Queima de Resíduos em Fornos de Produção de Cimento uma Ameaça à Saúde Humana e Ambiental: Produção de Dibenzodioxinas e Policlorados

LUÍS FILIPE VIEIRA FERREIRA^a, MARGARIDA REBELO VIEIRA FERREIRA^b, ANABELA S. OLIVEIRA^a, THOMAS M. KRAUSS^c, ANNIBAL D.P. NETTO^c e JOSINO C. MOREIRA^{c,*}

As dibenzodioxinas e os dibenzofuranos policlorados constituem uma classe de substâncias tóxicas, amplamente distribuídas no ambiente, produzidas principalmente por processos de combustão de material orgânico em presença de cloro. Em virtude de suas características toxicológicas, a continuidade da produção destas substâncias tem sido objecto de grande apreensão por parte das autoridades mundiais (as áreas de saúde (Organização Mundial de Saúde) e ambiente (Programa das Nações Unidas para o Ambiente) que inclusive têm discutido a seu banimento a nível mundial). As suas fontes, com especial atenção à contribuição dada pela co-incineração de lixo em cimenteiras, bem como a distribuição ambiental e toxicidade são sumariamente discutidas neste trabalho.

INTRODUÇÃO

As dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF) constituem dois grupos de substâncias químicas que apresentam características semelhantes, conhecidos genericamente como "dioxinas", embora este termo também seja utilizado para se referir a um membro da família das PCDD, a 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD). As estruturas gerais bem como a numeração sistemática dos átomos de carbono das várias substâncias que compõem estes grupos são apresentadas na Figura 1.

A família das PCDD é constituída por 75 congêneres enquanto a dos PCDF encerra 135 compostos que são designados de acordo com o número e a disposição dos átomos de cloro na molécula. Sob o ponto de

Fig. 1 - Estrutura geral das dibenzodioxinas policloradas (a) e dos dibenzofuranos policlorados (b); "x" e "y" representam o número de átomos de cloro que pode variar de 1 a 4.

vista de importância toxicológica e ambiental, apenas os homólogos contendo 4 ou mais átomos de cloro por molécula e principalmente os que contêm este elemento nas posições 2, 3, 7 e 8 merecem especial atenção. Os demais congêneres são menos tóxicos e metabolizados mais rapidamente.

Algumas substâncias destes grupos, em especial a 2,3,7,8-TCDD, encontram-se entre as substâncias mais tóxicas já criadas pelos seres humanos. Para se ter uma ideia da seriedade do problema relacionado com a exposição ambiental ou ocupacional a estes compostos, pode citar-se o episódio ocorrido em Seveso, Itália, no ano de 1976 quando uma explosão num reactor libertou uma nuvem contendo 2,3,7,8-tetraclorodibenzop-dioxina que foi responsável pela morte de 50 mil animais e fez com que o Vaticano autorizasse mais de dois mil abortos [1]. Os efeitos a longo prazo que esta exposição pode ter sobre a saúde dos seres vivos expostos, principalmente homens e animais, ainda continuam a ser avaliados.

FONTES DE PCDD/F

As duas principais fontes de geração dos PCDD/F são os processos químicos industriais e os processos térmicos. A formação destes compos-

tos via processos químicos pode ocorrer quando se utilizam cloro ou compostos clorados em processos industriais tais como, por exemplo, a produção de papel ou a síntese orgânica. Assim, os PCDD/F, que são produtos secundários destes processos, podem chegar ao meio ambiente através do fabrico do produto principal (por exemplo a produção de pentaclorofenol, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, etc.). Entretanto, a maior contribuição para a contaminação do ambiente por estas substâncias é dada pelos processos térmicos em condições oxidativas [2].

