um zoom do gráfico, a partir do Antraceno revela-se um perfil característico também para estes compostos. Novamente, o conjunto das várias medições efectuadas revela um perfil coerente e estável.

No entanto, estes resultados são idênticos entre as várias amostragens, independentemente da concentração obtida, culminando num perfil típico de emissões de PAHs.

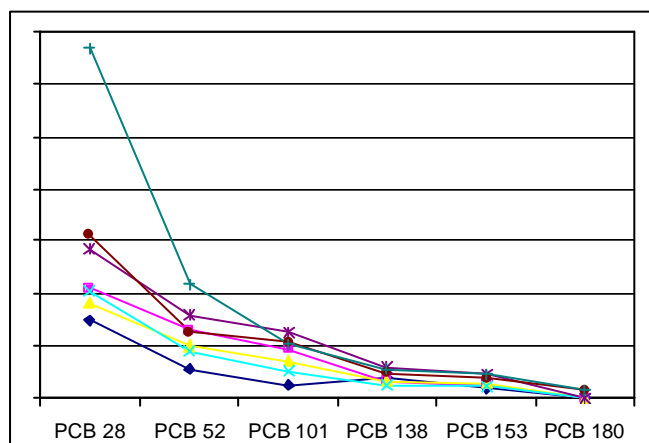
Analisando a tabela 2, confirma-se que os compostos que não aparecem nas emissões gasosas são de facto os compostos com 5 e 6 anéis que se encontram agregados às partículas e que são capturadas pelos filtros de mangas, não sendo deste modo emitidos.

No entanto em algumas medições estes mesmos compostos aparecem em quantidades ínfimas. A razão prende-se com o facto de, como referido anteriormente, estes compostos se encontrarem agregados às partículas que ficam retidas no filtro de mangas (do sistema de despoeiramento) no entanto existe sempre uma pequeníssima fracção que é emitida e capturada pelos filtros do trem de amostragem, sendo posteriormente quantificada aquando das análises uma vez que se analisa quer a solução quer as partículas capturadas.



**TABELA 2.** Propriedades físico-químicas dos PAHs

PAHs	Nº de anéis	Mr. (aprox) g/mol	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Formula química
Naftaleno	2	128	80.6	218	C10H8
Acenaftaleno	3	152	94	265	C12H8
Fenantreno	3	178	99.5	340	C14H10
Fluoreno	3	166	116	295	C13H10
Acenafteno	3	154	95	279	C12H10
Antraceno	3	178	217	370	C14H10
Fluoranteno	4	202	110.8	375	C16H10
Pireno	4	202	156	404	C16H10
Criseno	4	228	255	448	C18H12
Benzo(a)antraceno	4	228	159.8	437.6	C18H12
Benzo(a)pireno	5	252	176	495	C20H12
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	266	524	C22H14
Benzo[k]fluoranteno	5	252	215.7	480	C20H12
Benzo[b]fluoranteno	5	252	167	357	C20H12
Indeno(1,2,3)-cd-pireno	6	276	162.5	536	C22H12
Benzo(g,h,i)perileno	6	276	278	500	C22H12

**Figura 5.** Perfil característico obtido para os PCBs.

Os resultados das medições de PCBs revelam um decréscimo na concentração à medida que aumentam o nº de cloros, conforme ilustrado na figura 5. Os compostos maioritários são os que possuem menor nº de cloros.

Tendo em conta as propriedades físico-químicas dos compostos estes resultados são coerentes. Ponto de ebulição e de fusão aumentam com o nº de cloros, bem como a massa molecular, a pressão de vapor e taxa de evaporação a 25°C diminuem à medida que aumenta o nº de cloros e a nível de emissões denota-se uma diminuição da concentração (Tabela 3).

Em relação aos metais pesados destacam-se o zinco, Zn, e o chumbo, Pb, como compostos maioritários, seguindo-se o crómio, cobre e o níquel (Fig. 6).

**TABELA 3.** Propriedades físico-químicas dos PCBs<sup>[7]</sup>

PCBs	Nº de átomos de cloro	Massa molecular	Ponto de ebulição °C <sup>a</sup>	Ponto de fusão °C	Pressão de vapor (Pa) a 25 °C	Taxa de evaporação a 25°C (g/(m²h))
PCB 28	3	256	28-87	337	0.054	0.017
PCB 52	4	290	47-180	360	0.012	4.2 x10 <sup>-3</sup>
PCB 101	5	324	76.5-124	381	2.6x10 <sup>-3</sup>	1.0x10 <sup>-3</sup>
PCB 138	6	358	77-150	400	5.8x10 <sup>-4</sup>	2.5x10 <sup>-4</sup>
PCB 153	6	358	77-150	400	5.8x10 <sup>-4</sup>	2.5x10 <sup>-4</sup>
PCB 180	7	391	122.4-149	417	1.3x10 <sup>-4</sup>	6.2x10 <sup>-5</sup>

<sup>a</sup> intervalo de temperaturas para isómeros com o mesmo nº de átomos de cloro

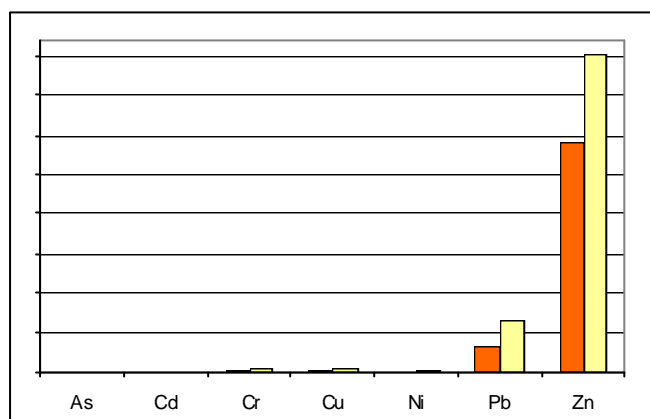


Figura 6. Resultados das medições de metais pesados

## CONCLUSÃO

Estudos anteriores referem que a quantidade de dioxinas está directamente relacionada com: a velocidade de arrefecimento dos gases de saída especialmente à volta de 300°C, a quantidade de poeiras, os metais vestigiais especialmente o cobre que é um bom catalizador nas reacções de formação de dioxinas, o carbono e cloro encontrado nas poeiras e a presença de oxigénio.

Constata-se que as poeiras recolhidas pelos filtros contêm carbono, cloro (na forma de sais) e metais em quantidades vestigiais. Constata-se também a presença de metais pesados ao longo deste estudo, proporcionando-se as condições para que ocorram a formação de PCDD/PCDF através da síntese de *De Novo*.

No entanto os valores encontrados de PAHs e PCBs revelam potenciais precursores de dioxinas. Considerando o facto de os PAHs se distribuírem entre a fase gasosa e de partículas é importante para o esclarecimento do mecanismo de formação de PCDD/PCDF a futura análise das poeiras capturadas pelos filtros de mangas do sistema de despoeiramento relativamente a estes compostos.

Assim consideram-se possíveis dois mecanismos de formação de PCDDs/PCDFs no forno de arco eléctrico:

- Reacções heterogéneas de determinados precursores orgânicos (ex clorofenóis, PCBs, clorobenzenos) na superfície das partículas a temperaturas superiores a 300°C. Estes precursores entram no processo através das impurezas da sucata tais como tintas, óleos perfurantes e plásticos. Elevadas emissões de PCDD e PCDF foram encontrados quando se realizaram medições com sucata contaminada com PVC.
- A síntese *De Novo* sem precursores orgânicos. Formação através de carbono, oxigénio e cloreto de metais a temperaturas de 250 °C. Neste caso os

cloretos de metal actuam como catalisadores. OS PCDD/PCDF são líquidos extremamente viscosos a temperaturas inferiores a 300°C e podem facilmente ser adsorvidos na superfície das partículas.

Os estudos efectuados permitiram, até agora, tirar conclusões importantes sobre a influência das variáveis operacionais sobre as emissões dos compostos orgânicos atrás mencionados. Foi ainda possível determinar o perfil característico (“fingerprint”) das emissões de compostos orgânicos para as dioxinas/dibenzofuranos, PAHs e PCBs.

De facto, apesar da variabilidade registada em campanhas de amostragem sucessivas, é possível verificar a ocorrência de um perfil regular das emissões destes compostos que se considera ser uma informação básica para esclarecimento dos mecanismos de formação/destruição, assim como da influência das condições operacionais e, conseqüentemente, para poder delinear estratégias de redução dos respectivos níveis de emissão.

De facto, para sucatas não contaminadas, onde, à partida, não existem precursores, os dados parecem indicar para a possibilidade da ocorrência de reacções heterogéneas na superfície das partículas a temperaturas superiores a 300 °C. Contudo, uma vez que a temperatura no forno é superior a 1500 °C deverá ocorrer, posteriormente, a destruição de algumas das espécies formadas. Parece estarem reunidas as condições básicas para a ocorrência da síntese *De Novo* (sem precursores orgânicos), mecanismo esse que poderá ser amplificado a temperaturas superiores a 250 °C e pela ocorrência de espécies metálicas que actuem como catalisadores.

## BIBLIOGRAFIA

1. Bordado, JCM, Ferreira, HMS, Gomes, JFP. “Dioxinas e dibenzofuranos no meio Ambiente”, Química, 1999; 72: 15-19
2. European Standard: CEN/ EN 1948, September 1996, - Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDD/ PCDFs Part 1: Sampling
3. European Standard: CEN/ EN 1948, September 1996, - Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDD/ PCDFs Part 2: Extraction and clean-up
4. European Standard: CEN/ EN 1948, September 1996, - Stationary source emissions Determination of the mass concentration of PCDD/ PCDFs Part 3: Identification and quantification
5. Gomes, JFP. “Poluição Atmosférica – Um Manual Universitário”, Ed. Publindústria, Porto, 2001
6. Gomes, JFP. “Qualidade do Ar”, Livro texto, Edições Técnicas ISQ, Lisboa, 1993,
7. Erickson, Mitchell D. “Analytical Chemistry of PCBs”, Lewis Publishers 1997, 2 nd edition

## Caracterização das Emissões Atmosféricas de Dioxinas e Furanos em Portugal: 1999-2003

M. COUTINHO<sup>1</sup>, R. RODRIGUES<sup>1</sup>, C. BORREGO<sup>1,2</sup>

### RESUMO

O envolvimento do IDAD num projecto da União Europeia para elaboração de um inventário de emissões atmosféricas de dioxinas e furanos, proporcionou que em 1999 se desse início, no IDAD, à realização de medições em fontes fixas desses poluentes. Desde então e no âmbito de processos de licenciamento e de autocontrolo de emissões, o IDAD esteve envolvido em 20 amostragens para caracterização de PCDD/PCDF em efluentes gasosos. Alguns dos resultados são apresentados e discutidos no presente artigo.

**Palavras-chave:** Poluição atmosférica, dioxinas e furanos, monitorização, efluentes gasosos, emissões.

RFML 2003; Série III; 8 (4): 245-257

### INTRODUÇÃO

Desde a sua fundação em 1993, que o Instituto do Ambiente e Desenvolvimento tem desenvolvido actividades no sector da caracterização das emissões de poluentes atmosféricos. Focalizando-se inicialmente nos poluentes mais “tradicionais” como a matéria particulada, o SO<sub>2</sub>, ou o NO<sub>x</sub>, foi implementando métodos de amostragem e de análise para compostos mais particulares, como por exemplo a especiação de compostos orgânicos voláteis.

A União Europeia (UE), por intermédio do Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA), desenvolveu um estudo para a elaboração de um inventário de emissões atmosféricas de dioxinas e furanos (PCDD e PCDF) na Europa<sup>3</sup>. Este estudo identificou a necessidade de uma pesquisa adicional que deveria incidir no desenvolvimento de programas de medições em todos os tipos de incineradores de resíduos e em diversas instalações do sector da produção de metais. A escassez de informação

foi particularmente sentida no inventário realizado para Portugal onde não estão disponíveis dados de base sobre emissões de dioxinas, com a excepção de um inventário de emissões realizado especificamente para a área metropolitana do Porto<sup>4</sup> baseado na aplicação de factores de emissão.

Em 1999, dá-se o envolvimento do IDAD neste projecto que em colaboração com uma equipe de técnicos da ERGO, originária de Hamburgo na Alemanha, e com base nos critérios definidos pelo LUA<sup>5</sup>, implementam um programa de monitorização nos efluentes gasosos de PCDD/PCDF constituído por duas campanhas realizadas nos meses de Dezembro de 1999 e Abril de 2000, num total de 13 amostras cobrindo os seguintes sectores: incineradores de resíduos hospitalares, produção de aço, refundição de alumínio e de cobre.

Este projecto foi financiado em igualdade de circunstâncias pela UE, através do LUA, e pela Direcção-Geral do Ambiente.

Deve-se salientar a colaboração prestada pelas diversas unidades industriais visitadas ao longo deste projecto, que voluntariamente disponibilizaram as suas instalações, criaram as condições necessárias à realização

<sup>1</sup> Instituto do Ambiente e Desenvolvimento, Universidade de Aveiro.

<sup>2</sup> Instituto do Ambiente e Desenvolvimento, Universidade de Aveiro. Departamento do Ambiente e Ordenamento.

<sup>3</sup> U.Quass, M.Ferman and G.Broker: Identification of relevant industrial sources of dioxins and furans in Europe. Final report of the DG Environment European Dioxin Emission Inventory Project - Stage I. LUA-Materialien 43, 936pp, 1997. Disponibilizado pelo LUA, PO-Box 102363, D-45023 Essen; email: michael.fermann@lua.nrw.de

Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.

<sup>4</sup> M.Coutinho, C. Borrego and C. Ferreira, Atmospheric emissions of PCDD/PCDF and heavy metals in the Oporto urban area, Organohalogen Compounds, Vol. 36, 153-156, 1998.

<sup>5</sup> U.Quass, M.Ferman and G.Broker: The DG ENV European Dioxin Emission Inventory - Stage II: Concept, Scope, Experiences. A apresentar na conferência Dioxin 2000.

das amostragens e forneceram os dados técnicos adicionais utilizados para o processamento da informação.

A partir de 2001 e com base na experiência adquirida durante estes últimos anos, o IDAD iniciou as suas próprias amostragens de PCDD/PCDF, tendo realizado mais 7 caracterizações em quatro unidades dos seguintes sectores: incinerador de resíduos hospitalares, incinerador de pneus, incinerador de cadáveres animais e indústria da transformação de subprodutos alimentares. Deste modo, desde 1999, o IDAD esteve envolvido em 20 amostragens para caracterização de PCDD/PCDF em efluentes gasosos.

### MÉTODO DE AMOSTRAGEM

Para o procedimento de amostragem foi seguido o método da sonda arrefecida (EN 1948-1 de Dezembro de 1996) cujo esquema de montagem se apresenta na Figura 1.

Através da aplicação deste método uma fracção de volume do gás que circula numa conduta é extraído por um tubo de vidro e conduzido para um sistema de retenção (ou colheita). A sonda de vidro é montada centralmente numa sonda de titânio arrefecida a água. O sistema de colheita consiste num suporte com duas espumas de poliuretano, um adsorvente especial com reconhecida eficiência na separação de substâncias orgânicas. Estas espumas são instaladas em ambos os lados de um filtro plano de alta eficiência. Ligado a este sistema encontra-se ainda um grupo de equipamentos constituídos por uma torre de secagem, bomba e contador de gás. Antes da amostragem é adicionado um padrão no frasco de condensação. O caudal de amostragem é ajustado para que se obtenham condições isocinéticas no bocal da sonda.



Figura 1. Trem de amostragem de dioxinas e furanos.

### APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Desde 1999, o IDAD realizou 20 amostragens de dioxinas e furanos nos efluentes gasosos de 9 unidades industriais de acordo com o programa resumido no Quadro I.

Neste item apresentam-se os resultados das amostragens realizadas de modo individualizado, para os sectores do aço, da incineração de resíduos hospitalares, da fundição de metais não-ferrosos, incineração de cadáveres de animais, transformação de subprodutos alimentares e incineração de pneus. Por último, desenvolve-se uma estimativa das emissões anuais destes compostos e calcula-se um rácio de emissão para as unidades industriais que disponibilizaram os dados necessários.

Os rácios de emissão calculados não devem ser interpretados como factores de emissão. Foram determinados a partir de um número reduzido de medições que podem traduzir condições específicas de funcionamento dos processos industriais não oferecendo garantias de que a sua aplicação origine resultados representativos dos sectores em estudo.

QUADRO I. Distribuição das amostragens pelos sectores e unidades industriais

Sector	Identificação da unidade	Amostras
Indústria do aço	(FE)	4
Incineração de resíduos hospitalares	(IRH1)	2
Incineração de resíduos hospitalares	(IRH2)	2
Incineração de resíduos hospitalares	(IRH3)	3
Metais não-ferrosos (alumínio)	(AL)	2
Metais não-ferrosos (cobre)	(CU)	2
Incineração de cadáveres de animais	(ICA)	1
Transformação de sub-produtos alimentares	(TSPA)	1
Incineração de Pneus	(IP)	3

**Indústria do Aço**

Numa indústria do aço (FE), efectuaram-se medições das emissões de PCDD/PCDF. Nesta unidade industrial realiza-se a reciclagem da sucata de aço. A fusão do aço é feita num forno de arco eléctrico com uma capacidade de 80 ton. As emissões gasosas do forno são separadas em duas condutas e atravessam um sistema de arrefecimento e filtros de mangas antes de serem lançadas para a atmosfera. Esta unidade industrial trabalha em contínuo com duas paragens anuais para manutenção de cerca de duas semanas cada.

No Quadro II apresentam-se as concentrações de PCDD e PCDF, em I-TEQ, existentes no efluente gasoso e o correspondente caudal mássico emitido. A disponibilização das quantidades de sucata processadas durante a amostragem permitiram efectuar o cálculo de um rácio de emissão. As amostragens realizadas deverão ser interpretadas aos pares, dado que as duas primeiras amostragens foram realizadas após um dos filtros de manga e

as restantes no outro filtro de mangas.