FORMAÇÃO DE PCDD/F POR PROCESSOS QUÍMICOS DE SÍNTESE

Embora não sejam produzidos PCDD/F para uso comercial, é necessário com frequência obter amostras destes compostos para uso como padrões, quer analíticos quer para estudos toxicológicos. O processo mais usual de preparação, não envolvendo qualquer síntese elaborada, consiste na pirólise de fenóis ou fenolatos policlorados (Fig. 2 - (a) e (b)), sendo pelo menos um dos átomos de cloro *orto* em relação ao oxigênio [3,4]. Obtêm-se misturas de PCDD/F, que podem ser separadas por HPLC e/ou GC de alta resolução [5,6]; podem também usar-se misturas como padrões [3].

Fig. 2 - Estrutura geral dos (a) Clorofenóis; (b) Clorofenolatos ; (c) Éteres clorados e (d) Bifenilos clorados.

Por aquecimento de fenolatos policlorados, duas moléculas iguais ou diferentes condensam, eliminando dois íons cloreto *orto* aos átomos de oxigênio, para originar uma molécula de PCDD. Com aquecimentos da ordem de 350 °C, não há isomerização e o mecanismo reaccional é iônico; a 400 °C e acima, obtêm-se PCDF e alguns PCDD mais altamente clorados, *via* mecanismos radiculares [7]. O uso de policlorofenóis conduz a misturas mais complexas de PCDD/F.

Como exemplo de processos de obtenção de PCDF, podemos citar a ciclização intramolecular de éteres difenílicos policlorados (c) promovida por catálise metálica [8] e de bifenilos policlorados (d) através de pirólise⁶. Como por sua vez os éteres difenílicos clorados são facilmente obtidos a partir de clorofenóis ou clorofenolatos, a obtenção de PCDF a partir destes materiais ocorre frequentemente a par da obtenção de PCDD.

Os processos industriais envolvendo compostos dos tipos (a) - (d) como reagentes, intermediários ou produtos conduzem com elevada probabilidade à obtenção de PCDD/F como produtos secundários indesejáveis.

FORMAÇÃO DE PCDD/F POR PROCESSOS TÉRMICOS

O primeiro estudo [9] que constatou a presença dos PCDD/F em material particulado atmosférico (fly ash) de três incineradoras holandesas foi publicado em 1977. Após esta publicação, os PCDD/F passaram a ser identificados tanto neste material (cinzas) como no gás de exaustão de todas as incineradoras examinadas no mundo inteiro.

Para inibir estas emissões procurou-se, inicialmente, a otimização das condições da incineração com base na hipótese da formação através de moléculas orgânicas pequenas (precursores), como ocorre nos processos químicos. Estas tentativas não obtiveram o sucesso esperado[10].

Ainda no fim da década de setenta, foi demonstrada a formação de PCDD/F a partir de carbono orgânico e cloro inorgânico (*de novo*-síntese) durante processos térmicos [11]. De acordo com essa teoria, ("Trace Chemistry of Fire") os PCDD/F e outros compostos tais como clorobenzenos, clorofenóis, etc., podem formar-se em todos os processos térmicos incompletos quando o cloro, sob qualquer forma, está envolvido.

Experiências realizadas posteriormente em cinzas [12] e medições feitas nas incineradoras [13] demonstraram que esta formação ocorre principalmente durante o

arrefecimento do gás de exaustão sobre a superfície das partículas. Este processo envolveria: a formação de carvão e outras estruturas macromoleculares provenientes da combustão incompleta do material orgânico na câmara de combustão; a formação catalítica de cloro, a partir de cloreto de cobre e/ou cloreto de outros metais, na presença de oxigênio; a incorporação dos metais às cinzas formadas e o transporte deste material para a zona de pós-combustão (250 - 400°C); a incorporação (adsorção, etc.) do carbono orgânico nas cinzas na zona de pós-combustão; reacções catalisadas pelos metais (particularmente o cobre) com a formação das dioxinas e outros compostos organoclorados (*de novo*-síntese).

Estudos realizados na ausência de oxigênio, a temperaturas que reconhecidamente favorecem a *de novo*-síntese, mostraram uma diminuição significativa na produção de PCDD/F. A formação dos PCDD/F durante um processo térmico é um princípio dualista envolvendo a *de novo*-síntese e a degradação. A combinação destes dois processos em função da temperatura é mostrada na Figura 2. O processo de síntese prevalece inicialmente, com o máximo entre 200 °C e 400 °C, enquanto os processos de degradação aumentam exponencialmente com o

Fig. 3 - Representação esquemática do princípio dualista de formação e degradação de PCDD/F.

aumento da temperatura. Isto evidencia áreas de prevalência, ou seja, a temperaturas mais baixas predomina a formação dos PCDD/F enquanto que nas temperaturas mais altas predomina a degradação [14].

O rendimento destes processos é ainda influenciado por outros parâmetros tais como a presença de água e de enxofre [15] e pela superfície das partículas.

O insucesso obtido na tentativa de se controlar a formação de PCDD/F no processo descrito fez com que essa tentativa de controle fosse em parte abandonada, mostrando que esta inibição não é um procedimento trivial, ou seja, exige condições especiais. Realmente, mesmo hoje em dia, somente umas poucas incineradoras são credenciadas para a incineração de lixo sob condições controladas sem que haja formação destes compostos.

Mostrou-se a possibilidade de formação de PCDD/F à superfície das cinzas atmosféricas por duas vias, cuja importância relativa varia de caso para caso, em função das características do processo térmico [16]: a partir de moléculas orgânicas pequenas (precursores); e por cisão oxidativa de estruturas orgânicas macromoleculares (*de novo* síntese), estando em ambos os casos presente cloro inorgânico.

Dentre os processos térmicos que reconhecidamente levam à produção de dioxinas podem ser citados: incineradoras municipais de lixo doméstico; incineradoras de resíduos hospitalares; incineradoras de resíduos perigosos, cremação, recicla-

gem de cobre, alumínio e ferro, fundição de minérios com utilização de carvão, queima de madeira e especialmente incêndios que envolvam cloro de polivinilo (PVC) ou bifenilos policlorados (PCB).

As incineradoras municipais de lixo doméstico são consideradas como as principais fontes de dioxinas. Estimativas americanas calculam que esta fonte é a responsável pela produção, naquele País, de cerca de 1000 g I-TEQ/ano (I-TEQ significa equivalente tóxico internacional e será discutido mais detalhadamente na secção dedicada à toxicidade destes compostos). A queima de lixo hospitalar seria responsável pela produção de 325 g I-TEQ/ano. É importante realçar que o factor de emissão de dioxinas pelas incineradoras hospitalares foi estimado ser duas vezes maior que o das incineradoras municipais de lixo, uma vez que o lixo hospitalar contém mais material plástico (e consequentemente maior teor de cloro) que o lixo municipal e também pelas piores condições de queima destas incineradoras. De acordo com a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), as incineradoras de lixo perigoso, nos Estados Unidos, são responsáveis pela produção estimada em 35 g I-TEQ/ano enquanto as cimenteiras, em geral, seriam responsáveis pela produção estimada em 850 g I-TEQ/ano. No caso específico das cimenteiras, de 224 indústrias estudadas apenas 34 (cerca de 15%) utilizavam co-incineração de lixo, sendo estas últimas responsá-

veis por cerca de 60% da quantidade de dioxinas emitida [17].

Os processos biológicos podem também contribuir para a formação de dioxinas. Alguns estudos têm demonstrado a formação de dioxinas superiores (principalmente as que contêm 7 ou 8 átomos de cloro por molécula), por degradação anaeróbia de substratos clorados como o pentaclorofenol ou mesmo através da degradação aeróbia do lixo orgânico [18]. No entanto, a contribuição destes processos para os níveis ambientais de dioxinas é sensivelmente menor do que a resultante dos processos de combustão.

DISTRIBUIÇÃO DAS DIOXINAS NO AMBIENTE

Embora não sejam produzidas directamente para uso industrial ou comercial, estas substâncias encontram-se bastante difundidas no ambiente em virtude do grande número de processos que conduzem à sua formação, e também devido às suas características químicas e físico-químicas, algumas das quais são apresentadas na Tabela 1.