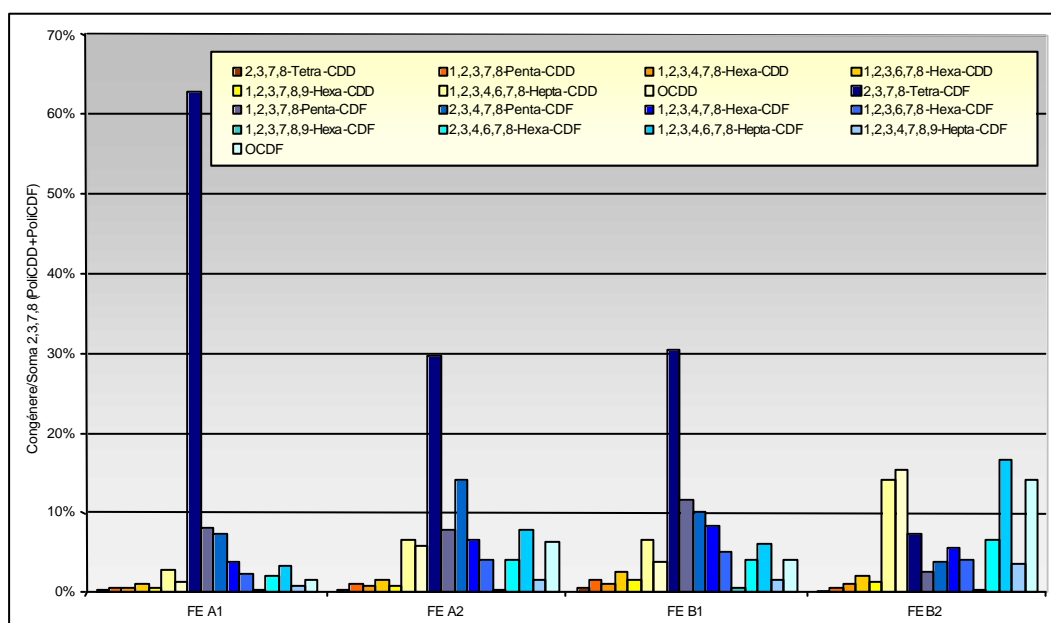
A observação do Quadro II mostra que a concentração volúmica de dioxinas e furanos nos efluentes gasosos varia entre 0,175 e 0,473 I-TEQ ng.m<sup>-3</sup>. Recorde-se que para este sector industrial não se encontra especificado nenhum valor limite de emissão. No trabalho realizado registou-se uma diferença muito significativa entre o volume de gases emitido por uma e outra conduta, o que se reflecte tanto no caudal mássico horário, como no rácio de emissão relacionado com o consumo de sucata durante a amostragem.

Segundo as informações prestadas pela unidade industrial, as duas linhas operam em simultâneo cerca de 7260 horas por ano, perfazendo uma emissão total, para as duas linhas, estimada entre 680 e 990 I-TEQ mg. ano<sup>-1</sup>.

A estrutura média para a indústria do aço evidencia um pico para o tetraclorofurano, assim como uma maior representatividade das espécies de furanos menos cloradas (ver Figura 2). A amostra recolhida em 12 de Dezembro de 1999 aponta para uma estrutura diferente,

**QUADRO II** Resultados obtidos na indústria do aço

Amostra	FE A1	FE A2	FE B1	FE B2
Data	9-Dez-99	10-Dez-99	11-Dez-99	12-Dez-99
Consumo de sucata na amostragem (ton)	462	460	481	447
<b>Concentração (I-TEQ ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>0,175</b>	<b>0,246</b>	<b>0,473</b>	<b>0,320</b>
Caudal mássico (I-TEQ µg/h)	17,5	22	114,5	75,8
Rácio de emissão (I-TEQ µg/ton)	0,230	0,290	1,430	1,020
Período de operação (horas/ano)	7260	7260	7260	7260
Emissão anual (I-TEQ mg/ano)	130	160	830	550



**Figura 2.** Distribuição dos congéneres de dioxinas e de furanos nas amostras de efluentes gasosos da indústria do aço.

mais semelhante à obtida para os incineradores de resíduos em geral. A razão desta ocorrência ainda não foi identificada mas poderá estar relacionada com a utilização de um outro tipo de sucata naquele dia.

**Incineração de Resíduos Hospitalares**

Realizaram-se medições de PCDD/PCDF nas chaminés dos incineradores de resíduos hospitalares de três hospitais (IRH1, IRH2 e IRH3).

Os dois primeiros hospitais estão equipados com incineradores de ar controlado em que a combustão ocorre em duas etapas. Os resíduos são introduzidos na câmara de combustão primária, a qual é operada com uma quantidade total de ar inferior à necessária para uma combustão completa. Nestas condições subestequiométricas os resíduos são secos, aquecidos e pirolizados. A fracção combustível não-volátil é queimada na câmara primária. O vapor de água, os compostos voláteis e os gases de combustão resultantes da câmara primária são misturados

com ar ainda antes de entrarem na câmara de combustão secundária onde serão inflamados por um queimador colocado na sua entrada.

Quando os gases deixam a câmara secundária são directamente enviados para a chaminé (12 m de altura no IRH1 e 30 m no IRH2) sem qualquer tratamento adicional. No caso do IRH1 foi instalado um sistema de recuperação de calor. O IRH2 funciona cerca de dois dias por semana. O Hospital de IRH1 recebe resíduos de outros hospitais e opera cerca de 300 dias por ano.

A análise das estruturas individuais por congêneres para os incineradores de resíduos hospitalares sem sistema de tratamento de gases evidenciou uma grande homogeneidade entre as 4 amostras. Relembre-se que as medições foram efectuadas em dois incineradores com e sem recuperação de calor. Os perfis médios apresentados na Figura 3 mostram um equilíbrio entre dioxinas e furanos e uma maior presença das espécies mais cloradas.

O Quadro III resume os valores de concentração de

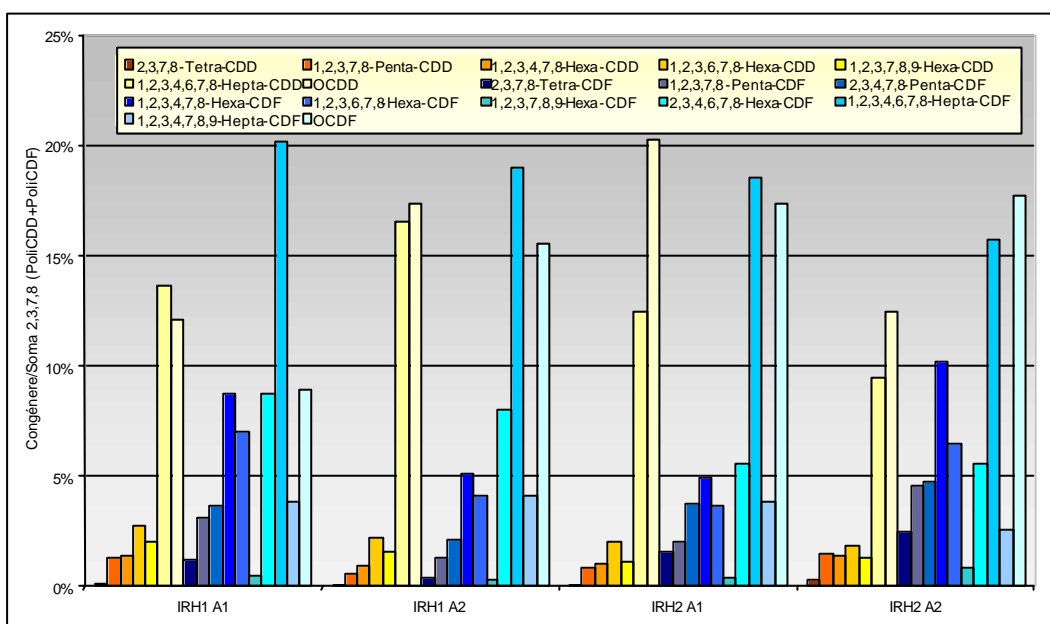


Figura 3 Distribuição dos congêneres de dioxinas e de furanos nas amostras de efluentes gasosos de incineradores de resíduos hospitalares sem sistema de tratamento de gases.

QUADRO III. Resultados obtidos nos incineradores de resíduos hospitalares IRH1 e IRH2.

Amostra	IRH1 A1	IRH1 A2	IRH2 A1	IRH2 A2
Data	14-Dez-99	15-Dez-99	7-Dez-99	17-Dez-99
Resíduos incinerados durante a amostragem (kg)	2634	2796	485	700
<b>Concentração a 11%O<sub>2</sub> (I-TEQ ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>125</b>	<b>102</b>	<b>1,03</b>	<b>5,88</b>
Caudal mássico (I-TEQ µg/h)	79	47	3,3	22,5
Rácio de emissão (I-TEQ µg/ton)	179	100	27	192
Período de operação (horas/ano)	4800	4800	416	416
Emissão anual (I-TEQ mg/ano)	380	220	1,40	9,30

PCDD e PCDF encontrados no efluente gasoso, assim como o respectivo caudal mássico. Apresenta-se igualmente uma estimativa do factor de emissão determinado a partir do cálculo da quantidade de resíduos incinerados durante as amostragens.

Quando se calculam as quantidades de dioxinas e furanos emitidos por unidade de tempo, o que deverá estar relacionado com as concentrações atmosféricas de pico, as diferenças entre IRH1 e IRH2 atenuam-se, dado que o volume de gases emitido por este último é muito mais significativo. No entanto, dado o carácter persistente e a capacidade de bioacumulação destes poluentes, a avaliação das emissões à escala anual reveste-se de grande significado. Nesta perspectiva, deve salientar-se o carácter intermitente da operação do incinerador de resíduos hospitalares do IRH2, reduzindo o seu contributo para a libertação de dioxinas e furanos na atmosfera.

O IRH3, por seu lado, está equipado com um incinerador de resíduos hospitalares da marca Hoval do tipo pírolítico com uma capacidade nominal de 550 kg/h. Os gases produzidos no processo de incineração passam por um recuperador de calor e em seguida por um processo de tratamento de gases. O processo de tratamento baseia-se na injeção, a seco, de bicarbonato de sódio e carvão activado nos fumos a depurar. O sistema possui ainda uma bateria de filtros cerâmicos. Os gases produzidos são enviados para a atmosfera através de uma chaminé com 11 m de altura localizada no final da linha. Actualmente o incinerador encontra-se em funcionamento durante seis dias por semana (Fig. 4).

A análise das estruturas individuais por congéneres das amostras obtidas no IRH3 não revelou qualquer homogeneidade entre si nem com as estruturas das amostras obtidas nos outros dois incineradores (Quadro IV).

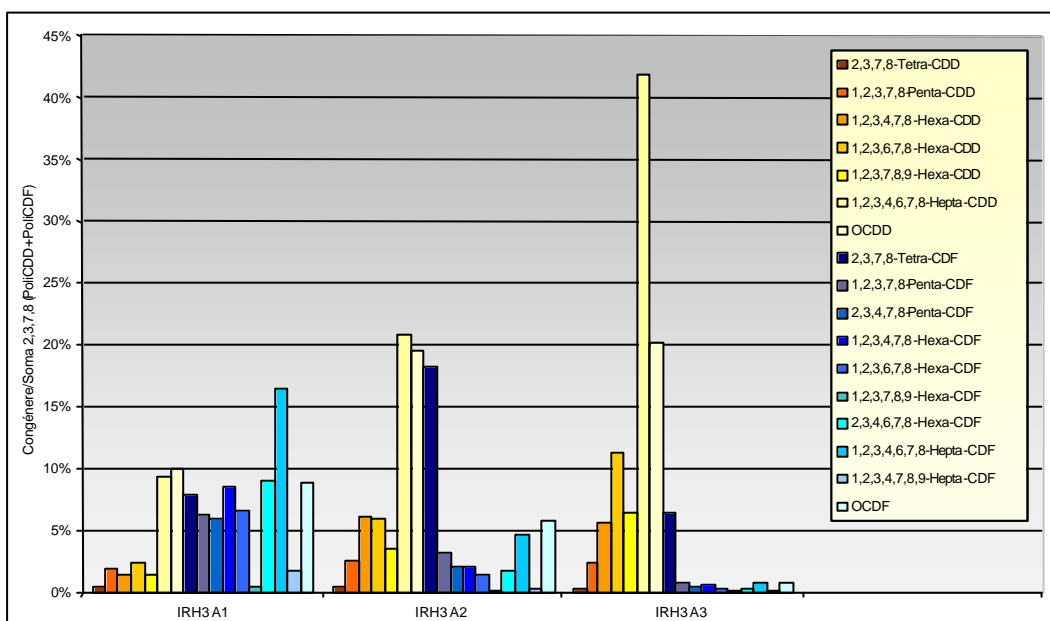


Figura 4. Distribuição dos congéneres de dioxinas e de furanos nas amostras de efluentes gasosos de incineradores de resíduos hospitalares com sistema de tratamento de gases.

QUADRO IV. Resultados obtidos no incinerador de resíduos hospitalares IRH3.

Amostra	IRH3 A1	IRH3 A2	IRH3 A3
Data	7-Abr-00	8-Mai-02	9-Mai-02
Resíduos incinerados durante a amostragem (kg)	4280	–	–
<b>Concentração a 11%O<sub>2</sub> (I-TEQ ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>0,02</b>	<b>0,009</b>	<b>0,02</b>
Caudal mássico (I-TEQ µg/h)	0,07	0,03	0,06
Rácio de emissão (I-TEQ µg/ton)	0,10	–	–
Período de operação (horas/ano)	2304	–	–
Emissão anual (I-TEQ mg/ano)	0,20	–	–

Para a análise dos resultados obtidos é importante mencionar que o limite de emissão na União Europeia para novas instalações de incineração de resíduos é de 0,1 I-TEQ ng.m<sup>-3</sup>. Os resultados obtidos configuram três situações distintas: o IRH1 emite mais de 1000 vezes acima do valor limite proposto, o IRH2 entre 10 a 60 vezes mais, enquanto que o IRH3 respeita claramente esse limite, emitindo na situação mais desfavorável 20% do valor máximo possível.

### Metais Não-Ferrosos

A nível do sector de processamento dos metais não-ferrosos, foram realizadas medições de caracterização das emissões de dioxinas e furanos numa unidade de fundição secundária de alumínio e numa unidade de fundição secundária de cobre.

A empresa de afinação de Alumínio (AL) na qual se realizou este trabalho utiliza como matéria prima sucatas de alumínio. Apresenta uma capacidade de produção de 500 ton/mês estando actualmente a produzir apenas 200 ton/mês. A fundição do metal faz-se entre as 8 e as 16 horas. A empresa pára durante o mês de Agosto.

Apesar do processo envolver diversas fases é na fundição que se formam os compostos organoclorados alvo de monitorização. A secção de fundição é constituída por quatro grupos de fornos que podem trabalhar individualmente ou em simultâneo. Em cada grupo operam dois fornos, um onde ocorre a fundição propriamente dita e um segundo forno no qual se procede à afinação das ligas. No decorrer do processo adiciona-se um fundente para evitar o contacto das ligas com o ar constituído por cloreto de sódio, cloreto de potássio e um fluoreto. O combustível utilizado para o aquecimento dos fornos é o *Tick Fuel* 3,5% S.

Todos os fornos estão ligados a um sistema de exaustão comum. A circulação do ar é assegurada por um ventilador e os gases são lançados para a atmosfera por uma chaminé com 21 m de altura sem que antes seja efectuada qualquer depuração dos gases.

No Quadro V apresentam-se as quantidades de sucatas fundidas e material produzido durante a realização das amostragens.

A empresa seleccionada para caracterizar o sector da refundição do cobre (CU) produz perfis e lingotes de latão a partir de sucatas de lingote de cobre e zinco, limalha e outros restos de latão.

Na fábrica existem três fornos de fusão e dois fornos de manutenção, eléctricos, e equipados com um sistema de exaustão que conduz os gases produzidos para um sistema de tratamento de gases. Existem duas linhas de tratamento de gases e cada uma tem refrigeradores, dois ciclones e filtros de mangas. Por fim há uma chaminé de 20 m pela qual são lançados os gases para a atmosfera.

Ambas as amostragens se efectuaram em condições semelhantes. Estava apenas em funcionamento um forno de fusão e um forno de manutenção. Em cada um dos períodos de amostragem fundiram-se cerca de 28 ton das diversas matérias primas que originaram cerca de 26 ton de produto final.

A distribuição dos vários congéneres nas amostras obtidas nos sectores da refundição do Alumínio e do Cobre está representada na Figura 5. Apesar de se tratarem de dois sectores industriais distintos, o conjunto de amostras apresenta algumas características comuns, destacando-se o maior peso de furanos relativamente às dioxinas e a predominância do congénere 1,2,3,4,6,7,8-HepCDF que representa cerca de 20% da massa em I-TEQ. A interpretação da última amostra deverá ser realizada com atenção dado que a concentração de 5 dos congéneres se encontrava abaixo do limite de detecção.

Os principais resultados obtidos nas amostragens efectuadas nos efluentes gasosos da refundição do Alumínio e do Cobre são apresentados no Quadro VI. A avaliação dos valores apresentados deverá ter em conta que não está estipulado, quer a nível nacional ou comunitário, qualquer valor limite de emissão de dioxinas e de furanos para este sector industrial. Independentemente deste facto, os resultados obtidos sugerem a

QUADRO V. Tipo, quantidades de sucata, e metal produzido na empresa de fundição de alumínio.

Data da amostragem	Tipo de sucatas	Nº do Forno	Sucata fundida (kg)	Metal Produzido (kg)
4-4-2000	Aparas de Perfil Retalhos novos	Forno 1	3521,5	3235
	Vasilhames Carteres Outras variedades	Fornos 2 e 3	7653	6763
5-4-2000	Vasilhames Carteres Outras variedades	Fornos 2 e 3	8453	7554



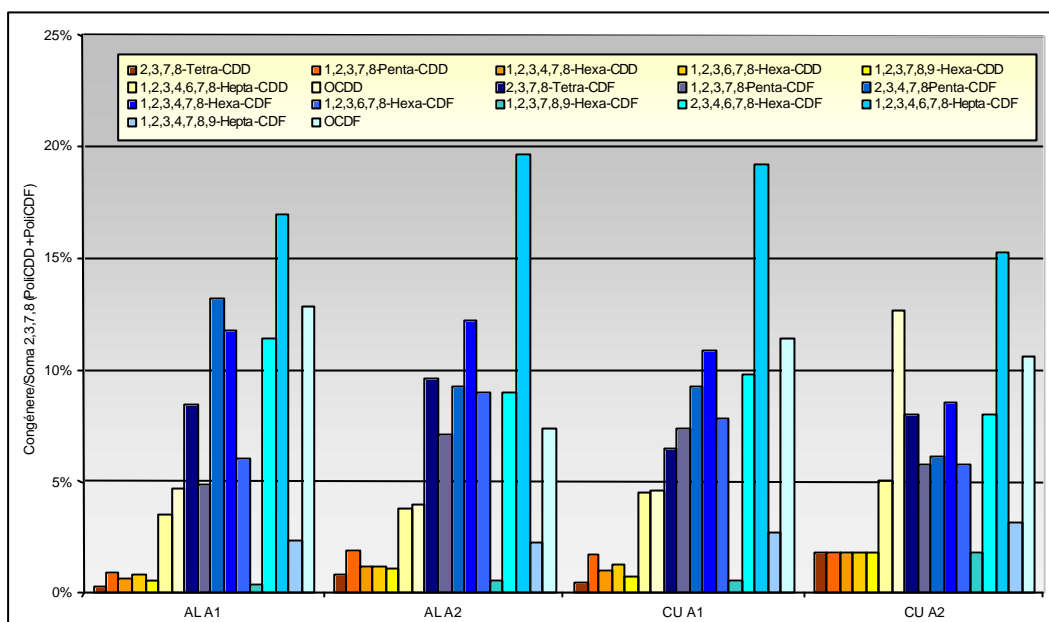


Figura 5 - Distribuição dos congéneres de dioxinas e de furanos nas amostras de efluentes gasosos da indústria dos metais não-ferrosos.