Como pode ser observado, estas substâncias apresentam elevados pontos de ebulição e baixas pressões de vapor, característicos de substâncias não voláteis. A estrutura aromática e o impedimento estereoquímico causado pela presença dos átomos de cloro na molécula fazem com que as dioxinas sejam termodinamicamente muito estáveis e, em grande parte,

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns PCDD/F

Substância / Propriedade	2,3,7,8- tetraclorodibenzo dioxina (TCDD)	2,3,7,8- tetraclorodibenzo furano (TCDF)	octaclorodibenzo dioxina (OCDD)	octaclorodibenzo furano (OCDF)
Ponto de fusão (°C)	305 - 322	227 - 228	325 - 330	258 - 260
Ponto de ebulição (°C)	446	-	510	537
Pressão de vapor a 25 °C (Pa)	$6,2 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-10}$
Solubilidade em água a 25 °C (mol/l)	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-9}$
Coefficiente de partição octanol/água	$6,3 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$	$1,6 \times 10^8$	1×10^8
Coefficiente de partição carbono orgânico/água	$\sim 10^7$	$1,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	5×10^6

pouco sensíveis à acção de ácidos e de bases. Sob condições normais não sofrem oxidação ou redução. Estas características fazem com que estes compostos apresentem elevadas persistência ambiental e meia vida biológica.

A baixa solubilidade em água e os elevados coeficientes de partição octanol/água indicam um carácter lipofílico que associado às características químicas favorece a bioacumulação destas substâncias nos tecidos animais ricos em lípidos.

Por outro lado, os valores dos coeficientes de partição carbono orgânico/água sugerem elevada tendência destas substâncias para serem adsorvidas no solo, o que de facto é observado.

Os PCDD/F que são gerados nos processos térmicos distribuem-se no meio ambiente através da contaminação do ar por partículas em suspensão contendo estas substâncias adsorvidas [19]. O deslocamento para outros compartimentos ambientais ocorre pela deposição seca ou húmida. Desta forma, os PCDD/F chegam finalmente ao solo ou aos sedimentos. No solo, a migração horizontal acontece por dispersão de partículas contaminadas pelo vento [20]. A migração vertical quase não ocorre porque estas substâncias são fortemente adsorvidas e são quase insolúveis em água. Somente com co-contaminantes, como óleo, pode acontecer um transporte vertical [21]. Assim, os PCDD/F encontram-se principalmente nos primeiros centímetros do solo e na camada orgânica. De facto, os dados experimentais têm confirmado que a camada superior do solo é o mais importante reservatório para dioxinas contendo 4 ou mais átomos de cloro por molécula, ou seja, para as mais significativas do ponto de vista toxicológico.

Alguns níveis de PCDD/F representando os homólogos contendo 4 a 8 átomos de cloro por molécula são apresentados na Tabela 2.

As dioxinas são altamente persistentes no ambiente, sendo o tempo de meia-vida dos PCDD/F no solo estimado em cerca de 10 anos.

Tabela 2 - Percentagem de PCDD/F em diferentes segmentos ambientais e bióticos [22].

Segmento	%
camada superior do solo (5 cm)	99,5
sedimentos (5 cm)	0,45
vegetação	0,05
ar	< 0,02
água doce	< 0,02
homem	< 0,02

O principal mecanismo de degradação ambiental destas substâncias é a via fotoquímica, nomeadamente a foto-oxidação. A biodegradação é também relatada mas somente foi detectada em algumas culturas bacterianas puras ou por fungos.

Devido às suas características lipofílicas e estabilidade, as dioxinas chegam à biosfera através do solo (incorporação em plantas e herbívoros) e dos sedimentos (animais aquáticos). Factores de bioconcentração da ordem de 10 000 a 100 000 têm sido relatados para peixes. No caso de plantas estes factores são da ordem de 1 e, para o homem, de 100 a 200.

TOXICIDADE DAS DIOXINAS

Efeitos tóxicos têm sido observados em experiências tanto “in vivo” como “in vitro”.

A toxicidade varia muito dentro das famílias, mas algumas das substâncias situam-se entre as possuidoras de maior toxicidade para algumas espécies animais. A 2,3,7,8-TCDD,

homem e pode ser comparada somente a algumas toxinas bacterianas como a Aflatoxina B₁ ou a Toxina Tetânica. Além dessa toxicidade crítica, os PCDD/F causam também efeitos teratogénicos, fetotóxicos e efeitos crónicos como a promoção de cancro, indução de mono-oxigenases hepáticas e mudanças do padrão das células do sistema imunológico [23-27]. Actualmente suspeita-se também de actividade disruptora endócrina. Os valores de DL₅₀ variam significativamente entre os congéneres e também para os diferentes animais. Por apresentar a maior toxicidade, a 2,3,7,8-TCDD é utilizada como composto de referência para se avaliar a toxicidade de uma mistura de congéneres, como sempre acontece com as amostras ambientais. Vários sistemas têm sido propostos para esta finalidade mas o sugerido pela NATO/CCMS tem sido o mais utilizado. Neste sistema são avaliadas apenas as dioxinas/furanos que apresentam cloro nas posições 2, 3, 7 e 8, aos quais são atribuídos factores maiores que zero, como se mostra na Tabela 3.

Tabela 3 - Factores equivalentes internacionais de toxicidade (I-TEF) para algumas dioxinas/furanos (NATO/CCMS).

PCDD - congénere	TEF	PCDF - congénere	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PCDD	0,5	1,2,3,7,8-PCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

que possui uma DL₅₀ (dose capaz de matar 50% dos animais sob experimentação) de 1 µg/Kg, para cobaias, é considerada uma das substâncias mais tóxicas já produzidas pelo

O cálculo da toxicidade da mistura faz-se, de acordo com este modelo, multiplicando a concentração de cada um destes congéneres pelos respectivos factores e somando os resul-

tados. Os valores encontrados são expressos em valores equivalentes - em ng I-TEQ/Kg, por exemplo - e assume-se que indiquem o mesmo efeito tóxico que a mesma quantidade de 2,3,7,8-TCDD. A todos os demais congêneres é atribuído o factor zero.

O Potencial de Produção de Dibenzo-p-dioxinas policloradas e Dibenzofuranos policlorados no co-processamento em Indústrias Cimenteiras

No início da década de noventa, a detecção de PCDD/F na poeira de cimento e no gás de exaustão das incineradoras indicou que as fábricas de cimento que queimam resíduos perigosos podem ser fontes geradoras significativas de PCDD/F [28]. Durante a produção do cimento, certas condições, como temperatura e tempo de residência, podem favorecer a formação (formação na fase gasosa, condensação catalítica e *de novo*-síntese) de PCDD/F [29,30]. Esta formação ocorre principalmente na torre de ciclones onde a mistura dos componentes (farinha) é pré-aquecida através do contacto em contra-corrente com os gases provenientes do forno, na torre de arrefecimento e nos electrofiltros [31].

As fontes para precursores orgânicos podem ser a queima de combustível (óleo, carvão), a co-combustão de resíduos industriais e a matéria orgânica adsorvida na farinha. Nas zonas de formação de PCDD/F, o cloro pode estar presente na forma de organoclorados, ácido clorídrico, cloro livre e cloretos de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e de outros metais [31]. A transformação catalítica de ácido clorídrico para cloro livre, já mencionada, pode ocorrer também na presença de óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO, MgO), os quais se encontram em alta quantidade nas cimenteiras [32].

De acordo com a USEPA, as cimenteiras com co-processamento foram consideradas a segunda maior fonte de PCDD/F entre todas as fontes emissoras conhecidas nos EUA

no ano de 1995 [33]. A carga emitida foi calculada em 850 g I-TEQ que representam 19,7% da carga total emitida (4308 g I-TEQ).