QUADRO VI Resultados obtidos nas amostras de efluentes gasosos da indústria dos metais não-ferrosos.

Amostra	AL A1	AL A2	CU A1	CU A2
Data	4-Abr-00	5-Abr-00	11-Abr-00	12-Abr-00
Produção durante a amostragem (kg)	9998	7554	26000	26000
<b>Concentração (I-TEQ ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>12,50</b>	<b>1,98</b>	<b>0,024</b>	<b>0,005</b>
Caudal mássico (I-TEQ µg/h)	330	59	1,72	0,39
Rácio de emissão (I-TEQ µg/ton)	200	47	0,4	0,09
Período de operação (horas/ano)	1920	1920	16130	16130
Emissão anual (I-TEQ mg/ano)	640	110	28	6,2

existência de situações bem distintas nas duas unidades industriais estudadas.

Na unidade processadora de alumínio, identificaram-se emissões de dioxinas e de furanos significativamente elevadas, tanto em concentração por unidade de volume, como em caudal mássico horário. Ambas as medições efectuadas na unidade AL sugerem estar-se na presença de uma das mais importantes fontes emissoras de dioxinas e de furanos identificada em Portugal. À escala temporal anual, o significado desta fonte é de alguma forma atenuado, dado que apresenta um período de operação limitado correspondente a cerca de 8 horas por dia.

No caso da unidade de refundição de cobre, o cenário é muito diferente, com emissões muito reduzidas, próximas dos limites de detecção. As emissões horárias serão cerca de 35 a 800 vezes menores do que no caso AL. Dado que a unidade industrial analisada labora em contínuo, com duas linhas de produção em paralelo, a estimativa da

quantidade de dioxinas e furanos emitidas para a atmosfera ao longo de um ano ganha algum significado adicional relativamente ao caso anterior.

#### Incineração de Cadáveres Animais

Foi realizada uma medição de PCDD/PCDF numa unidade de incineração de cadáveres de animais (ICA) de um canil/gatil.

O equipamento de incineração é constituído por duas câmaras de termodestruição em que é utilizado o gás propano como combustível. A alimentação deste equipamento é descontínua, e cada carga de materiais a incinerar é sujeita a um programa de temperaturas pré-estabelecido. Os efluentes gasosos resultantes são enviados directamente para a atmosfera a temperaturas superiores a 900 °C.

À semelhança da estrutura média para a indústria do aço, a distribuição dos congéneres nesta amostra

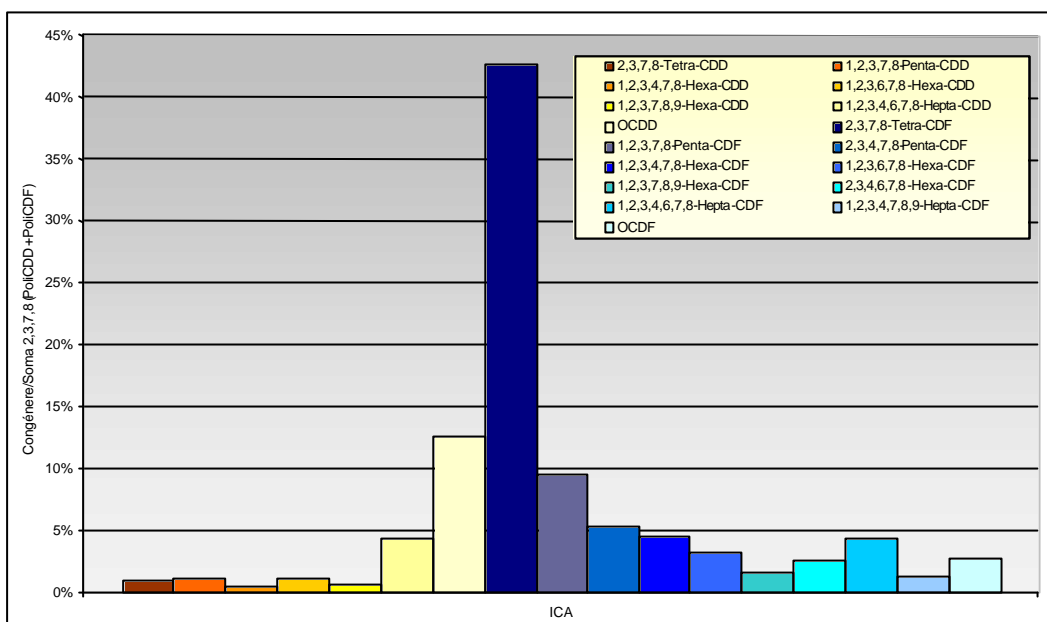


Figura 6. Distribuição dos congéneres de dioxinas e de furanos na amostra de efluentes gasosos da unidade de incineração de cadáveres animais.

evidencia um pico para o tetraclorofurano (ver Figura 6). Apesar de não estar definido na legislação nacional qualquer valor limite de emissão para este processo, mas se for tido em conta o valor limite de 0,1 I-TEQ ng.m<sup>-3</sup> para novas instalações de incineração de resíduos na União Europeia os resultados obtidos na unidade de incineração de cadáveres, indicados no Quadro VII, revelam uma concentração ligeiramente superior ao valor de referência apresentado.

QUADRO VII. Resultados obtidos na amostra de efluentes gasosos da unidade de incineração de cadáveres animais.

Amostra	ICA
Data	16-Mai-02
Concentração a 11%O <sub>2</sub> (I-TEQ ng/m <sup>3</sup> )	0,16
Caudal mássico (I-TEQ µg/h)	0,10

### Transformação de Subprodutos Alimentares

Numa unidade de transformação de subprodutos alimentares realizou-se uma medição de PCDD/PCDF na chaminé de um termodestruitor de vapores. Os diversos equipamentos onde se desenvolve o processo de transformação dos subprodutos alimentares estão ligados a um sistema de aspiração de vapores que termina num termodestruitor onde se dá a oxidação dos compostos orgânicos. Durante o período de medição foi utilizada gordura animal como combustível do termodes-

trutor. A distribuição dos vários congéneres na amostra obtida no sector da transformação de subprodutos alimentares está representada na Figura 7. Apesar da predominância do congénere OCDD, é notório o equilíbrio entre os congéneres de dioxinas e furanos, sendo as espécies predominantes as mais cloradas. A interpretação da amostra deverá ser realizada com atenção dado que a concentração de 5 dos congéneres se encontrava abaixo do limite de detecção.

No Quadro VIII são apresentados os resultados obtidos na amostra da unidade de transformação de subprodutos alimentares. As concentrações de PCDD/PCDF medidas são muito baixas, próximas dos limites de detecção, originando um caudal mássico horário sem expressão.

### Incineração de Pneus

Realizaram-se três medições de PCDD/PCDF na chaminé de uma unidade de incineração de pneus. O incinerador é constituído por duas câmaras de combustão a jusante das quais está instalado um sistema de aproveitamento de calor e uma unidade de tratamento dos efluentes gasosos. Para o tratamento dos efluentes gasosos é feita a injeção de carvão activado e bicarbonato de sódio na corrente gasosa associada a um multiciclone e a uma bateria de filtros de mangas.

Cada uma das medições de PCDD/PCDF foi realizada em condições diferentes de operação da unidade de incineração, no entanto, os três resultados revelam concentrações e caudais mássicos horários de emissão

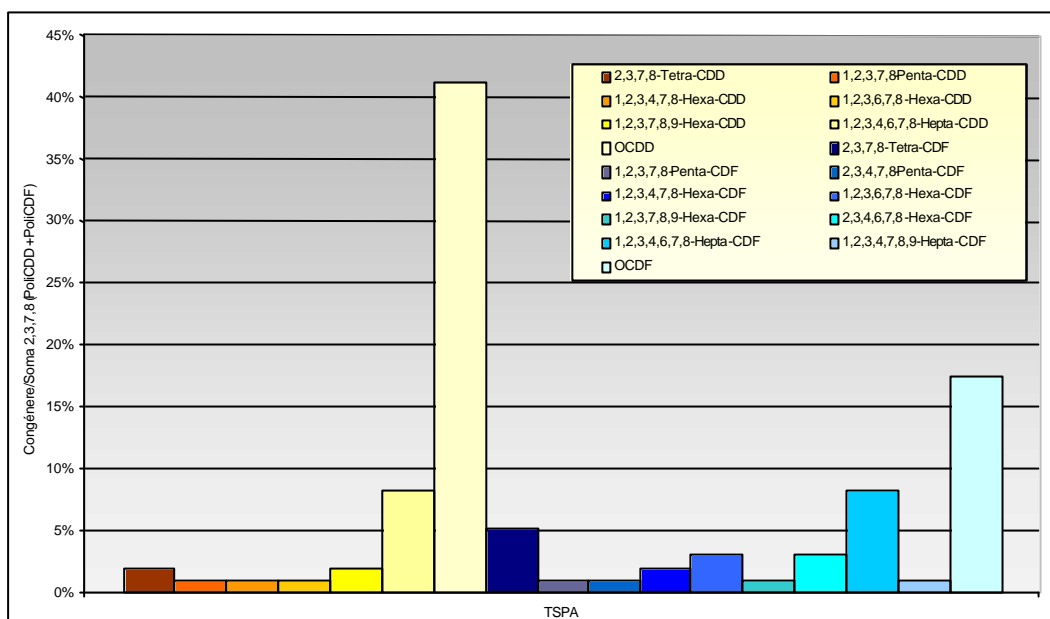


Figura 7. Distribuição dos congéneres de dioxinas e de furanos na amostra de efluentes gasosos da unidade de transformação de sub-produtos alimentares.

QUADRO VIII. Resultados obtidos na amostra de efluentes gasosos da unidade de transformação de sub-produtos alimentares.

Amostra	TSPA
Data	18-Out-02
Concentração a 8%O <sub>2</sub> (I-TEQ ng/m <sup>3</sup> )	0,0005
Caudal mássico (I-TEQ µg/h)	0,005

QUADRO IX. Resultados obtidos nas amostragens de efluentes gasosos da unidade de incineração de pneus.

Amostra	IP A1	IP A2	IP A3
Data	22-Jan-03	23-Jan-03	24-Jan-03
Concentração a 11%O <sub>2</sub> (I-TEQ ng/m <sup>3</sup> )	0,0007	0,0008	0,0006
Caudal mássico (I-TEQ µg/h)	0,012	0,017	0,012

muito baixos (ver Quadro IX). Grande parte dos congéneres de dioxinas e furanos de cada uma das amostras aparece em concentrações inferiores aos limites de detecção, razão pela qual não é apresentada a distribuição dos congéneres uma vez que não revelaria a distribuição do processo em análise.

### Síntese

Nas Figuras 8, 9 e 10 representam-se de três formas distintas as emissões de dioxinas e furanos. A primeira das três Figuras apresenta a concentração de dioxinas e furanos presente no efluente gasoso expressa em I-TEQ ng.Nm<sup>-3</sup>. Optou-se por representar os dados em escala logarítmica, destacando o nível de referência de 0,1 I-TEQ

ng.m<sup>-3</sup>, correspondente ao valor limite de emissão, proposto pela União Europeia, para a incineração de resíduos. Esta representação gráfica, que de certo modo pode ser interpretada como uma avaliação da qualidade do efluente, destaca que das 20 amostragens realizadas 9 são inferiores ao nível de referência. Entre as amostras com níveis elevados salientam-se as efectuadas nas unidades IRH1, IRH2 e AL, com emissões 100 a 1000 vezes superiores ao estabelecido na referida normativa europeia.

Na Figura 9 apresenta-se o caudal horário de dioxinas e furanos medido nas várias fontes emissoras, constituindo uma indicação da emissão instantânea destes contaminantes, e conseqüentemente das concentrações atmosféricas de pico.

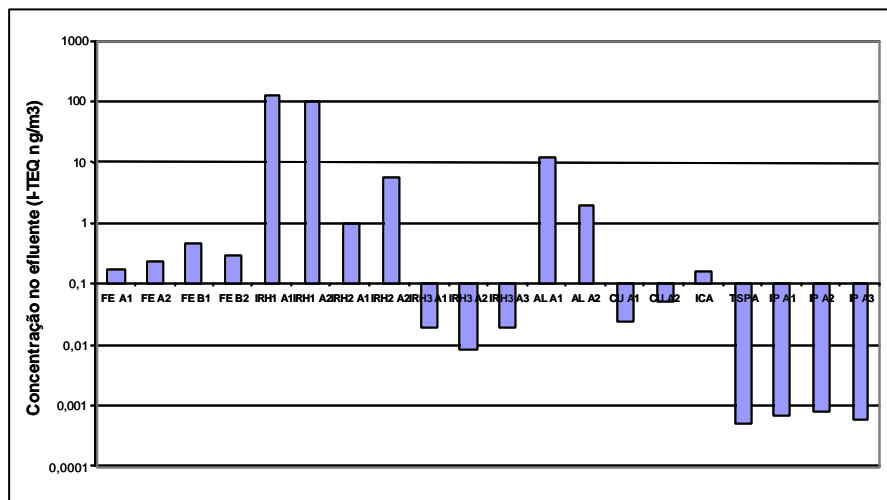


Figura 8 - Concentração volúmica de dioxinas e furanos nos efluentes gasosos.

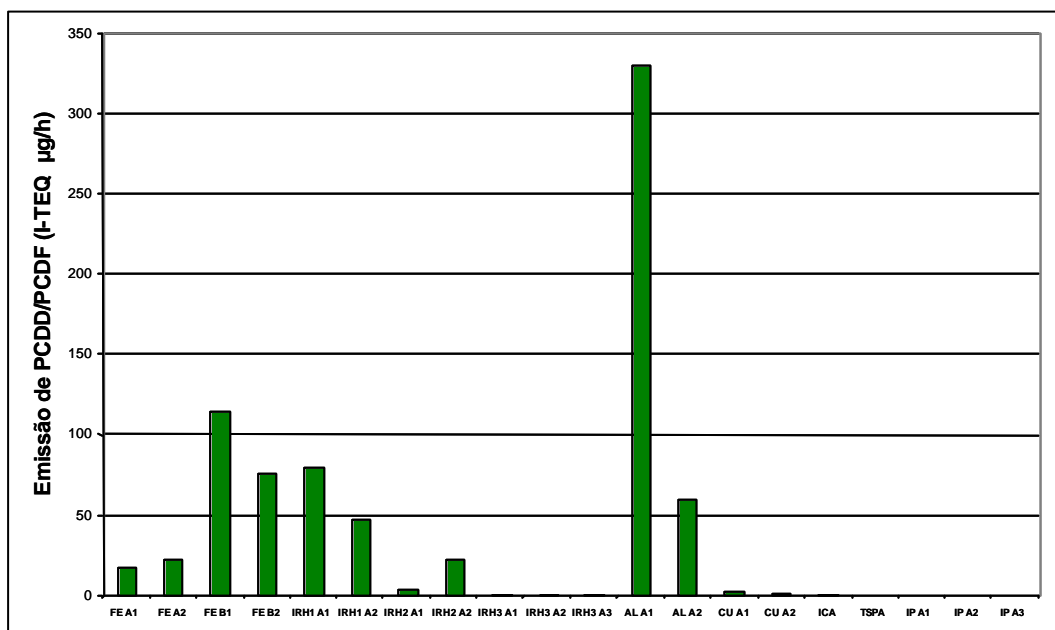


Figura 9. Caudal horário de dioxinas e furanos nos efluentes gasosos.

Nesta perspectiva sobressai a amostra AL A1 com uma emissão próxima dos 350 I-TEQ µg.h<sup>-1</sup>. Num segundo plano, situam-se as unidades FE e IRH1 com emissões horárias entre 50 e 100 I-TEQ µg de dioxinas e furanos. Nas proximidades desta unidades deverão ocorrer concentrações atmosféricas elevadas de dioxinas e furanos durante o período correspondente ao seu funcionamento.

Dado o carácter bioacumulativo e persistente dos PCDD/PCDF, a avaliação das emissões à escala anual adquire particular interesse. A avaliação das emissões a

longo prazo deverá ser feita focalizando na Figura 10. As unidades industriais FE, AL e IRH1 destacam-se, mais uma vez, pelas emissões mais importantes.

Uma análise global das amostragens mostra a ocorrência de uma forte variabilidade nos valores de emissão de dioxinas e furanos, em linhas de produção diferentes, dentro da mesma unidade industrial. Observou-se igualmente a existência de grandes variações nas quantidades de dioxinas e furanos emitidas para a atmosfera em amostragens semelhantes realizadas em dias consecutivos.