Estudos realizados no Brasil, para avaliação da contaminação ambiental produzida por co-processamento de resíduos industriais nas cimenteiras, mostram valores de contaminação do solo entre 0,03 e 6,91 ng I-TEQ/kg. Embora estes valores ainda não sejam elevados é importante lembrar que a lei de protecção do solo do Estado de Baden-Württemberg (Alemanha), por exemplo, já impõe restrições ao uso do solo quando a concentração de dioxinas se encontra acima de 5 ng I-TEQ/Kg. É ainda conveniente ter em mente que as dioxinas são bastante persistentes no ambiente, pelo que a tendência da deposição continuada, resultante da produção contínua, conduz a situações indesejáveis [34].

Tem sido feita uma série de recomendações no sentido de reduzir as emissões de dioxinas. Estas sugestões geralmente envolvem: a maximização da destruição dos compostos orgânicos na câmara de combustão, evitando-se o transporte de produtos de combustão incompleta para a região de pós-combustão; a minimização do transporte de material particulado para esta mesma região; a minimização das reacções catalíticas que podem acontecer nesta zona de pós-combustão, diminuindo o tempo de permanência dos gases e do material particulado na região de temperatura em torno de 200 - 400°C; a minimização das emissões através de mecanismos de retenção tais como carvão activado e outros substratos, além de promover a destruição catalítica dos PCDD/F formados.

Mesmo com todos estes cuidados tecnológicos, o Programa das Nações Unidas para o Ambiente, de comum acordo com a Organização Mundial de Saúde, apresentou para discussão com a comunidade internacional uma lista inicial de 12 substâncias altamente persistentes no ambiente (poluentes orgânicos persistentes, POP), das quais os PCDD/F fazem parte juntamente com outros compostos orga-

noclorados, cuja produção, uso e comercialização devem ser banidos. Esta proposta já foi debatida e aprovada em reuniões internacionais realizadas em Manila (1995), Montreal (1997) e Yokohama (1998). Entretanto, como estes compostos não são produzidos directamente e sim como subprodutos de determinados processos de síntese ou de destruição de matéria orgânica, a substituição a curto prazo destes processos seria uma actividade economicamente dispendiosa devendo-se, portanto, eliminar ou controlar de um modo efectivo as fontes emisoras, impedindo que novas fontes possam vir a contribuir para o aumento das concentrações ambientais e consequentemente para um aumento dos riscos para a saúde humana e ambiental representados por estas substâncias.

Agradecimentos: Os autores agradecem à ICCT/CAPES pelo suporte financeiro.

^a Centro de Química-Física Molecular, Complexo Interdisciplinar, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, Lisboa, Portugal.

^b Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Conselheiro Emilio Navarro 1900, Lisboa, Portugal.

^c Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil 44365, Rio de Janeiro, Brasil.

REFERÊNCIAS

1. "Dioxina: o derradeiro alerta", *Protecção* **3**, 37(1991).
2. "Dioxine und Furane", Bayrisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, *Umwelt und Entwicklung* **2**, 26 (1993).
3. H.R. Buser, C. Rappe; *Anal. Chem.* **56**, 442 (1984).
4. A.P. Gray, S.P. Sepa, J.S. Cantrell; *Tetrahedron Lett.* **33**, 2873 (1975).
5. T.J. Nestruck, L.L. Lamparski, R.H. Stehl; *Anal. Chem.* **51**, 2273 (1979).