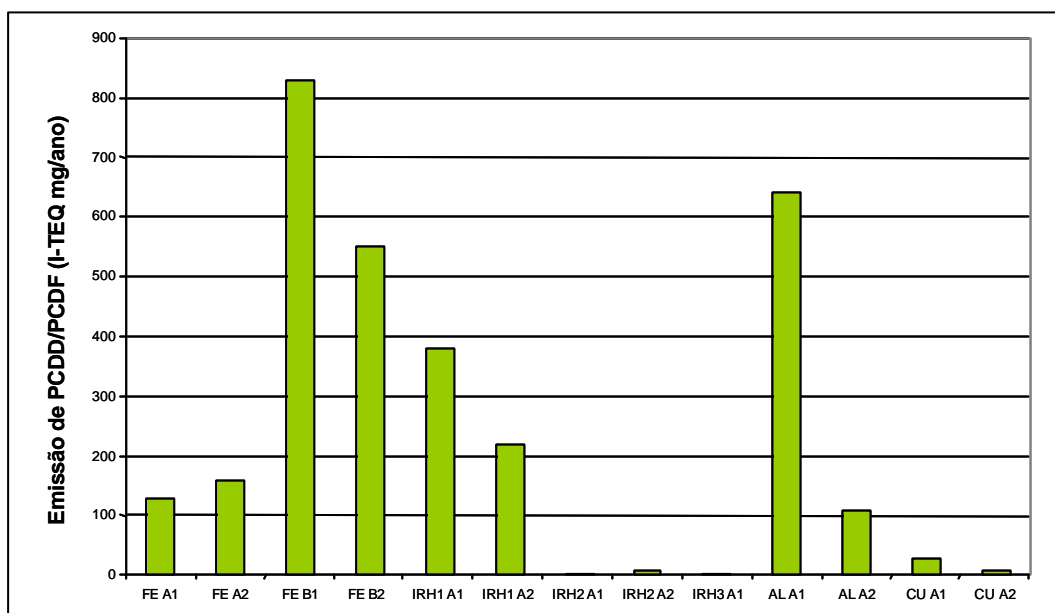


Figura 10. Emissão anual de dioxinas e furanos.

## AS EMISSÕES DE DIOXINAS E FURANOS EM PORTUGAL

A caracterização *in situ* dos níveis de dioxinas e furanos emitidos por diversas unidades industriais constitui um dado essencial para a quantificação e inventariação das emissões destes compostos em Portugal.

No quadro IX apresentam-se sob um formato homogéneo os valores das emissões atmosféricas de dioxinas e furanos em Portugal para diversos sectores industriais, estimados por vários autores. Dado que a metodologia e a abrangência industrial e geográfica seguida pelos autores não é homogénea, revela-se fundamental apresentar de uma forma breve as metodologias empregues e os objectivos que lhe estão subjacentes:

- O estudo publicado em 1997 pelo LUA<sup>1</sup>, teve como escala de análise a União Europeia. Neste estudo, desenvolveu-se um inventário de emissões para todos os países da União Europeia. Tendo como ponto de partida, um conjunto de factores de emissão obtidos através de medições efectuadas a nível internacional e uma base de dados estatística, para a caracterização do tecido produtivo e demográfico do país, efectuou-se uma estimativa das emissões de dioxinas e furanos à escala nacional. Neste trabalho foram consideradas 19 sectores emissores. As emissões atmosféricas de dioxinas e furanos à escala nacional foram estimadas em cerca de 127 g.ano<sup>-1</sup>.
- Em 2000, e no quadro das actividades da CCF foi apresentada uma revisão do inventário publicado pelo LUA. Esta revisão apresenta alterações subtis em alguns sectores, actualiza o sector da incineração legal da RSU devido ao início da operação das centrais de valorização energética da LIPOR e da VALORSUL, corrige as emissões estimadas para os crematórios, tendo em conta práticas culturais portuguesas e finalmente, inclui, adicionalmente, uma estimativa para as emissões resultantes dos fogos florestais, da produção de pasta de papel e do consumo de tabaco. A adição dos novos sectores reflecte-se num valor total de emissões de 139 g.ano<sup>-1</sup>. De salientar que este inventário replica em mais de 85% os valores apresentados no estudo do LUA.
- O estudo publicado pelo IDAD<sup>6</sup> em 1997 apresenta uma diferença fundamental relativamente aos estudos anteriores. O inventário de emissões incide exclusivamente sobre as emissões de oito concelhos da região do Porto. Desenvolvido com base na aplicação de factores de emissão e na consulta individualizada a determinadas unidades industriais, o estudo classifica as emissões em 12 sectores distintos, introduzindo as emissões resultantes da produção de asfalto e dos aterros de resíduos. Na globalidade, este inventário calcula que os 8 concelhos considerados, com uma população próxima de um milhão de habitantes seriam

**QUADRO IX.** Comparação dos inventários de emissões atmosféricas (g/ano) de dioxinas e furanos desenvolvidos para Portugal.

Actividade	LUA 1997 <sup>1</sup>	CCI 2000 <sup>4</sup>	IDAD 1997 <sup>5</sup>	LUA 2001 <sup>6</sup>	Previsão para 2005 <sup>6</sup>
Combustão residencial - lenha	59,2	59,8		59,2	59,2
Combustão residencial - carvão/lenhite	0,0	0,03		0,1 - 0,4	0,1 - 0,4
Combustão industrial	0,54	0,54	0,06 - 0,18 <sup>7</sup> 0,17 <sup>8</sup>	2,4	2,4
Sinterização	4,00	4,00	0	3,8	0
Forno de arco eléctrico de siderurgia	0,72	0,72		1,0	1,3
Produção secundária de zinco	0,0	–		0,0	0
Produção secundária de cobre	0,0	–		0,0 - 1,0	0,0 - 1,0
Produção secundária de alumínio	0,04	0,04		0,0 - 0,1	0,0 - 1,0
Outros metais não-ferrosos	0,1	0,06	4,576 <sup>9</sup>	0,1 - 4,6	0,1 - 4,6
Produção de cimento	1,10	1,20	na	1,1	1,1
Conservação de madeira	9,9	9,90		8,9	7,8
Transportes rodoviários	3,0	2,88	0,303	3,0	1,0
Incineração legal de RSU	0,0	1,58	0,2	0,0	0,0
Incineração ilegal de RSU	3,3	3,00		3,0	3,3
Incineração de resíduos industriais	0,2	0,20		4 - 30	4 - 30
Incineração de resíduos hospitalares	35,0	35,00	3,2 - 26,4	0,7 - 2,5	0,1
Crematórios	0,4	0,04	0,00022	0,4	0,4
Incêndios	9,8	9,80		0,5 - 9,8	0,5 - 9,8
Fogos florestais		10,12			
Pasta de papel		0,14			
Consumo de tabaco		0,01	0,001		
Produção de asfalto			0,004		
Aterros de resíduos			0,068		
<b>TOTAL</b>	<b>127,2</b>	<b>139,06</b>	<b>8,6 - 31,2</b>	<b>88 - 133</b>	<b>82 - 123</b>

<sup>4</sup> Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-incineração, Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos, 2000.

<sup>5</sup> IDAD, Inventário de emissões para a atmosfera de dioxinas e metais pesados na região do Porto, Programa de Monitorização Externa, Central de Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos - LIPOR II, REL 53.97-97/05, 1997.

<sup>6</sup> Quass U., Fermann N. E Broker G.: The European Dioxin Emission Inventory – Stage II, LUA Materialien No. 59, Essen 2001. Resulta da integração de parte dos dados apresentados no presente relatório.

<sup>7</sup> Combustão de carvão.

<sup>8</sup> Combustão de óleo.

<sup>9</sup> Este valor engloba todo o sector dos metais não-ferrosos.

responsáveis por emissões entre cerca de 9 e 31 g/ano. Estabelecendo uma extrapolação em base populacional, os valores mínimos apresentados neste estudo são consistentes com os valores nacionais apresentados anteriormente.

- Inclui-se na penúltima coluna do Quadro IX, a revisão da gama de valores de emissão para Portugal determinada após a integração das fontes objecto do presente trabalho. Por último, apresenta-se uma previsão das emissões para 2005.

A previsão das emissões de dioxinas e furanos para

2005 revela um valor entre 82 e 123 g I-TEQ/ano. A variabilidade das emissões dentro desta gama de valores depende fundamentalmente de uma determinação mais correcta das emissões provenientes da incineração de resíduos industriais (na maioria das situações não-licenciada e ilegal), dos incêndios e da indústria dos metais não-ferrosos. De destacar a forte redução das emissões provenientes da incineração de resíduos hospitalares.

## CONCLUSÕES

Os dados de emissões de PCDD e PCDF apresentados

no presente documento constituem um contributo muito significativo para a avaliação da qualidade do ambiente em Portugal. São apresentados valores de medições das descargas para a atmosfera de dioxinas e furanos de um conjunto diversos de unidades industriais.

Foram avaliadas as emissões atmosféricas de dioxinas e furanos em vinte unidades industriais. Da análise efectuada destaca-se a forte influência que o tipo de tecnologia adoptado representa para os níveis emitidos destes contaminantes atmosféricos: as medições efectuadas em três incineradores de resíduos hospitalares evidenciam uma gama muito lata de níveis de concentração, dependentes do tipo de incinerador. Deve-

-se igualmente salientar que uma das principais fontes emissoras identificadas, a unidade de fundição secundária de alumínio, constitui uma pequena unidade industrial com cerca de 40 trabalhadores.

A avaliação dos potenciais efeitos destas fontes emissoras sobre a qualidade do ar deverá ter em consideração, não só os caudais de emissão aqui registados, mas também outros parâmetros caracterizadores das fontes emissoras, nomeadamente, a sua localização geográfica, as características meteorológicas locais, a estrutura física dos pavilhões industriais, a altura e o diâmetro da chaminé, assim como a velocidade e a temperatura de emissão dos gases.

## Experiência Nacional com Aplicação da Norma EN 1948-1 (1996) na Determinação de PCDDs/PCDFs em Emissões Gasosas provenientes de Unidades de Incineração

J. SANTOS<sup>1</sup>, F. CARDOSO<sup>1</sup>, J. MATOS<sup>1</sup>

### INTRODUÇÃO

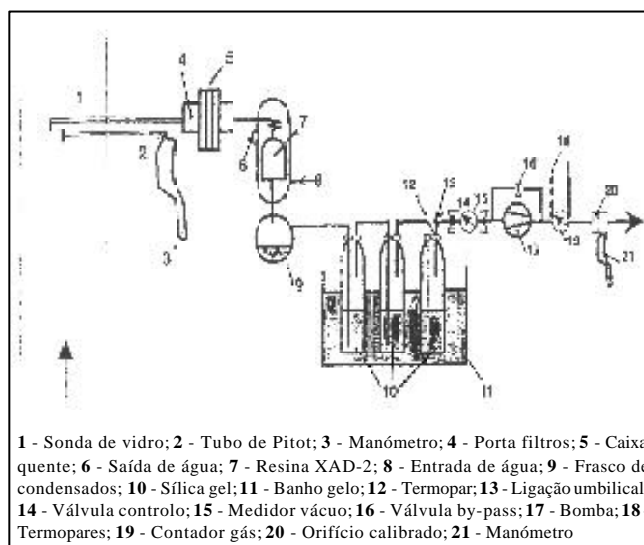
O controlo dos valores limite para as emissões gasosas de PCDDs/PCDFs provenientes de fontes fixas encontram-se legislados através do Decreto-Lei 273/98, de 2 de Setembro relativo à incineração de resíduos perigosos. O Instituto do Ambiente, através do Laboratório de Referência do Ambiente, Sector da Qualidade do Ar e Ruído, implementou e pôs em prática um dos métodos de amostragem para a determinação de dioxinas e furanos. O trabalho efectuado tem como objectivo dar conhecimento da experiência obtida com a aplicação da norma europeia (EN 1948 parte 1 de 1996) para a determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs provenientes de fontes estacionárias em Portugal, nomeadamente em unidades de incineração.

### METODOLOGIA

Para a realização de uma amostragem a dioxinas e furanos segundo a EN 1948 (1996) pode escolher-se entre três sistemas de amostragem diferentes: o método do filtro condensador, o método de diluição e o método da sonda arrefecida.

O método de amostragem escolhido foi baseado no sistema de amostragem do filtro/condensador - variante com adsorvente sólido a montante do condensador (Fig. 1).

Em relação ao sistema de amostragem escolhido, método do filtro/condensador - variante com adsorvente sólido a montante do condensador, a corrente gasosa entra no trem de amostragem através de uma sonda de vidro electricamente aquecida. Esta, por sua vez, é ligada à caixa quente também electricamente aquecida na qual se encontra um porta filtros onde é colocado um filtro de quartzo dopado com  $^{13}\text{C}_{12}$  - 1,2,3,7,8 - PeCDF +  $^{13}\text{C}_{12}$  -



**Figura 1.** Representação do trem de amostragem do método do filtro/condensador - variante com adsorvente a montante do condensador

1,2,3,7,8,9 - HxCDF +  $^{13}\text{C}_{12}$  - 1,2,3,4,7,8 - HpCDF. A temperatura do gás na sonda, assim como a temperatura de filtragem, é regulada para um valor entre o ponto de orvalho do gás e 120 °C. De seguida, a corrente gasosa passa da caixa quente para um condensador de serpentina arrefecido a água, de maneira a controlar a temperatura do gás à saída do condensador para uma temperatura < 20 °C, e para uma unidade de adsorção (cartucho cheio de resina XAD-2). O condensado e o gás passam através da resina para um frasco de fundo redondo no qual o condensado é recolhido. Após o frasco de condensados, o gás é conduzido através de um dispositivo de secagem com sílica gel para uma bomba, um contador de gás seco e um orifício calibrado para medição do caudal.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos são referentes a uma amostragem

<sup>1</sup> Laboratório de Referência do Ambiente, Instituto do Ambiente. Amadora.

Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.



realizada numa unidade de incineração de resíduos perigosos hospitalares (amostra 1) e numa unidade de eliminação de material energético (amostra 2). A amostragem foi efectuada na chaminé de serviço, a jusante do sistema de depuração de gases. As referidas unidades encontravam-se em pleno funcionamento, pelo que os resultados obtidos se podem considerar representativos para o período e data de realização da amostragem.

A determinação analítica das PCDDs/PCDFs, foi realizada pelo Laboratório de Espectrometria de Massa do IIQAB Barcelona, CSIC (Espanha).

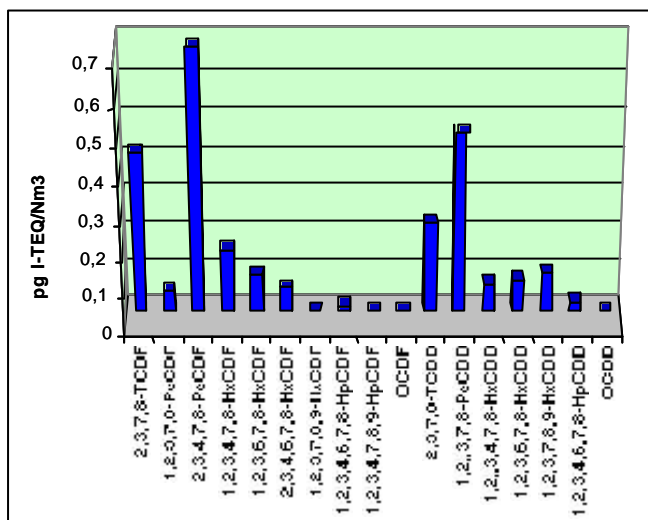


Figura 2. Amostra 1.

Da análise da figura 2, referente à amostra 1, verifica-se um equilíbrio na distribuição de dioxinas e furanos, sobretudo nos congêneres menos clorados. A concentração volúmica de dioxinas e furanos determinada foi de 14,47 I-TEQ pg/Nm3.

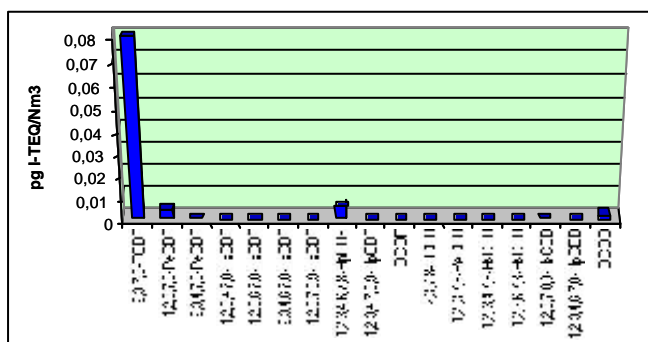


Figura 3. Amostra 2.

Em relação à amostra 2, pela análise dos dados analíticos, o perfil médio apresentado na figura 3 mostra a presença significativa da espécie 2,3,7,8 TCDF (87 % da massa em I-TEQ), em detrimento das espécies mais cloradas dos furanos. No que diz respeito às espécies dioxinas e furanos, os perfis médios mostram um desequilíbrio entre elas, com um registo único verificado para as dioxinas, o OCDD. A concentração volúmica de dioxinas e furanos determinada foi de 0,092 I-TEQ pg/Nm3.

Pode observar-se, pela análise dos resultados, que os valores totais de PCDDs/PCDFs encontrados nas duas amostras são cerca de 7 e 1000 vezes inferiores respectivamente, ao valor limite de emissão estipulado pelo Decreto-Lei 273/98 relativo à incineração de resíduos perigosos, que estabelece como valor médio obtido durante um período de amostragem mínimo de seis a oito horas, uma concentração de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

A observância destes valores de emissão de PCDDs/PCDFs inferiores ao legislado, em ambas as amostras, está directamente relacionado com a eficiência do sistema de depuração de gases instalado nas referidas unidades.

Para o caso referente à unidade onde foi realizada a amostra 1, os gases produzidos no processo de incineração passam por um recuperador de calor e depois são encaminhados para o sistema de tratamento de gases constituído por injeção a seco de bicarbonato de sódio e carvão activado e, posteriormente os gases a depurar passam ainda por uma bateria de filtros cerâmicos.

Em relação à unidade referente à amostra 2, após a câmara de pós-combustão, os gases são rapidamente arrefecidos a 70 °C, para evitar a formação de dioxinas, em seguida passam por uma unidade catalítica para a remoção de óxidos de azoto, passando depois por um sistema de lavagem em três scrubbers (meio ácido, meio básico e precipitação de aerossóis), de forma a remover metais pesados, compostos de enxofre, ácidos (HF, HCl) e aerossóis. Em seguida, os gases passam por um sistema de adsorção de zeolite, semelhante a um filtro de carvão activado, onde é efectuada a depuração final.

## BIBLIOGRAFIA

- EN 1948-1 (1996) - Emissões de fontes fixas, determinação da concentração mássica de PCDDs/PCDFs - parte 1, amostragem.

## Dioxinas e Furanos: Formação e Degradação em Processos Térmicos

UWE DÜWEL<sup>1</sup>

### RESUMO

Na segunda metade dos anos 80 descobriu-se que as dioxinas/ furanos podem-se formar se as substâncias carbono, cloretos, catalisador, vapor de água e oxigénio forem expostas a uma temperatura por volta de 300°C. Desenvolvimentos no campo da amostragem e análise das dioxinas/ furanos habilitaram investigações nas centrais de incineração dos resíduos em escala industrial. A formação na área da caldeira foi confirmada. A aplicação dos resíduos, modificados de várias maneiras, não mostram diferenças significantes. A redução da formação teve êxito na base duma incineração otimizada que consequentemente é estipulada na Directiva Europeia relativa à Incineração dos Resíduos. Mas a efectiva redução de emissão de dioxinas/ furanos consegue-se só com o auxílio dum tratamento dos gases de escape antes da chaminé como p. ex. um filtro equipado com carvão activado para manter o valor limite de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

**Palavras-chave:** Dioxinas/ furanos, formação, central de incineração dos resíduos sólidos, meios técnicos de redução

RFML 2003; Série III; 8 (4): 261-267

### INTRODUÇÃO

As investigações de formação de dioxinas e furanos foram intensificadas na segunda metade dos anos 80 quando se soube da formação dessas substâncias através dos incineradores. Por esse motivo foram feitas ao princípio várias investigações para esclarecimento de mecanismo de formação na área de centrais de incineração dos resíduos urbanos, apesar de hoje sabermos que havia em vários sectores da industria fontes de mais elevada relevância.

Os autores Vogg e Stieglitz <sup>[1]</sup> fizeram relevantes investigações que publicaram, as quais nós hoje vemos como abertura para o esclarecimento da formação das dioxinas/ furanos. As investigações foram feitas com cinzas dos incineradores. Que as cinzas continham dioxinas e furanos era conhecido. Com surpresa verificou-se que o

teor nas dioxinas e furanos nessas cinzas era bastante mais alto quando estas foram expostas a uma temperatura de 300 °C por volta de 2 horas.

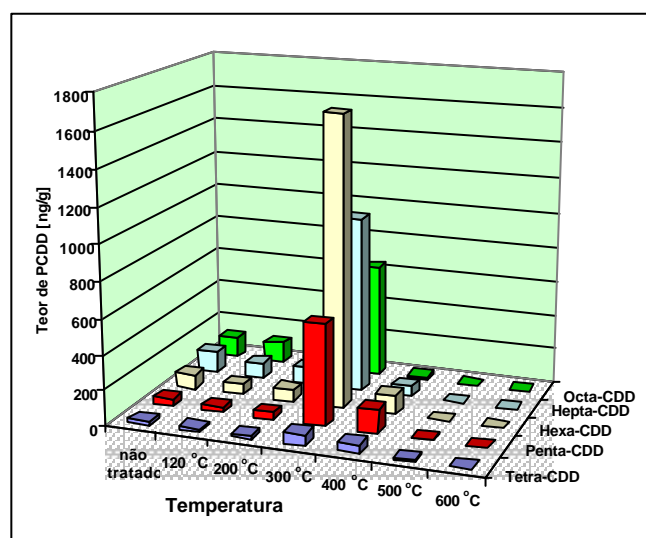


Diagrama 1. Influência de tratamento térmico da cinza<sup>[1]</sup>.

<sup>1</sup> ERGO Forschungsgesellschaft mbH, Geierstrasse 1, D-22305 Hamburgo, Alemanha.

Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.

Como se pode verificar para as dioxinas no diagrama 1. Vê-se o teor baixo das dioxinas nas cinzas originais e não tratadas. O tratamento das cinzas com temperaturas de 120 °C e 200°C não dá uma alteração significativa. Em contraste com isso o tratamento de 300°C dá uma dramática altura de teor. Com temperaturas mais elevadas p.ex. acima de 500°C graus vê-se a degradação das dioxinas. Estas investigações foram mais tarde aperfeiçoadas.

Com estes resultados chegou-se à conclusão que de facto as dioxinas/ furanos são destruídas no primeiro passo na câmara de combustão dos incineradores mas são formadas novamente na área da caldeira.

Muitos químicos propõem então modelos – contendo o mecanismo de formação – que podem explicar os resultado das investigações. Já nos anos 80 o processo de Deacon foi mencionado. A proposta é a reacção da chamada – oxicloração – já conhecido no processo de Deacon [2,3]. Aí também com a influência do oxigénio no cloreto forma-se em cloro elementar pequenas quantidades. Com a presença dos compostos aromáticos precursor, que se encontram nas cinzas dos incineradores, formam-se dioxinas e furanos. Entretanto há mais investigações que consideram a cinética e os outros parâmetros os quais não é possível discutir neste contexto [4,5,6].

Numa outra investigação pôde-se verificar, que a formação de dioxinas e furanos não é ligada com a presença das cinzas de origem dos incineradores [7]. Também se adquirem quando se faz uma mistura artificial como silicato

de alumínio, carbono, cloretos, um catalisador (p.ex. cobre) de baixo teor. Quando se deixar essa mistura com a temperatura por volta de 300°C numa atmosfera com vapor de água e com oxigénio, também se formam em relevante quantidade (de novo síntese). Com este conhecimento houve a possibilidade de examinar outros processos térmicos, que possivelmente formam dioxinas e furanos. Além dos incineradores foram identificados vários processos: p. ex. o processo de sinterização para condicionar os minerais ferrosos, a fundição secundária do alumínio ou cobre etc. Vários destes processos são caracterizados por altas concentrações e também por um grande caudal dos gases de escape que dá origem a um grande fluxo de massa de dioxinas/ furanos [8,9,10].

Salienta-se que entretanto existem uma série de tecnologias que por este meio reduzem enorme a formação e as emissões de dioxinas e furanos. Em geral podem-se reduzir as emissões dessas substâncias quando se utilizar uma filtração das cinzas, visto que geralmente a maior parte dessas substâncias estão ligadas às cinzas. Especialmente com respeito aos incineradores o equipamento com um tratamento dos gases de escape – incluindo o método do carvão activado – dá bons resultados. Centrais modernas hoje em dia então não contam das fontes de dioxinas e furanos mais relevantes.

O diagrama 2 mostra uma selecção dos processos térmicos que podem formar dioxinas/furanos baseado no anexo da Convenção de Estocolmo de 2002 [11].

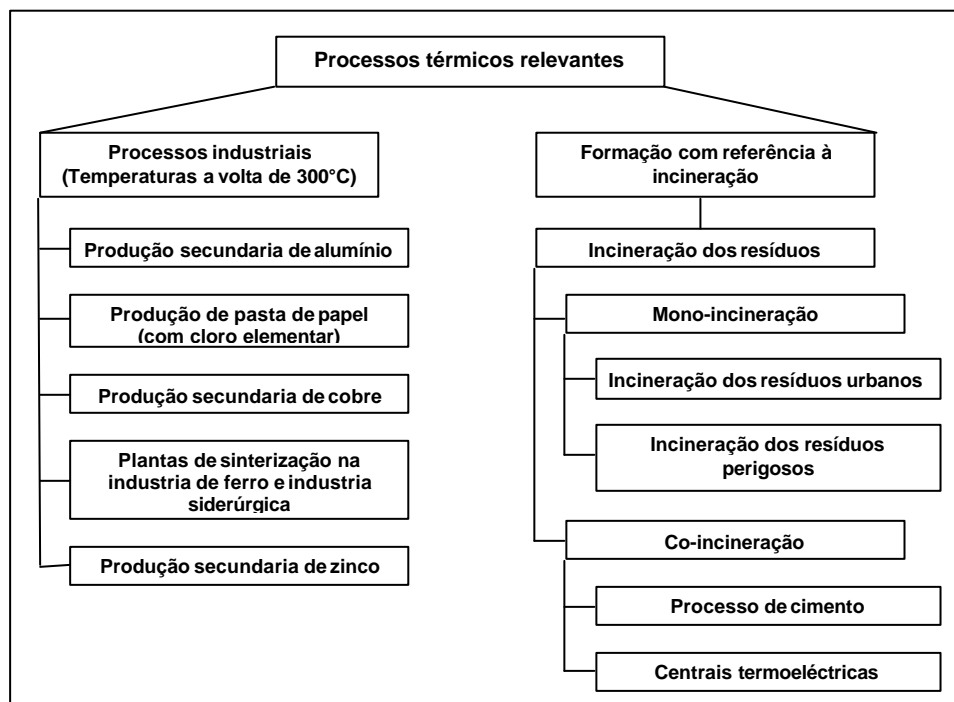


Diagrama 2. Exemplos de processos térmicos relevantes.

Devido à escassa possibilidade de esclarecer pormenorizadamente todas as fontes será aqui resumido este trabalho apenas na parte da incineração.

Já os primeiros resultados das experiências laboratoriais mostram que com referência aos processos de incineração por um lado encontram-se a formação de dioxinas/furanos, e por outro lado – na área das altas temperaturas – a inibição da formação ou uma degradação. É compreensível que as investigações referidas ao mecanismo de formação tivessem sido feitas em primeiro lugar para obter conhecimentos que no fim deviam resultar-se numa redução dessas substâncias.

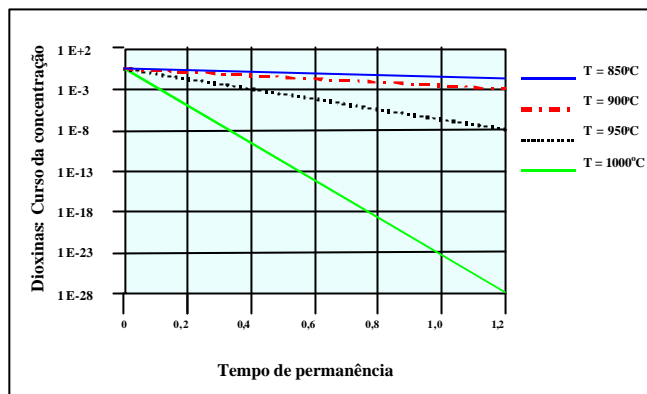
No âmbito da engenharia de combustão sabe-se há muito tempo que os parâmetros temperatura, turbulência e tempo de permanência são mais importantes para uma boa combustão que destrói os compostos orgânicos e evita uma nova formação. A alta temperatura, o longo tempo de permanência e uma boa mistura entre o combustível e o oxigénio do ar são importantes para uma reacção quase total para os produtos de reacção como água, dióxido de carbono etc. Neste sentido a abreviação TTT (temperatura, tempo, turbulência) é bem conhecida. Esta compreensão continua também válida para as dioxinas/furanos.

O diagrama 3 prova uma visão geral como os parâmetros temperatura e tempo de permanência influenciam a degradação das dioxinas/furanos.

Nos últimos anos tem aumentado a incineração dos resíduos nas instalações industriais conhecido como o termo co-incineração. Preferidos são as que dividem ao processo atingem uma alta temperatura, exemplos são as cimenteiras e centrais termoeléctricas. Na indústria de cimento necessita-se para a produção de clinker que se deve manter uma temperatura mínima de 1450°C num forno rotativo. Resíduos com uma alta termo-estabilidade são incinerados nesta zona de alta temperatura. Outros resíduos podem-se incinerar na zona de calcinação numa temperatura de 850°C. Os processos industriais adequados distinguem-se pela condição que uma relativa pequena quantidade de combustível, neste caso também resíduos, atingem durante muito tempo de permanência – de vários segundos – em estreito contacto com um grande fluxo de material escaldante do processo. Neste caso é possível obter uma incineração quase total.

Idênticos são os casos nas centrais termoeléctricas utilizando carvão numa câmara de fundição. Aqui devido a uma alta temperatura de 1600°C atinge-se uma fundição das cinzas originada da carvão. Através da alta temperatura, do longo tempo de permanência e do intenso contacto entre os resíduos e os materiais do processo, consegue-se uma combustão muito intensa e completa.

Isto mostra que a estratégia da co-incineração compre-



**Diagrama 3.** Concentração de dioxinas em função da temperatura e tempo da permanência.

Avaliação na base dos cálculos termodinâmicos e cinéticos<sup>[12,13]</sup>

ende uma incineração que – quanto seja possível – atinge um estado total para evitar a formação de dioxinas/furanos ou destruir essas substâncias que possivelmente já se encontram nos resíduos.

Essas favoráveis condições não existem na área da incineração dedicada porque todos os materiais do processo são resíduos incluindo os compostos que podem formar as dioxinas/furanos. A estratégia aqui inclui dois caminhos: Em primeiro lugar esforça-se também por atingir uma boa incineração. Mas as investigações mostram que este meio não chega para alcançar as exigências desejadas. Um avanço com uma drástica redução das emissões pôde-se realizar só com um tratamento dos gases de escape. Esta tecnologia tem a vantagem que também outras substâncias tóxicas como metais pesados são separadas.

Desta maneira a Comunidade Europeia segue o alvo de uma incineração de resíduos que reduza a formação de dioxinas e furanos o melhor possível já no processo de combustão. Isto vê-se na exigência que está definida com um tempo de permanência de 2 segundos e uma temperatura mínima de 850°C para resíduos não perigosos e 1100°C para resíduos perigosos<sup>[14]</sup>. Para centrais de incineração com imprópria combustão, são conhecidos no gás bruto – antes do tratamento – valores de 10 a 100 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Uma incineração óptima ao contrário dá-nos valores em volta de 0,5 a 2 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Isto reflecte-se também nas cinzas separadas. Uma efectiva redução de emissão de dioxinas/furanos consegue-se só com o auxílio dum filtro antes da chaminé como p. ex. um filtro equipado com carvão activado. Além disso foram desenvolvidos catalisadores que podem destruir as dioxinas/furanos num processo oxidativo. A vantagem dessa tecnologia é, que as dioxinas/furanos são destruídos definitivamente. Na prática porém utiliza-se a tecnologia de carvão activado

visto que com este filtro pode-se separar simultaneamente o elemento mercúrio dos gases de escape. Os valores medidos depois do tratamento dos gases de escape encontram-se em geral 10 ou 100 vezes menos do valor limite de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

### INVESTIGAÇÕES EXPERIMENTAIS NAS CENTRAIS DE INCINERAÇÃO DOS RESÍDUOS EM ESCALA INDUSTRIAL

Um programa da Agência Alemã do Ambiente (UBA) mostrou no fim dos anos 80 que os meios técnicos, que podem evitar ou reduzir a emissão das dioxinas/furanos, estiveram associadas com relevantes investimentos e perguntou-se naturalmente se os resultados – contidos na escala laboratorial – correspondiam na realidade, com a situação nas grandes instalações técnicas na escala industrial. Esta questão devia ser esclarecida directamente por meio das medições nas centrais de incineração.

As questões eram:

- Encontra-se uma formação de dioxinas/furanos na caldeira dos incineradores?
- É possível influenciar o nível das dioxinas/furanos pelas alterações do processamento?
- É possível influenciar o nível das dioxinas/furanos através do tratamento dos resíduos ou separação dos mesmos?
- Existem meios técnicos para separar as dioxinas/furanos dos gases de escape?

Para facilitar a compreensão dos seguintes programas

segue uma breve descrição duma central de incineração dos resíduos no diagrama 4. Vê-se a alimentação que recai sobre a grelha onde a incineração com o auxílio do ar é feita. Na área da câmara de combustão temos uma temperatura mínima de 850 °C. Seguidamente os gases alcançam a caldeira onde a energia térmica é utilizada para a produção do vapor e de electricidade. Aí os gases arrefecem. De seguida os gases são filtrados em instalações de tratamento antes de serem libertados para a atmosfera.

As investigações e as amostragens deviam ser realizadas depois da caldeira para medir directamente a situação da incineração e a influência da caldeira e não na chaminé para evitar a influência da instalação do tratamento dos gases de escape.

Mas tiveram de considerar-se as investigações dos autores Vogg e Stieglitz que através de certas condições se verifica uma dramática elevação de teor de dioxinas e furanos com uma temperatura à volta de 300 graus. E é claro que se deve evitar que a concentração que se encontra dentro do incinerador não sofra qualquer modificação através do processo de amostragem.

Nos limites de programa construímos uma sonda que ainda hoje é utilizada e descrita na Norma Europeia EN 1948 para medições das dioxinas e furanos<sup>[15,16]</sup>. É o método de sonda refrigerada, que pelo arrefecimento de água, assegura que durante a amostragem as cinzas e gases rapidamente são arrefecidos. Os factores de formação, temperatura e tempo de permanência, são diminuídos (diagrama 5).

Este tipo de sonda e o equipamento de colecção foi

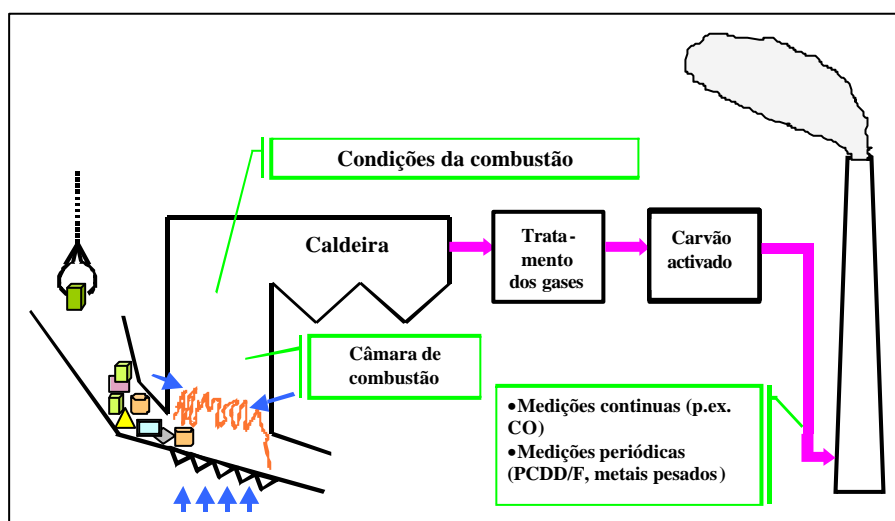


Diagrama 4. Princípio duma central de Incineração. Locais de medições para a monitorização relativa à Directiva Europeia<sup>[14]</sup>.

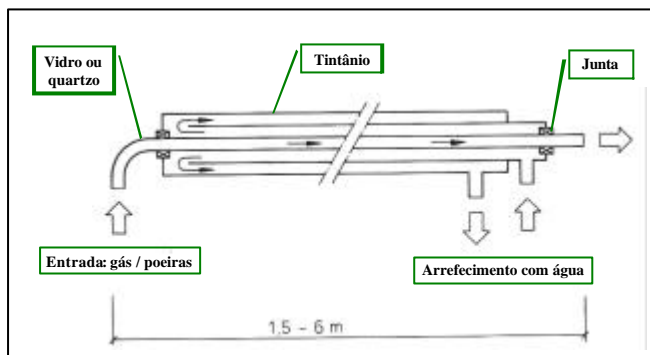


Diagrama 5. Sonda refrigerada.

utilizado para executar amostragens na área da caldeira e na câmara de combustão. A foto (diagrama 6) mostra a aplicação na câmara de combustão.

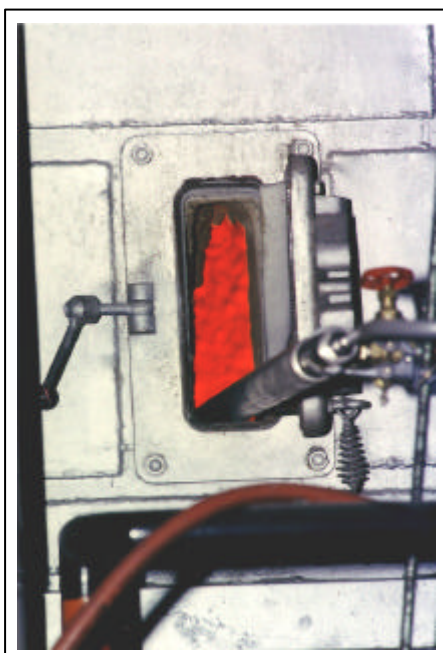


Diagrama 6. Amostragem das dioxinas / furanos numa câmara de combustão

Com a ajuda desta técnica, foram feitas várias investigações. Um programa refere-se às medições da concentração de dioxinas e furanos na área da câmara de combustão e na caldeira dos incineradores<sup>[17]</sup>. Para esta investigação foram feitas simultaneamente, em 5 lugares, amostragens numa área de 270°C a 800°C de temperatura (diagrama 7). As medições foram executadas em duas fases independentes uma da outra, para verificar qual a diferença que existe entre duas medições independentes. As unidades para caracterizar a formação das dioxinas/

/furanos são dadas em miligramas por tonelada carbono de dióxido de carbono. Com este ponto de referência os dados são praticamente independentes da carga do incinerador e do conteúdo do carbono nos resíduos.

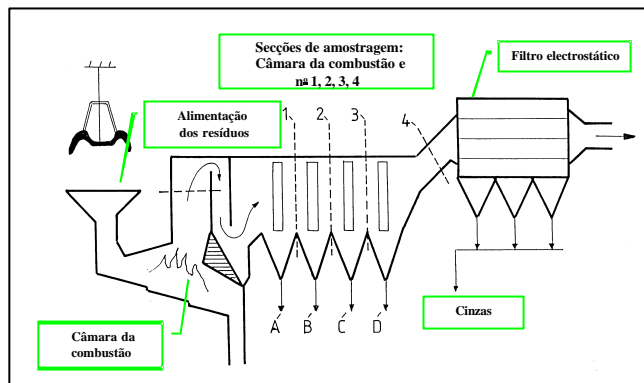


Diagrama 7. Amostragens na câmara de combustão e na caldeira

Verifica-se claramente que com os resultados dos diagramas 8 e 9 que no incinerador investigado há um aumento de dioxinas e furanos na área da caldeira, onde existe uma temperatura de 400°C a 250°C (diagrama 8,9).

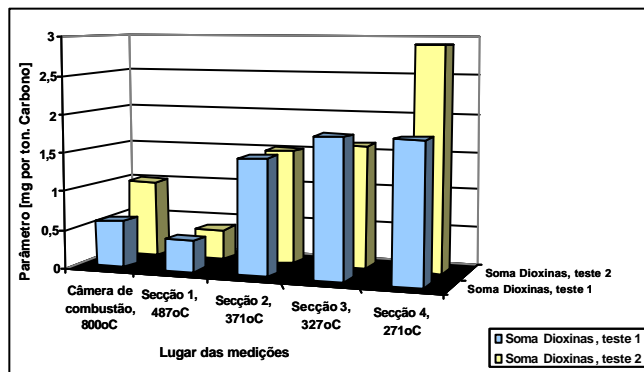


Diagrama 8. Formação das dioxinas na câmara de combustão e na caldeira

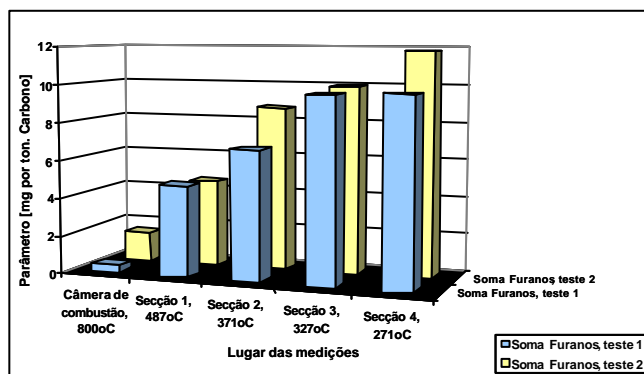


Diagrama 9. Formação dos furanos na câmara de combustão e na caldeira

Uma outra investigação que só se refere às amostragens na câmara de combustão e na saída da caldeira mostra as diferenças entre esses lugares de amostragem mais claro (diagrama 10).

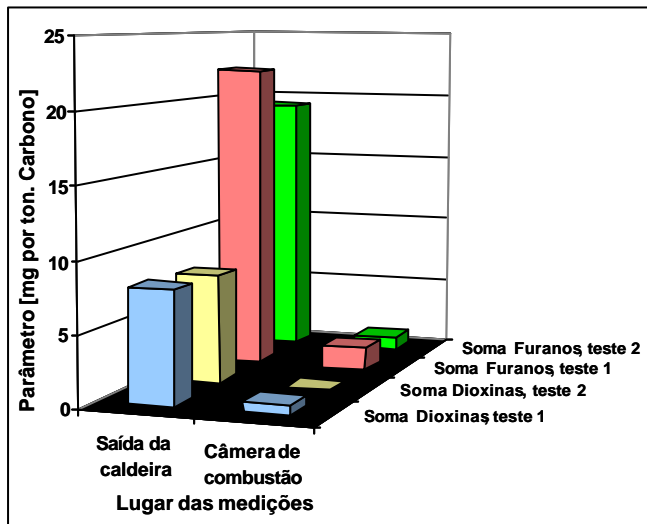


Diagrama 10. Formação das dioxinas / furanos na câmara de combustão e na caldeira [18]

Foi também examinado, se no incinerador através de algumas alterações no funcionamento, atinge influência significativa para a formação de dioxinas e furanos. Um programa específico devia mostrar se houve uma influência do género dos resíduos [19]. No âmbito das investigações foram produzidos em escala industrial resíduos artificiais: resíduos urbanos com um reduzido conteúdo de plástico (e PVC), papel velho e resíduos urbanos enriquecidos de plástico (incluindo PVC). O diagrama 11 mostra os resultados, comparando os com os resíduos normais. Não houve uma diferença significativa. A investigação química dos combustíveis mostram-nos que até o papel velho ainda contém cloreto em concentrações que chegam para formar as dioxinas/ furanos.

A variação de combustível indica-nos aqui que a separação de PVC e a produção de combustível especial não mostra uma alteração para a formação de dioxinas/ furanos significativamente. Desta maneira foi esclarecido, que em relação às centrais de incineração através de separação de resíduos não se consegue melhoramento de grande importância. Isto não afecta a recolha selectiva dos resíduos urbanos (ponto verde) que serve principalmente da conservação dos recursos da matéria-prima.

O outro programa devia examinar se uma alteração da operação com carga reduzida ou pouco ar de combustão pode influenciar a formação de dioxinas/ furanos. O diagrama 12 mostra os valores medidos. Quando muito é

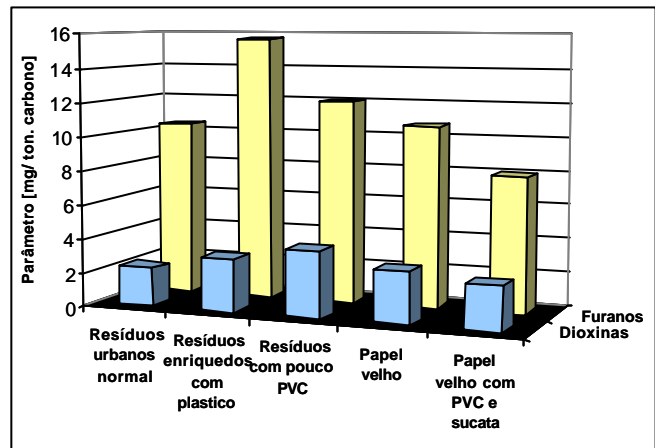


Diagrama 11. Investigações com resíduos artificiais (soma das dioxinas/furanos)

de verificar que com um excesso de ar de combustão a concentração de dioxinas e furanos sobem, isto é idêntico às investigações no laboratório. O mínimo da formação das dioxinas/ furanos pode-se ver na operação normal.

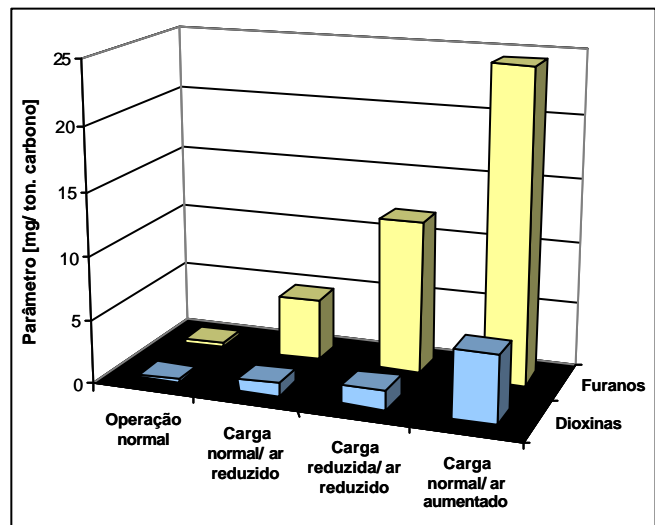


Diagrama 12. Investigações com várias condições de operação (soma das dioxinas/furanos)

Todas as investigações no âmbito dos incineradores deram o resultado de que não se consegue reduzir a formação das dioxinas/ furanos em ordem. Um passo essencial foi a exigência de manter uma boa incineração no respeito de temperatura, tempo de permanência e turbulência. Que já mencionado, isso vê-se que uma efectiva redução de emissão de dioxinas/ furanos consegue-se só com o auxílio dum filtro antes da chaminé como p. ex. um filtro equipado com carvão activado. Resultados dum programa referente mostra o diagrama

13. Vê-se que os valores medidos depois do tratamento dos gases de escape encontram-se em geral 10 ou 100 vezes menos do valor limite de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> e com factores de 1000 vezes menos das concentrações medidas no gás bruto - antes do tratamento dos gases.

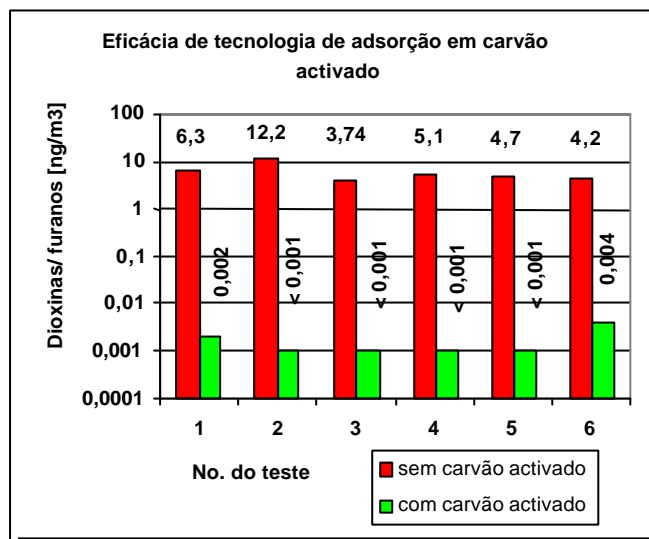


Diagrama 13. Eficácia de tecnologia de adsorção em carvão activado

## REFERÊNCIAS

- Vogg H, Stieglitz L. Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere* 1986; 15: 1373-1378
- Vogg H, Metzger M, Stieglitz L. Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in solid municipal waste incineration. Ahlborg UG, Victorin K. Impact on health and environment from trace organic emissions. Specialised Seminar, 20.-22. January 1987, Copenhagen; Part 1, Session 2
- Hagemaier H, Brunner H, Haag R, Kraft M, Lutzke K. Problems associated with the measurement of PCDD and PCDF emissions from waste incineration plants. Ahlborg UG, Victorin K. Impact on health and environment from trace organic emissions. Specialised Seminar, 20.-22. January 1987, Copenhagen; Part 1, Session 3
- Grabic R, Pekárek V, Fišerová E, Ullrich J, Karban J, Crhová Š, et al. Study of the effect of matrix on formation of PCDD, PCDF, PCB and PCBZ by de novo synthetic reactions under model laboratory conditions. *Organohalogen Compounds* 2002; 56: 205-208
- Hunsinger H, Jay K, Seifert H. Formation of PCDD/F during municipal solid waste incineration in a grate furnace at different modes of the air supply. *Organohalogen Compounds* 2002; 56: 163-166
- Lavric ED, Konnov AA, De Ruyck J. Implementation of a detailed reaction mechanism for the modelling of dioxins' precursors formation. *Organohalogen Compounds* 2002; 56: 201-204
- Stieglitz L, Zwick G, Beck J, Roth W, Vogg H. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* 1989; 18: 1219-1226
- Nordsieck H, Peche R. Modelling de-novo formation of dioxins in the effluent gas cleaning tract of a zinc recycling process. *Organohalogen Compounds*; 56: 209-212
- Takeuchi M, Ootani M, Matsunaga S, Ozono T. PCDD/Fs formation in an aluminium smelting process using a small-scale furnace: Effects of chlorine sources. *Organohalogen Compounds* 2002; 56: 213-216
- Buekens A, Schroyens K, Segers P. Dioxin-laden residual streams from thermal and metallurgical processes: Inventory and management. *Organohalogen Compounds* 2002; 56: 217-220
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) from May, 23, 2001; Annex C, Part II
- Grotoli MG, Rabbiosi R, Della Gora M, Panzeri M. Computational fluid dynamics supports the design of post-combustion chamber for sludge incinerator unit. Fourth International Conference on Technologies and Combustion for a clean Environment, 7-10 July 1997, Lisbon, Portugal; Volume I, Chapter 5.1.
- Shaub WM, Tsang W. Dioxin formation in incinerators. *Environ. Sci. Technol.* 1983; 17 (12): 721-730
- Directive 2000/76/EC of the European Parliament and the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste (2000). *Official Journal of the European Communities*; L 332/91 from 28.12.2000
- Düwel U, Nottrodt A. Probenahme von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen im Hochtemperaturbereich von Müllverbrennungsanlagen. VDI Kommission Reinhaltung der Luft 1988; Schriftenreihe Band 8: Messtechnik und Müllverbrennung.
- Schröder H, Düwel U, Schilling B, Ball M. Measuring dioxin emissions, experiences using EN 1948 in European countries. VDI Berichte 1585 2001, VDI Verlag GmbH Düsseldorf 2001: 21-31
- Düwel U, Nottrodt A, Ballschmiter K. Simultaneous sampling of PCDD/PCDF inside the combustion chamber and on four boiler levels of a waste incineration plant. *Chemosphere* 1990; 20, Nos. 10-12: 1839-1846
- Düwel U, Nottrodt, A, Ballschmiter K. Untersuchung über Ursachen und Minderung der PCDD/PCDF-Emissionen an drei Müllverbrennungsanlagen im Land Schleswig-Holstein, Abschlussbericht. Messtechnik, Beprobungstechnik, Betriebsvariationen, Anlagenvergleich. Bundesminister für Forschung und Technologie in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt, Forschungsbericht Abfallwirtschaft 1991
- Düwel U, Nottrodt A. Untersuchungen über Ursachen und Minderung der PCDD/PCDF-Emissionen an einer Hamburger Müllverbrennungsanlage, Abschlussbericht, Teil A. Messtechnik Beprobung Betriebsvariationen. Bundesminister für Forschung und Technologie in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt, Forschungsbericht Abfallwirtschaft 1988



## Tratar os Resíduos, Monitorizar o Ambiente

J.P. RODRIGUES<sup>1</sup>, A. PENHA<sup>1</sup>, D. VIDAL<sup>1</sup>, M.I. NEVES<sup>1</sup>

### RESUMO

A Valorsul, SA, é responsável pela gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU) produzidos em cinco municípios da área da Grande Lisboa. Tendo em conta os elevados índices de produção, foi implementado um sistema de gestão integrada em que a unidade primordial é uma instalação de incineração, com recuperação de energia, em funcionamento desde 1999. No presente artigo são referidas as características principais daquela instalação, em particular o tratamento de gases, e é descrito o programa de monitorização estabelecido dadas as preocupações de ordem ambiental associadas à incineração de resíduos, dando especial destaque à análise de dioxinas e furanos.

**Palavras-chave:** Monitorização, incineração, RSU, emissões, dioxinas.

RFML 2003; Série III; 8 (4): 269-278

### 1. SISTEMA DE GESTÃO INTEGRADA

A Valorsul, S.A. é a entidade responsável pela gestão e operação do sistema multimunicipal para tratamento e valorização de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) da Área Metropolitana de Lisboa (Norte), integrando 5 municípios: Amadora, Lisboa, Loures, Odivelas e Vila Franca de Xira. Em 1994 foi publicado o Decreto-Lei n.º 297/94, de 21 de Novembro, que estabeleceu que a exploração e gestão do sistema multimunicipal de Lisboa-Norte seria atribuído em regime de concessão a uma sociedade anónima de capitais públicos, ou maioritariamente públicos, sendo objecto da concessão a construção das infraestruturas necessárias e a prestação do serviço público de valorização e tratamento dos RSU.

A exploração e gestão do sistema multimunicipal foram concessionadas à Valorsul – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos da Área Metropolitana de Lisboa (Norte) S.A. até ao ano de 2020, tendo o contrato sido assinado a

28 de Setembro de 1995. Actualmente a sociedade é constituída pelos seguintes accionistas: EGF (35.4%), CM Lisboa (20%), Parque Expo'98-SGPS, SA (15.6%), EDP-SGPS, SA (11%), CM Loures (10%), CM Amadora (4%) e CM Vila Franca de Xira (4%).

Os Municípios em causa têm características particulares relativamente à produção de resíduos. Como se pode observar na Figura 1, na área de intervenção da Valorsul, que ocupa menos de 1% do território nacional, são

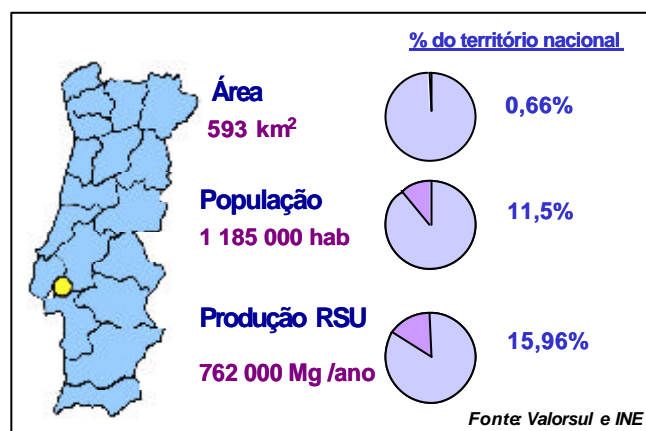


Figura 1. Produção de RSU na área de intervenção da Valorsul

<sup>1</sup> Valorsul - Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos da Área Metropolitana de Lisboa (Norte), S.A.

Recebido e aceite para publicação: 28 de Maio de 2003.

produzidos aproximadamente 16% da quantidade total de RSU gerados em Portugal.

Dados os quantitativos apresentados, e tendo por base os princípios europeus de gestão de resíduos, foi decidida a implementação de um sistema de gestão integrada, apresentado na figura 2, cujas unidades se encontram descritas de seguida.

- Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos (CTRSU)** – Procede à incineração de RSU com origem na recolha indiferenciada produzindo a partir deste processo energia eléctrica. Esta unidade, com uma capacidade de tratamento de cerca de 660 000 Mg/ano de RSU, encontra-se em operação desde Dezembro de 1999, tendo sido iniciado o período de testes em Maio daquele ano.
- Instalação de Tratamento e Valorização de Escórias (ITVE)** – Recepciona as escórias provenientes da CTRSU. Nesta unidade são extraídos os metais ferrosos e não ferrosos para posterior reciclagem e as escórias remanescentes são sujeitas a um processo de maturação, podendo posteriormente ser utilizadas na construção civil, por exemplo, como material de sub-base de estradas ou em recuperação paisagística de antigas pedreiras. Esta unidade encontra-se em funcionamento desde Outubro de 2000.
- Central de Triagem e Ecocentro (CTE)** – Recepção o vidro, papel/cartão e embalagens da recolha selectiva (os quais são depositados nos ecopontos pela população ou têm origem na recolha porta-a-porta). Nesta unidade os materiais são triados e devidamente acondicionados, sendo posteriormente encaminhados para as indústrias recicladoras. Esta unidade, com capacidade de processamento numa primeira fase de 105 000 Mg/ano, encontra-se em operação desde Fevereiro de 2002.
- Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO)** – Trata-se da única unidade ainda em fase de construção. Receberá e processará resíduos orgânicos, recolhidos selectivamente em restaurantes, cantinas, mercados, hotéis e outros. Produzirá, através de um processo de digestão anaeróbia, composto para uso agrícola e doméstico e energia a partir do biogás produzido. A capacidade associada a esta instalação corresponde a 40 000 Mg/ano, numa primeira fase, e 60 000 Mg/ano numa segunda fase, estando a conclusão da obra prevista para o 2º semestre de 2004.
- Aterro Sanitário (AS)** – Recepciona os resíduos que não podem ser valorizados nas outras unidades, assim como as cinzas com origem na CTRSU, após a sua inertização, pelo que é considerado o fusível

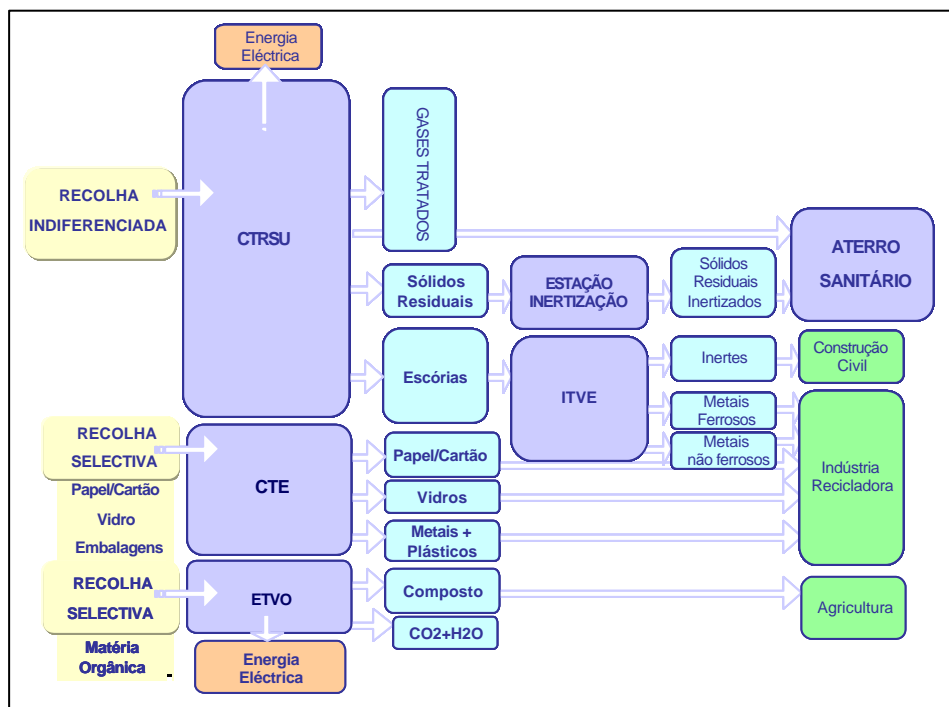


Figura 2. Sistema de Gestão Integrada.

do sistema. A Valorsul procede à sua exploração desde Julho de 1998.

Na figura 3 encontra-se a localização de cada uma das unidades.

## 2. CENTRAL DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (CTRSU)

De referir que actualmente em Portugal existem três unidades de incineração de RSU, nomeadamente a da Valorsul (localizada em Loures), a da Lipor (localizada na Maia) e a do Governo Regional da Madeira (localizada em Santa Cruz).

A construção da central de incineração da Valorsul foi adjudicada ao Grupo Progresso Foster-Wheeler em 1995, tendo a sua construção começado em 1996. O início do

período de testes data de Maio de 1999, encontrando-se em pleno funcionamento desde 15 de Dezembro do mesmo ano.

O processo utilizado é a incineração em massa, com recuperação da energia gerada. A instalação possui 3 linhas idênticas (linhas A, B e C), com uma capacidade nominal de 28 Mg/h, o que se traduz no tratamento de cerca de 660 mil Mg por ano (a 90% de disponibilidade).

A Tabela 1 reporta os principais indicadores associados ao ano de 2002.

Num processo de incineração é de extrema importância a gestão adequada de resíduos. As escórias, recolhidas num extractor localizado em zona anexa ao forno, são sujeitas a uma primeira separação automática de metais ferrosos por acção de um separador magnético (electroímã), os quais são enviados para a indústria recicladora, sendo posteriormente as escórias conduzidas para a ITVE.



Figura 3. Unidades do Sistema de Gestão Integrada.

TABELA 1. Indicadores operacionais (2002)

RSU processados	Produção de energia	Eficiência	Energia consumida	Nº de horas de funcionamento	Escórias produzidas	Cinzas inertizadas
598 551 Mg	340 261 MWh	27%	13,89%	8030 h	106 456 Mg	54 527 Mg

Na ITVE, as escórias (correspondentes a cerca de 200 kg por cada Mg de RSU incinerados), são processadas através de uma separação de metais ferrosos e não-ferrosos e estabilizadas durante três meses. Tal como já foi referido este material pode mais tarde ser usado para a construção (em camadas de sub-base de pavimentos rodoviários e linhas de caminhos-de-ferro) ou para recuperação paisagística de antigas pedreiras, entre outros fins. Paralelamente as escórias são utilizadas como terra de cobertura no AS.

As cinzas volantes são recolhidas separadamente das escórias. As cinzas volantes e os resíduos provenientes do tratamento de gases, ao nível do depurador de gases e dos filtros de mangas, são considerados resíduos perigosos, de acordo com a Decisão da Comissão 2001/118/CE, de 16 de Janeiro. Este material, que representa cerca de 30 kg por Mg de resíduos incinerados, é inertizado com recurso a cimento numa instalação existente dentro do perímetro da CTRSU.

As cinzas inertizadas são depositadas numa célula especial do AS da Valorsul com um sistema de impermeabilização de fundo composto por dupla membrana.

### 3. MONITORIZAÇÃO INTERNA

A Valorsul perfaz uma série de monitorizações internas onde se destaca o controlo de emissões e a rede de vigilância da qualidade do ar.

#### A. Controlo de Emissões

Dada a controvérsia associada a instalações de incineração a postura da Valorsul foi sempre de diálogo com a comunidade local sobre as suas preocupações.

No âmbito das emissões gasosas, de acordo com o apresentado na tabela 2, inicialmente foram especificados no caderno de encargos valores limite (especificação CTRSU) inferiores aos definidos na legislação vigente na altura. Posteriormente, em negociação com o empreiteiro, a Valorsul, num compromisso com a população local, restringiu os limites de alguns parâmetros (valores compromisso). A Directiva 200/76/EC, de 4 de Dezembro, define novos limites os quais entrarão em vigor em 28 de Dezembro de 2005.

Como se pode observar, à excepção do HCl e NO<sub>x</sub>, os valores compromisso são inferiores ou da mesma ordem de grandeza que os definidos na Directiva 2000/76/EC.

Mais se adianta que as partículas, o HCl, SO<sub>2</sub>, HF, NO<sub>x</sub>, CO, COT, NH<sub>3</sub> e recentemente o Hg, são monitorizados em contínuo. Os restantes metais pesados e **as dioxinas e furanos** são monitorizados com uma frequência trimestral.<sup>1</sup>

Tal como será referido posteriormente os metais pesados (tal como o Hg) e as dioxinas e furanos são removidos com recurso a carvão activado, pelo que a monitorização em contínuo do Hg permite o controlo *online* da eficiência de tratamento daquele agente.

Na tabela 3 apresenta-se uma comparação entre os

TABELA 2. Valores limite de emissão

Parâmetros <sup>1</sup>	Unidades	Norma ★ 89/369/CEE Port. 286/93	Especificação CTRSU	Valores de compromisso CTRSU	Directiva 2000/76/CE
Partículas	mg/Nm <sup>3</sup>	30	20	10	10
HCl	»	50	20	20	10
SO <sub>2</sub>	»	300	50	50	50
HF	»	2	1	0,8	1
Nox	»	na	250	250	200
CO	»	100	50	50	50
Compostos Orgânicos (TOC)	»	20	10	10	10
Pb+Cr+Cu+Mn	»	5	1	0,5	
Ni+As	»	1	0,5	0,3	★ ★
Cd+Hg	»	0,2	0,1	0,08	
Dioxinas e Furanos (PCDD+PCDF)	ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	na	0,1	0,05	0,1

\* Revogação      \*\* Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V: 0,5 mg/Nm<sup>3</sup>  
Cd+Ti: 0,05 mg/Nm<sup>3</sup>  
Hg: 0,05 mg/Nm<sup>3</sup>

<sup>1</sup> HCl: ácido clorídrico; SO<sub>2</sub>: dióxido de enxofre; HF: ácido fluorídrico; NO<sub>x</sub>: óxidos de azoto; CO: monóxido de carbono; Pb: chumbo; Cr: crómio; Cu: cobre; Mn: manganês; Ni: níquel; As: arsénio; Cd: cádmio; Hg: mercúrio.

**TABELA 3.** Valores regulamentados *versus* valores obtidos

Parâmetro	Unidade	Autorização da CTRSU	Directiva 2000/76/CE	Valor médio monitorizado (2002)
Dioxinas e furanos (PCDD+PCDF)	ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	0,1	0,1	0,01

valores regulamentados e o valor médio monitorizado em 2002.

Tal como se pode depreender, os valores obtidos em 2002 são em média dez vezes inferiores ao limite estipulado na Autorização da CTRSU (o qual é equivalente ao da Directiva).

Na tabela 4 é ainda reportada uma estimativa da massa total de dioxinas e furanos emitida e o valor específico (massa de poluente por unidade de massa de RSU incinerado), associado ao ano de 2002. Estes valores foram calculados tendo em linha de conta os resultados das monitorizações deste poluente e os dados de caudais de gases emitidos, também monitorizados.

**TABELA 4.** Estimativa da massa emitida (2002)

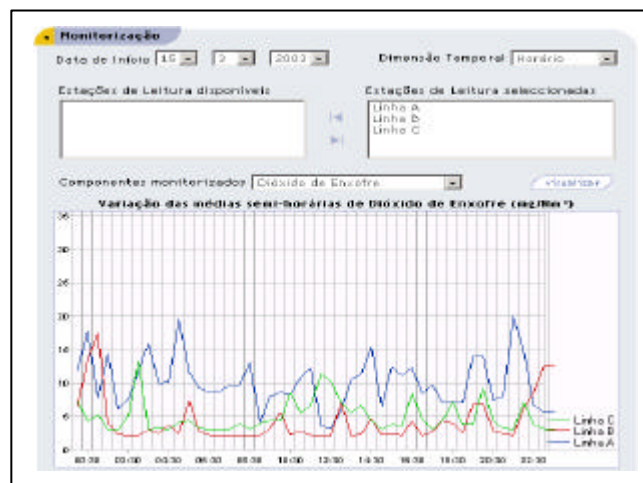
Parâmetro	Valor Global * (mg)	Valor específico (mg/Mg RSU)
Dioxinas e furanos (PCDD+PCDF)	32	0,05

\*A emissão correspondente à concentração limite equivale a 201 mg.

A informação relativa à monitorização em contínuo das emissões, assim como da qualidade do ar, estão acessíveis para consulta no Portal da Valorsul na Internet, url: <http://www.valorsul.pt>. Para além disso aqueles dados são disponibilizados ao público através de quiosques multimédia instalados na sede da Valorsul, Câmara Municipal de Loures e Juntas de Freguesia da área envolvente à CTRSU.

No que diz respeito ao tratamento de gases, cada linha de processo (A,B,C) tem associada os seguintes componentes:

- Sistema de injeção de amónia na caldeira para reduzir as emissões de NOx;
- Injeção de carvão activado na zona do depurador de gases para remover dioxinas, furanos e metais pesados;

**Figura 4.** Portal da Valorsul.

- Injecção de leite de cal no depurador de gases, para remover compostos ácidos;
- Filtro de mangas para remover matéria particulada;

Os gases, após o processo de tratamento, são expelidos para a atmosfera através de uma chaminé com 74 m de altura.

Os sistemas discriminados estão assinalados na figura 5, onde é dado destaque ao depurador onde são removidas as dioxinas e furanos.

## B. Rede de Vigilância da Qualidade do Ar (RVQA)

A Rede de Vigilância da Qualidade do Ar (RVQA), gerida pela Valorsul, é constituída por quatro estações de monitorização (EMs) e uma estação meteorológica (MET) cuja localização encontra-se representada na figura 6.

Nas estações de monitorização são medidos em contínuo os seguintes parâmetros: partículas inaláveis, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NOx, CO e ozono. Tal como já referido os resultados desta monitorização encontram-se disponíveis no Portal da Valorsul.

Da análise dos valores obtidos de destacar o facto da

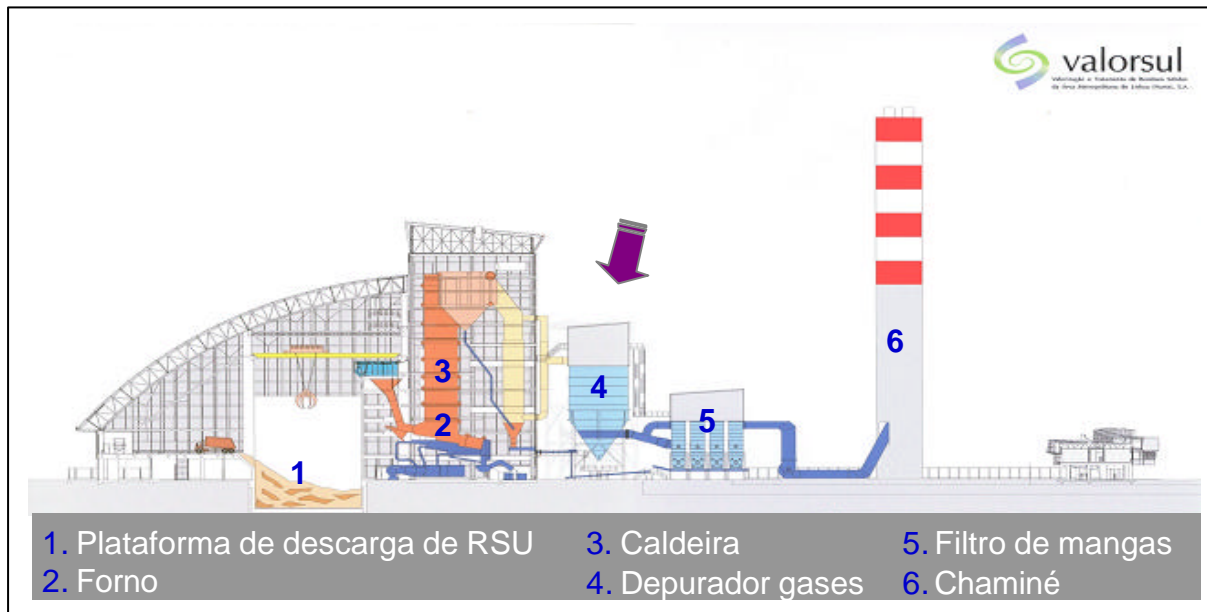


Figura 5. Representação esquemática da CTRSU.

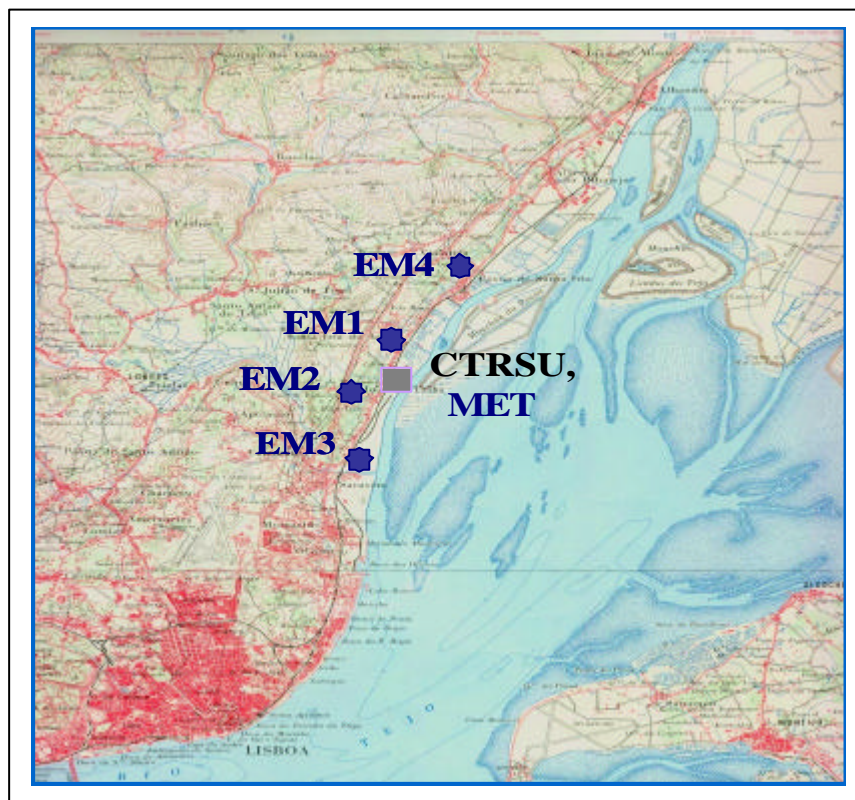


Figura 6. Localização das estações da RVQA.

maioria dos poluentes analisados apresentar uma grande variação intersazonal devido a uma menor largura da camada de mistura e logo a uma menor dispersão de

poluentes na atmosfera, durante o período de Inverno.

Até ao momento não foram detectados incrementos daqueles poluentes que sugerissem a afectação da

qualidade do ar pela CTRSU, pelo contrário desde o arranque desta unidade que se regista uma diminuição na concentração dos poluentes monitorizados, o que pode também ser explicado pela flutuação das condições atmosféricas.

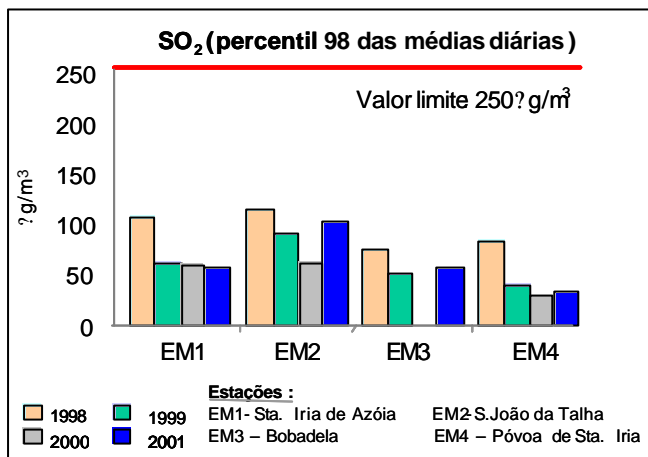


Figura 7. Exemplo de resultados da monitorização da qualidade do ar.

#### 4. MONITORIZAÇÃO EXTERNA

A monitorização dos efeitos ambientais da CTRSU foi, e é, desde a sua fundação, uma preocupação e uma necessidade dado o carisma associado ao processo de incineração.

A avaliação dos efeitos ambientais da CTRSU assume uma maior importância se se considerar que na área onde esta se insere a indústria marca presença de uma forma muito particular e a uma pequena distância do rio Tejo.

A Valorsul implementou um programa de monitorização ambiental, aprovado pelo Instituto de Resíduos (INR) em 1997, abrangendo várias vertentes sendo os estudos em causa desenvolvidos por entidades independentes da Valorsul\*, tal como esquematizado na figura 8. Na mesma figura é dado destaque às vertentes onde são analisadas as dioxinas e furanos.

Este Programa de Monitorização Ambiental foi iniciado, na maioria das suas diferentes áreas, um ano antes do início de operação da CTRSU, de modo a permitir a obtenção de informação associada a uma situação de referência.

\* Este programa também considera a avaliação da qualidade do ar por intermédio da RVQA, já referida.

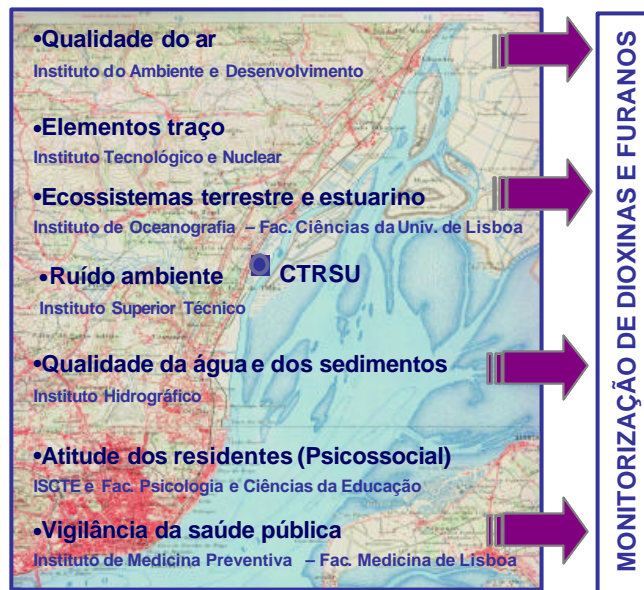


Figura 8. Vertentes do Programa de Monitorização Ambiental da CTRSU.

O desenvolvimento destes estudos permite a caracterização, bastante exaustiva, da zona envolvente à unidade, muito para além da simples avaliação dos possíveis impactes da CTRSU. Mais se adianta que de momento está em curso uma reformulação do Programa, de modo a que, com a experiência adquirida e toda a informação recolhida até ao momento, se proceda a uma optimização do mesmo.

De seguida são descritas, de uma forma sucinta, as diversas vertentes do Programa de Monitorização Ambiental, em que se procede à monitorização de dioxinas, apresentando também as principais conclusões das últimas apreciações efectuadas pelas entidades que desenvolveram estes estudos.

#### Qualidade do Ar (em descontínuo)

No âmbito da qualidade do ar procede-se à monitorização de metais pesados, derivados particulados (iões cloreto, fluoreto e amónia), compostos gasosos (ácidos clorídrico e fluorídrico e amónia), componentes orgânicos voláteis não metano (COVNM) e dioxinas e furanos em três pontos de amostragem (situados na Bobadela, S. João da Talha e Póvoa de Santa Iria).

Esta monitorização é complementar à efectuada por intermédio da RVQA, anteriormente referida.

Até à data, os resultados obtidos demonstram que as concentrações médias dos poluentes monitorizados apresentam, de uma forma geral, valores normais, comparativamente com valores de referência (especificados na

legislação vigente, propostos pela OMS ou existentes em estudos de qualidade do ar).

Verifica-se também, para vários poluentes (ex: chumbo, cobre, níquel, arsénio, cádmio, entre outros) a existência de um padrão sazonal, com um aumento médio das concentrações com o início do Outono/Inverno.

Especificamente no caso das dioxinas e furanos, monitorizados com uma frequência trimestral, o efeito de sazonalidade pode ser visualizado na Figura 9.

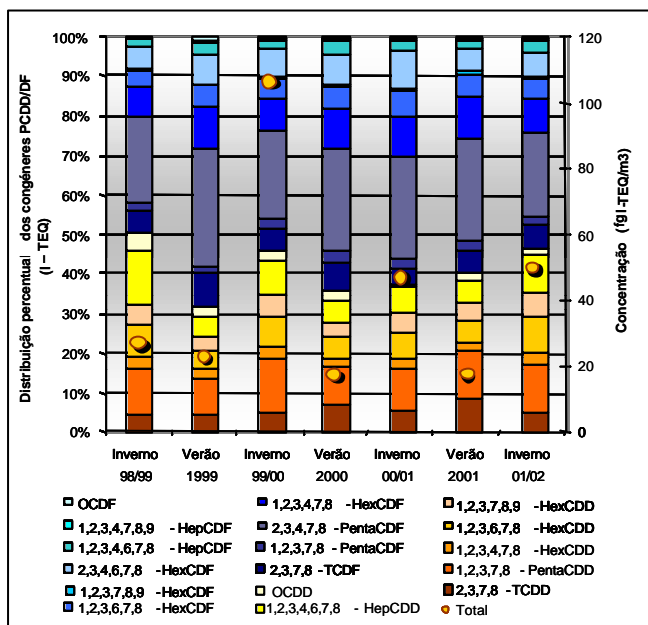


Figura 9. Exemplo de resultados da monitorização da qualidade do ar (em descontinuo).

### Qualidade das Águas e Sedimentos

Este estudo inclui a monitorização de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimentos e águas superficiais, em quatro pontos do estuário (La1, La2, La3 e La4) e num ponto da vala de drenagem anexa à CTRSU (Lb). São também monitorizadas as águas subterrâneas na zona da CTRSU.

O último relatório de monitorização de qualidade das águas e sedimentos refere que não se verifica nenhuma tendência ou incremento nos teores, relativamente aos anos anteriores, não havendo portanto até à data alterações causadas pela implantação da CTRSU.

As dioxinas e furanos são monitorizadas nos sedimentos nos pontos de amostragem referidos com uma periodicidade semestral, sendo os respectivos resultados disponibilizados na Figura 10.

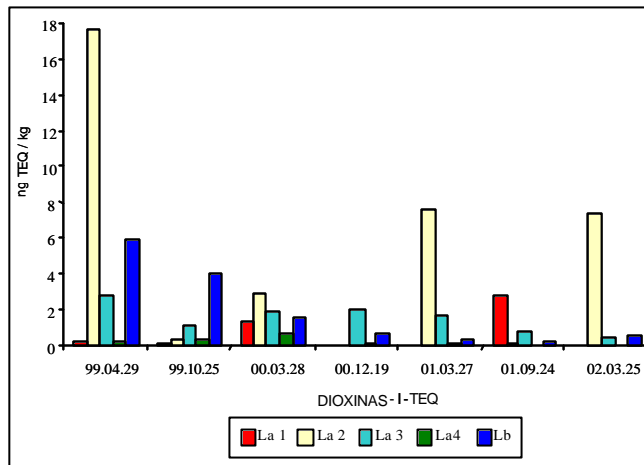


Figura 10. Exemplo de resultados da monitorização da qualidade dos sedimentos.

### Ecosistemas Terrestre e Estuarino

Nesta vertente do Programa são monitorizadas as seguintes vertentes:

Ecosistema Terrestre - flora epifítica e vascular, anfíbios, répteis, aves e mamíferos;

Ecosistema estuarino - fitoplâncton e zooplâncton, macroalgas e plantas de sapal, macroinvertebrados bentónicos e ictiofauna.

A título de curiosidade é apresentada na Figura 11 a evolução do número de flamingos na zona monitorizada (estuário do Tejo).

Este estudo inclui a determinação de compostos organoclorados (dioxinas e PCB) e metais pesados em determinados organismos, exemplificando rã, coelho, caboz-da-areia ou os líquenes.

Até à data, e tendo em linha de conta os resultados obtidos neste estudo, não há afectação do ambiente por influência da CTRSU.

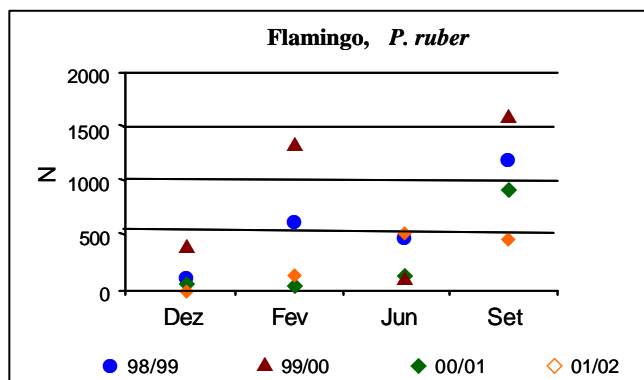


Figura 11. Exemplo de resultados da monitorização do ecossistema estuarino.



### Saúde Pública

No âmbito da vigilância epidemiológica ambiental procede-se ao estudo das seguintes vertentes: a) Acumulação de metais pesados nos adultos da população geral, de chumbo nos pares grávidas/recém-nascidos e em crianças hospitalizadas e de **dioxinas e furanos** no leite materno e no sangue de adultos da população geral; b) Incidência de cancro, asma, hábitos tabágicos, alterações reprodutivas, alterações mentais e do nível global de saúde.

É efectuada uma comparação entre a população da envolvente à CTRSU (grupo exposto) e outra população sem influência desta, ainda que na mesma região (grupo de controlo). A informação recolhida permite concluir que, até à data, não existem diferenças entre o grupo de controlo e o grupo potencialmente exposto. Relativamente à biomonitorização de **dioxinas** e metais pesados, os valores obtidos são inferiores aos referidos na literatura relativos a exposições de populações e condições semelhantes.

Na Figura 12 encontra-se a concentração de dioxinas na gordura do leite materno, obtidas em vários países. Tal como se pode verificar, as concentrações detectadas por intermédio do estudo efectuado no âmbito do Programa Ambiental da CTRSU, encontram-se numa gama baixa comparativamente a estudos de outros locais.

Abaixo faz-se apenas referência às restantes vertentes do Programa de Monitorização Ambiental.

**Ruído Ambiente:** É monitorizado o ruído na vedação bem como em cinco bairros residenciais na envolvente à

CTRSU, tendo em linha de conta as especificações da regulação vigente.

**Atitude dos Residentes:** São avaliados uma série de indicadores psicossociais que vão desde o conhecimento da central e da atitude perante a mesma até à percepção de risco que ela evoca. Também é efectuada uma comparação entre um grupo de uma área considerada exposta e um grupo de controlo.

**Elementos Traço:** É monitorizada a acumulação de elementos traço na água, sedimentos, solo e vegetação na área envolvente à CTRSU.

Em conclusão, dos dados recolhidos até à data, não há evidências que sugiram um impacte ambiental negativo significativo. Os estudos continuam para determinar se há influência da CTRSU. Constitui intenção da Valorsul a continuação dos estudos referidos.

### 5. OUTROS ASPECTOS

No sentido de estabelecer um contacto estreito com a população, a Valorsul procura promover visitas às suas instalações tendo-se verificado durante o ano de 2002, 143 visitas às suas unidades (das quais 119 à CTRSU), num total de 3895 visitantes.

Relativamente aos aspectos ambientais da CTRSU é de frisar que a Valorsul encontra-se a implementar um Sistema de Gestão Ambiental e que planeia obter a certificação pela norma NP EN ISO 14001.

Por último, de referir a existência de uma comissão

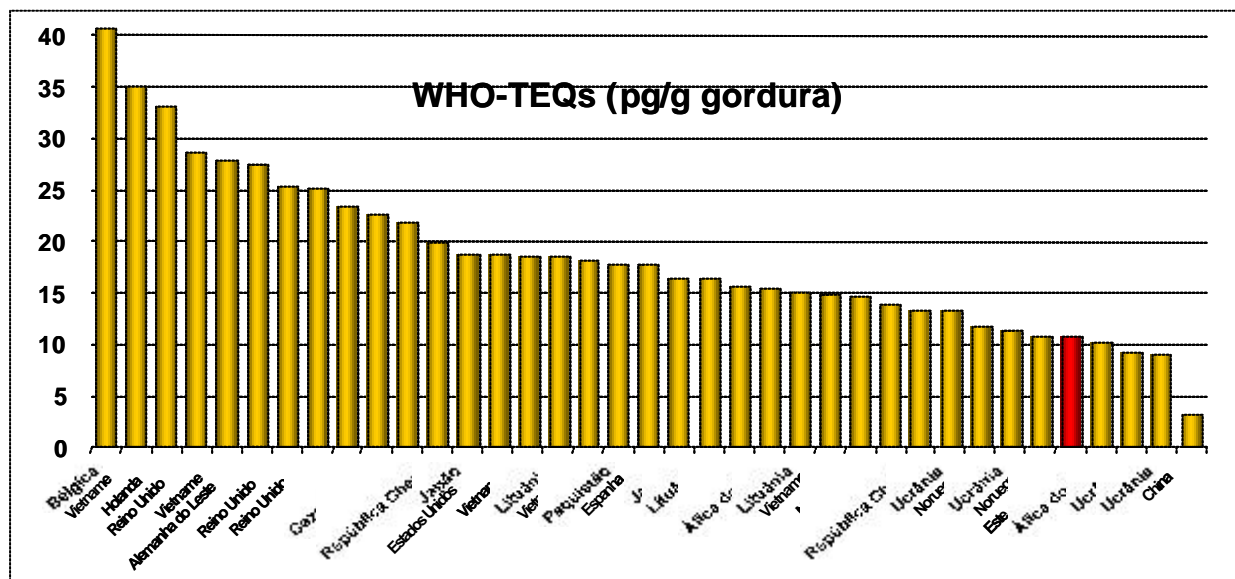


Figura 12. Exemplo de resultados da monitorização da saúde pública.

constituída por várias entidades governamentais que acompanha de perto o funcionamento da CTRSU e do respectivo desempenho ambiental.

## BIBLIOGRAFIA

- Fafaiol C. Monitorização do Ruído Ambiente na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos dos Municípios da Zona de Lisboa. CAPS Fev 2003.
- Palma-Oliveira JM, Santos AC, Marques S, Lima ML. Monitorização Psicossocial da Valorsul. CIIS Dezembro 2002.
- Brotas V, Gordo L, Boavida MJ, Cabral H, Caçador I, Cartaxana P, et al. Programa de Monitorização dos Ecossistemas Terrestres e Estuarino na Envolvente à CTRSU de S. João da Talha. FCUL Dezembro 2002.
- Coutinho M, Pereira M, Borrego C, Freitas MC, Reis M, Almeida M, et al. Monitorização em Descontínuo da Qualidade do Ar – Monitorização Ambiental da Valorsul. IDAD Novembro 2002.
- Silva MP, Cruz IS, Santos AS. Monitorização das Águas e dos Sedimentos da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos. IH Dezembro 2002.
- Miguel JMP, Reis MF, Gomes P, Pissarra MI, Sampaio C, Barbosa A, et al. Programa de Vigilância Epidemiológica Ambiental da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos. IMP-UNL Dezembro 2002.
- Gouveia A, Dias I, Araújo MF, Prudêncio MI, Valério P, Freitas MC, et al. Programa de Monitorização dos Elementos Traço na Envolvente à CTRSU de S. João da Talha. ITN Fevereiro 2003.
- Rodrigues JP, Nascimento A, Penha A, Vidal D, Torres A, Correia V. Valorsul Integrated Waste Management: Waste Incineration Plant.
- Rodrigues JP, Correia CN. Valorsul Integrated Solid Waste Management System - International Directory of Solid Waste Management 2000/2001. The ISWA Year Book. 35-41.