6. H.R. Buser, C. Rappe; *Chemosphere* **3**, 157 (1979).
7. W. Zoller, K. Ballschmiter; *Fres. Z Anal. Chem.* **323**, 19 (1986).
8. A. Gara, K. Andersson, C.A. Nilsson, A. Norstrom; *Chemosphere* **10**, 365 (1971).
9. K. Olie, P.G. Vermeulen, O. Hutzinger; *Chemosphere* **6**, 455 (1977).
10. H. Pollack; *Technische Mitteilungen* **78**, 249 (1985).
11. "The Trace Chemistry of Fire - A Source of and Routes for the Entry of Chlorinated Dioxins into the Environment", The Chlorinated Task Force, The Michigan Division, Dow Chemical, USA (1978).
12. H. Vogg, L. Stieglitz; *Chemosphere* **15**, 1373 (1986).
13. H. Löffler; "Messen und Analysieren an Abfallverbrennungsanlagen", Edt. K.J. Thomé-Kozmiensky, EF-Verlag, Berlin (1987).
14. H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag, M. Kraft; *VDI Berichte* **634**, 557 (1987).
15. R.D. Griffin; *Chemosphere* **15**, 334 (1986).
16. R. Addink, P.A.J.P. Cnubben, K. Olie; *Carbon* **33**, 1463 (1995).
17. R.E. Hester, R.M. Harrisson (Eds), "Chlorinated Organic Micropollutants", Royal Society of Chemistry, London (1996), p. 20.
18. T. Krauss, P. Krauss, H. Hagenmayer; *Chemosphere* **28**, 255 (1994).
19. L.A. Norris; *Residue Reviews* **80**, 65 (1991).
20. H. Hagenmaier, Abschlußbericht des UBA-Forschungsvorhaben 107.01.010 "Untersuchungen von ausgewählten Böden und Pflanzen auf Dioxine und Furane", (1988).
21. G. Belli, S. Cerlesi, S. Kapila, S.P. Ratti, A. Yanders; *Chemosphere* **18** (1-6), 1251 (1989).
22. S.J. Harrad and K.C. Jones, *Sci. Tot. Environ.*, **126**, 89 (1992).
23. R.J. Kociba, B.A. Schwetz; *Drug Metabolism Reviews* **13**, 387 (1982).
24. D. Neubert, G. Golor, R. Stahlman, R. Neubert, H. Helge; *Organohalogen Compounds* **6**, 79 (1991).
25. T. Schulze-Schlage, G. Golor, J. Hartmann, I. Chahoud, D. Neubert; *Organohalogen Compounds* **1**, 151 (1990).
26. R.J. Kociba, D.G. Keyes, J.E. Beyer, R.M. Carreon, C.E. Wade, D.A. Dittenber, R.P. Kalnins, L.E. Frauson, C.N. Park, S.D. Barnard, R.A. Hummel, C.G. Humiston; *Toxicol. Appl. Pharmac.* **46**, 279 (1978).
27. R. Neubert, G. Golor, R. Stahlmann, H. Helge, D. Neubert; *Arch. Toxicol.* **64**, 345 (1990).
28. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, (1993); Report to Congress on Cement Kiln Dust, Volume II: Methods and Findings.
29. S. Sidhu, B. Dellinger; *Organohalogen Compounds* **11**, 237 (1993).
30. R.J.Jr. Schreiber; *Organohalogen Compounds* **11**, 229 (1993).
31. S. Sidhu, B. Dellinger; *Organohalogen Compounds* **23**, 371 (1995).
32. H.B. Dellinger D.W. Pershing, A.F. Sarofim; "A Report of the Scientific Advisory Board at Cement Kiln Recycling", Cement Kiln Recycling Coalition, Washington D.C. (1993).
33. "Dioxin Workshop on Formation Processes and Sources", Environmental Protection Agency, Chevy Chase Maryland (1997).
34. M.F.S. Porto, T. Krauss, "Relatório de avaliação da contaminação ambiental em Cantagalo", Rio de Janeiro (1998).

Instituto Português da Qualidade

Ministério da Indústria e Energia

PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY
Rua C e Avenida dos Três Vários
2805 MONTE DA CAPARICA
Portugal
Tel: (01) 254 61 00
Fax: (01) 254 61 01

CERTIFICADO DE CONFORMIDADE

NUMERO

96/CEP.410

O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da

SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 LISBOA
PORTUGAL

implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".

O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".

A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.

Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996

Cândido dos Santos

Cândido dos Santos
Presidente

SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34
Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt