

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

GIOVANNI GARCIA SABOIA DE ALBUQUERQUE

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL RELATIVO A DIOXINAS E FURANOS EM
RESÍDUOS SÓLIDOS E EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO
DE EFLUENTES DE FÁBRICAS DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL**

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

GIOVANNI GARCIA SABOIA DE ALBUQUERQUE

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL RELATIVO A DIOXINAS E FURANOS EM
RESÍDUOS SÓLIDOS E EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO
DE EFLUENTES DE FÁBRICAS DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof^a. Dr^a Claudia Alcaraz Zini
Orientadora

Porto Alegre

2019

Agradeço aos meus pais, minha irmã, meus avós e ao meu amor por todo apoio e paciência ao longo da jornada. Agradeço também à professora Maria Inês Soares Melecchi por me introduzir ao mundo da química e por todos os ensinamentos desde a primeira vez que tive contato com a química.

RESUMO

A indústria de celulose e papel (C&P) tem crescido consistentemente através dos anos e tem produzido grandes quantidades de resíduos que precisam ser utilizados ou dispostos de maneira ambientalmente segura. Um aspecto crítico desses resíduos é a presença de dioxinas e furanos, compostos aromáticos organohalogenados altamente tóxicos e carcinogênicos, formados sob a influência de aquecimento, pela mistura de compostos orgânicos da madeira, por vezes aromáticos, e cloro, proveniente dos agentes de branqueamento. O problema das dioxinas e furanos para o meio ambiente e à saúde humana é conhecido há décadas, de forma que legislações foram criadas para tentar suprimir a exposição humana e ambiental à essa classe de compostos. Tendo como pano de fundo a toxicidade associada às dioxinas, a crescente demanda por legislações ambientais mais restritivas, bem como uma sociedade que espera por processos, subprodutos e métodos de disposição ambientalmente mais seguros, um estudo sobre as tecnologias e processos empregados em 11 unidades industriais de C&P brasileiras foi realizado. O objetivo deste estudo foi identificar o estado-da-arte de 11 unidades fabris de C&P brasileiras a fim de avaliar se as mesmas estão produzindo celulose e/ou papel e dispondo os resíduos do processo de acordo com as melhores tecnologias disponíveis, especificamente no que tange à possível produção não-intencional de PCDD/F. Legislações e diretrizes do Brasil e de outros países relativas a diversos parâmetros ambientais (vazão de efluente, DQO, DBO, sequência de branqueamento, etc) foram comparadas entre si e com os resíduos produzidos pelas fábricas brasileiras. Algumas das tendências relacionadas a novas tecnologias para a indústria de C&P estão também reportadas.

Palavras-chave: dioxinas e furanos, celulose e papel, PCDD/F, resíduos sólidos, lodo, efluente

ABSTRACT

Pulp and paper industry has been growing consistently throughout the years and it has been producing massive amounts of residues that need to be used or disposed in an environmentally safe manner. A critical aspect of these residues is the presence of dioxins and furans, highly toxic aromatic organohalogenated compounds formed by heating of organic compounds from wood, some times aromatic compounds, and chlorine, from bleaching agents. The fate of dioxins and furans for the environment and human health has been known for decades so legislations have been created to suppress human and environmental exposure to this class of compounds. Having dioxin's toxicity and the increasing demand of legislations and general public for environmentally safer processes, by-products and disposal methods in mind, a study concerning the technologies and processes applied by 11 Brazilian pulp and paper mills was performed. The aim of such study was to identify the state-of-art in Brazilian industry in order to diagnose whether these pulp mills are safely producing and disposing accordingly to best available technologies, with a special focus in unintentional PCDD/F production. Legislations and guidelines from Brazil and other countries concerning environmental quality parameters, such as COD, BOD, bleaching sequence and effluent discharge, were compared among them and with the residues produced by Brazilian mills. It was also performed a brief literature review on trends on novel technologies for pulp and paper industry.

Keywords: dioxins and furans, pulp and paper, PCDD/F, solid residues, sludge, effluent

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Fatores de Equivalência de Toxicidade (TEF) de dioxinas e furanos segundo diferentes abordagens.

Tabela 2 - Classificação de Resíduos da Indústria de C&P conforme a Diretiva 2014/955/EU.

Tabela 3 - Valores limites para concentração de dioxinas e furanos em biossólidos em diversos países (ng TEQ/kg).

Tabela 4 - Valores limites para concentração de dioxinas e furanos em solo e sedimento em diversos países (ng TEQ/kg).

Tabela 5 - Produção de C&P das unidades fabris estudadas.

Tabela 6 - Sequências de Branqueamento empregadas pelas unidades fabris estudadas.

Tabela 7 - Agentes Redutores empregados no processo de fabricação do dióxido de cloro nas unidades fabris estudadas.

Tabela 8 - Resíduos sólidos gerados pelas unidades fabris estudadas.

Tabela 9 - Vazão de efluentes tratados, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO) em 11 unidades fabris brasileiras de C&P.

Tabela 10 - Limites de DQO e DBO segundo a Resolução CONSEMA nº 355/2017.

Tabela 11 - Nomenclatura, Código IUPAC e Fator de Equivalência de Toxicidade para bifenilas policloradas não-orto substituída, mono-orto substituídas e indicadoras.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura molecular dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDD) e dos dibenzo furanos policlorados (PCDF), indicando diferentes posições de substituição do cloro.

Figura 2 - Cavacos de madeira.

Figura 3 - Fluxograma simplificado de produção de C&P.

Figura 4 - Processo de Recuperação Química do Processo Kraft.

Figura 5 - Estrutura molecular das bifenilas indicando o sistema de numeração das posições onde é possível ocorrer substituição de 1 a 10 átomos de hidrogênio por cloros.

Lista de Siglas

Neste trabalho as abreviações representam a forma singular e plural.

ABNT – Agência Brasileira de Normas Técnicas

AOX – Composto Organo-Halogenado Adsorvível (Adsorbable Organic Halide)

C&P – Celulose e Papel

CCME – Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (*Canadian Council of Ministers of the Environment*)

CCMS – Comitê sobre Desafios da Sociedade Moderna (*Committee on the Challenges of Modern Society*)

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CFIA – Agência Canadense de Inspeção de Alimentos (*Canadian Food Inspection Agency*)

DQO - Demanda Química de Oxigênio (*Chemical Oxygen Demand*)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

CRL - Certificado de Registro de Laboratório concedido pelo INMETRO

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio (*Biochemical Oxygen Demand*)

ECEH – Centro Europeu de Saúde e Meio Ambiente (*European Centre for Environment and Health*)

ECF – Livre de Cloro Elementar (*Elemental Chlorine Free*)

EPA – Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*)

EQG – Diretriz de Qualidade Ambiental (*Environmental Quality Guideline*)

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

EWC – Código Europeu de Resíduos (*European Waste Code*)

FEI - Instituto Ambiental Finlandês/Contaminantes (*Finnish Environment Institute/Contaminants*)

IN – Instrução Normativa

IPCS – Programa Internacional de Segurança Química (*International Program on Chemical Safety*)

IPEN – Rede Internacional de Eliminação de POP (*International POP Elimination Network*)

ISQG – Diretriz Provisória de Qualidade de Sedimentos (*Interim Sediment Quality Guideline*)

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MFC - Células Microbianas de Combustível (*Microbial Fuel Cells*)

NATO – Organização do Tratado do Atlântico Norte (*North Atlantic Treaty Organization*)

NBR – Normas Brasileiras

NEBRA – Associação Nordestina de Biossólidos e Resíduos (*North East Biosolids and Residuals Association*)

OME – Ministério do Meio Ambiente de Ontario (*Ontario Ministry of Environment*)

ONG – Organização Não Governamental

PAH – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

PCB – Bifenilas Policloradas (*Polychlorinated Biphenyls*)

PCDD – Dibenzo-*p*-Dioxinas Policloradas (*Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins*)

TCDD – Dibenzo-*p*-Dioxinas Tetracloradas (*Tetrachlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin*)

PeCDD - Dibenzo-*p*-DioxinasPentacloradas (*Pentachlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin*)

HxCDD - Dibenzo-*p*-DioxinasHexacloradas (*Hexachlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin*)

HpCDD - Dibenzo-*p*-DioxinasHeptacloradas (*Heptachlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin*)

OCDD - Dibenzo-*p*-Dioxinas Octacloradas (*Octachlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin*)

PCDF – Dibenzo Furanos Policlorados (*Polychlorinated Dibenzo Furans*)

TCDF – Dibenzo Furanos Tetraclorados (*Tetrachlorinated Dibenzo Furans*)

PeCDF - Dibenzo Furanos Pentaclorados (*Pentachlorinated Dibenzo Furans*)

HxCDF - Dibenzo Furanos Hexaclorados (*Hexachlorinated Dibenzo Furans*)

HpCDF - Dibenzo Furanos Heptaclorados (*Heptachlorinated Dibenzo Furans*)

OCDF - Dibenzo Furanos Octaclorados (*Octachlorinated Dibenzo Furans*)

PEL – Nível de Efeito Provável (*Probable Effect Level*)
POP – Poluente Orgânica Persistente (*Persistent Organic Pollutant*)
SDA – Secretaria de Defesa Agropecuária
SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente
TCF – Totalmente Livre de Cloro (*Total Chlorine Free*)
TEF – Fator de Equivalência de Toxicidade (*Toxic Equivalent Factor*)
TEQ – Equivalente de Toxicidade (*Toxicity Equivalent*)
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)
UTC – Contaminantes Traço Não Intencionais (*Unintentional Trace Contaminants*)
WHO – Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization*)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	- 13 -
2. DIOXINAS E FURANOS	- 14 -
3. FATOR DE EQUIVALÊNCIA DE TOXICIDADE	- 17 -
4. CELULOSE E PAPEL	- 19 -
4.1. O PROCESSO KRAFT	- 19 -
4.2. O BRANQUEAMENTO	- 21 -
4.3. O PROCESSO DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA	- 24 -
4.4. RESÍDUOS SÓLIDOS NA INDÚSTRIA DE C&P	- 25 -
4.4.1. <i>Dregs</i>	- 26 -
4.4.2. <i>Grits</i>	- 27 -
4.4.3. <i>Lama de Cal</i>	- 28 -
4.4.4. <i>Cinzas leves e pesadas de caldeiras de força e de recuperação</i>	- 29 -
4.4.5. <i>Lodos de Estação de Tratamento de Efluentes</i>	- 30 -
4.5. CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE C&P	- 31 -
4.5.1. <i>Brasil</i>	- 31 -
4.5.2. <i>União Européia</i>	- 32 -
5. DESCRIÇÃO METODOLÓGICA	- 33 -
6. LEGISLAÇÕES	- 35 -
6.1. BIODSÓLIDOS	- 38 -
6.1.1. <i>Brasil</i>	- 40 -
6.1.2. <i>União Européia</i>	- 41 -
6.1.3. <i>Itália</i>	- 42 -
6.1.4. <i>Alemanha</i>	- 42 -
6.1.5. <i>Áustria</i>	- 43 -
6.1.6. <i>Canadá</i>	- 43 -
6.1.7. <i>Estados Unidos</i>	- 44 -
6.1.8. <i>Austrália e Nova Zelândia</i>	- 45 -
6.2. SOLOS E SEDIMENTOS	- 46 -
6.2.1. <i>Brasil</i>	- 47 -
6.2.2. <i>Alemanha</i>	- 48 -
6.2.3. <i>Canadá</i>	- 51 -
6.2.4. <i>Japão</i>	- 52 -
6.2.5. <i>Vietnam</i>	- 52 -
7. AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE DIOXINAS E FURANOS (PCDD/F)	- 53 -
7.1. AMOSTRAGEM E ANÁLISE SEGUNDO A USEPA	- 53 -
7.2. AMOSTRAGEM E ANÁLISE NO BRASIL	- 54 -
8. PCCD/F EM RESÍDUOS SÓLIDOS DE INDÚSTRIAS DE C&P BRASILEIRAS	- 56 -
9. BIFELINAS POLICLORADAS	- 69 -
10. TENDÊNCIAS NA INDÚSTRIA DE C&P	- 71 -
10.1. BIOBRANQUEAMENTO (<i>BIODLEACHING</i>)	- 72 -
10.2. GRANULAÇÃO AERÓBICA	- 74 -
11. CONSIDERAÇÕES FINAIS	- 76 -
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 78 -
ANEXOS	- 90 -

ANEXO A – FICHA DE INFORMAÇÕES BÁSICAS DAS INDÚSTRIAS DE C&P DO BRASIL.....	- 90 -
ANEXO B – FICHA DIÓXIDO DE CLORO E AMOSTRAGEM DAS INDÚSTRIAS DE C&P DO BRASIL.....	- 95 -
ANEXO C – COMUNICAÇÃO POR CORREIO ELETRÔNICO COM ELISABETH RESEK (US EPA/ OFFICE OF WATER).....	- 97 -
ANEXO D – COMUNICAÇÃO POR CORREIO ELETRÔNICO COM NATALIE JAMES (CCME/CANADÁ)	- 99 -
ANEXO E – COMUNICAÇÃO POR CORREIO ELETRÔNICO COM JULIAN DAFOE (ENVIRONMENT AND CLIMATE CHANGE CANADA)	- 103 -
ANEXO F – COMUNICAÇÃO POR CORREIO ELETRÔNICO COM ALESSANDRO ABBÀ (ASSISTANT PROFESSOR, UNIVERISTY OF BRESCIA).....	- 108 -
ANEXO G – COMUNICAÇÃO POR CORREIO ELETRÔNICO COM TIMO SEPPÄLÄ (SENIOR ADVISER, FINNISH ENVIRONMENT INSTITUTE/CONTAMINANTS)	- 111 -
ANEXO H – COMUNICAÇÃO POR CORREIO ELETRÔNICO COM MAG. FELIZITAS ZEIT (UMWELTBUNDESAMT GMBH - ÁUSTRIA).....	- 119 -
ANEXO I – COMUNICAÇÃO POR CORREIO ELETRÔNICO COM MIKE SCOZZAFAVA (USEPA)	- 122 -
ANEXO J– TABELA COMPARATIVA DOS LABORATÓRIOS COM MATRIZES, CRL, NORMAS E PROCEDIMENTOS, E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO PARA CADA CONGÊNERO.....	- 125 -

1. Introdução

A indústria de celulose vem crescendo ano após ano devido ao contínuo aumento da demanda por papel. Em 2014 foi atingida a marca de 400 milhões de toneladas de papel produzidas no mundo e em 2017 a produção global ficou na casa dos 419 milhões de toneladas. Pouco mais de metade da produção é destinada à indústria de embalagens, em forma de papelão. Cerca de 25% é empregado em impressão e escrita, e os cerca de 20% restantes são utilizados na impressão de jornais, produção de papel higiênico e outros produtos ¹⁻³. Contudo, a produção de polpa celulósica e de papel traz um grande desafio às indústrias, os resíduos. Dentre os resíduos sólidos produzidos em indústrias de celulose e papel (C&P) podemos destacar cascas de madeira, dregs, grits, lama de cal, lodos da estação de tratamento de efluentes (ETE), cinzas leves e pesadas. É estimado que a produção de uma folha de papel A4 demande de 10 a 20 litros de água para ser produzida e que cada tonelada de papel produzida gere cerca de 40 a 50 quilos de lodo, base seca, podendo chegar a 600 quilos base seca por tonelada, dependendo do tipo de papel a ser produzido. Além da grande quantidade produzida de resíduos, estes podem conter poluentes, especialmente organoclorados e metais pesados, necessitando que sejam empregadas etapas de remoção destes contaminantes para assegurar uma disposição ambientalmente segura ^{2,4,5}.

Um grupo relevante de poluentes nos resíduos da indústria de C&P são as dioxinas e os furanos, compostos aromáticos policlorados produzidos de forma não intencional. Esses compostos são classificados como tóxicos e carcinogênicos, além de serem persistentes no meio ambiente, ocorrendo demora na sua degradação ⁶. Inicialmente, o branqueamento da polpa de celulose era realizado com grandes quantidades de cloro molecular (Cl_2) e isto propiciava a formação de dioxinas e furanos, cujo destino final era a própria polpa celulósica, além dos lodos gerados na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), bem como, em menor proporção, o efluente líquido. As cinzas leves de caldeiras de recuperação de licor negro ou de outros tipos de combustíveis também são fontes potenciais de dioxinas e furanos, pelo simples fato de serem provenientes de processos de combustão. Atualmente as indústrias de C&P utilizam majoritariamente dióxido de cloro (ClO_2) para a etapa

de branqueamento. Contudo, durante o processo de produção do ClO_2 , pequena quantidade de cloro molecular (Cl_2) pode ser produzida como subproduto e servir como precursor para a formação de dioxinas e furanos, durante o processo de branqueamento ⁷.

As fábricas brasileiras estão inseridas nas modernas tendências de fechamento de ciclo dos diversos processos industriais, priorizando ao máximo as perspectivas de utilização de resíduos sólidos de C&P para outros fins proveitosos e ambientalmente corretos. O aumento do custo de disposição de resíduos em aterros sanitários, exigências cada vez maiores por parte dos órgãos ambientais, bem como uma consciência ambiental mais acurada por parte da sociedade atual são fatores que impulsionam as fábricas no sentido de encontrarem destinos ambientalmente corretos para seus resíduos sólidos ⁸.

Este trabalho apresenta uma avaliação, à luz de dados fornecidos pelas empresas, da presença de dioxinas e furanos nos resíduos sólidos gerados em 11 unidades fabris do setor C&P brasileiro, contextualizando os valores de concentração destes compostos dentro das diretrizes / legislações nacionais e de outros países, discutindo alternativas de disposição segura destes resíduos. Também foram indicadas e brevemente comentadas normas e diretrizes quanto a amostragem e análise destes poluentes.

2. Dioxinas e Furanos

Comumente chamadas de dioxinas e furanos, as dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD, do inglês *polychlorinated dibenzo-p-dioxins*) e os dibenzo furanos policlorados (PCDF, do inglês *polychlorinated dibenzofurans*) são um grupo de compostos orgânicos aromáticos tricíclicos clorados englobados na categoria dos poluentes orgânicos persistentes (POP, do inglês *persistent organic pollutant*), isto é, compostos orgânicos tóxicos e resistentes à degradação biológica, química ou fotolítica. As dioxinas e furanos nunca foram intencionalmente produzidas e, portanto, são subprodutos indesejados de processos industriais e processos de incineração ocorrendo na presença de cloretos ou de compostos clorados, tal como o branqueamento das fibras celulósicas com cloro molecular durante a fabricação de papel. Outros exemplos

de atividades industriais que podem gerar dioxinas são a indústria química, na síntese de pesticidas e outros compostos clorados, e a metalúrgica, na sinterização do ferro ou na utilização de fornos de arco elétrico. Vale lembrar que as dioxinas e furanos são transportados por longas distâncias, sendo carregados pelo ar, e podem se depositar sobre solos agricultáveis e sobre plantações, iniciando assim o processo de bioacumulação ao longo da teia alimentar^{6,9,10}.

Ao total foram identificados 210 possíveis congêneros, sendo 75 dioxinas e 135 furanos (Figura 1). Entretanto, somente os 17 congêneros (7 dioxinas e 10 furanos) que apresentam cloro pelo menos nas quatro seguintes posições: 2,3,7 e 8, são considerados importantes devido à toxicidade e estabilidade que apresentam^{9,10}.

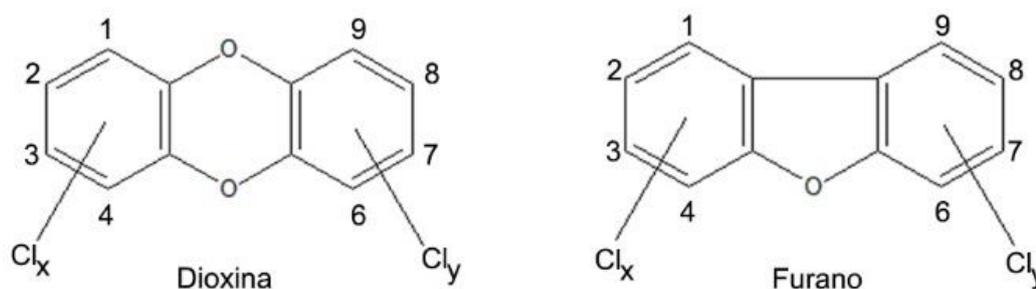


Figura 1. Estrutura molecular dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDD) e dos dibenzo furanos policlorados (PCDF), indicando diferentes posições de substituição do cloro.

As condições díspares empregadas nos variados processos utilizados nas indústrias resultam em diferentes padrões de distribuição de dioxinas e furanos, a depender das características de cada processo. Os processos de branqueamento de celulose que empregam cloro molecular (Cl₂) ou mesmo dióxido de cloro (ClO₂) levam à criação de uma impressão digital para as PCDD/F formadas. Tal impressão digital, descrita por Swanson em 1988, é caracterizada pela presença dominante dos congêneros 2,3,7,8-TCDD e 2,3,7,8-TCDF, sendo o segundo com uma concentração usualmente entre 4 e 10 vezes a concentração da dioxina análoga. Por outro lado, os processos de incineração podem ser facilmente diferenciados pela impressão digital de PCDD/F composta por 1,3,6,8-TCDF e 1,3,7,9-TCDF. Interessante notar que a impressão digital das PCDD/F formadas por incineração não inclui

os congêneros conhecidos pela elevada toxicidade e participantes do sistema de fatores de equivalência de toxicidade (apresentados na Tabela 1) ^{7,11-13}.

Sendo as dioxinas e furanos produzidas por diversas indústrias e processos, e tendo em mente a alta toxicidade relacionada a essas classes de compostos, a preocupação com a busca pela redução da produção das mesmas é essencial para a preservação do meio ambiente e para a qualidade de vida dos seres humanos. A indústria de C&P, devido ao seu alto consumo energético e de matérias primas acaba sendo considerada uma das indústrias que mais polui no mundo e tendo processos que podem levar à formação de PCDD/F, deve ter seus resíduos monitorados a fim de evitar a contaminação do meio ambiente e prejuízo à saúde pública ^{2,6,14}.

Tabela 1. Fatores de Equivalência de Toxicidade (TEF) de dioxinas e furanos segundo diferentes abordagens ^{15,16}.

	I-TEF (NATO/CCMS)	WHO ₁₉₉₈	TEF WHO ₂₀₀₅	TEF
Dioxinas				
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	0,0003	
Furanos				
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003	

3. Fator de Equivalência de Toxicidade

Dioxinas são encontradas em matrizes ambientais em variadas misturas de diferentes congêneros. Sendo assim, para que se possa estipular um parâmetro que permita a comparação da toxicidade de amostras de distintas misturas de congêneros, em diferentes concentrações, a abordagem que utiliza um Fator de Equivalência de Toxicidade (TEF, *Toxic Equivalency Factor*) é comumente escolhida. Os TEF foram desenvolvidos utilizando dados de experimentos realizados *in vivo* e *in vitro*. O fator de equivalência de toxicidade estabelece uma relação de toxicidade entre o congênero de interesse e a 2,3,7,8 – tetracloro dibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD), considerada o congênero mais tóxico.

O cálculo do Equivalente de Toxicidade (TEQ, *Toxic Equivalent*) é a abordagem utilizada para normalizar a concentração de dioxinas em relação à 2,3,7,8-TCDD. O TEQ pode ser calculado a partir das concentrações dos congêneros presentes e seus respectivos TEF¹⁶⁻¹⁸.

$$TEQ = \sum_{i=1}^n (C_i \cdot TEF_i)$$

Onde n é o número de congêneros (com TEF disponível), C_i é a concentração do congênero i e TEF_i é o fator de equivalência de toxicidade do congênero i .

Em 1984 foi proposta a utilização de um sistema de equivalentes de toxicidade para dioxinas e furanos pelo Ministério do Meio Ambiente de Ontario (OME, *Ontario Ministry of Environment*). A Organização do Tratado do Atlântico Norte (NATO, *North Atlantic Treaty Organization*) através do Comitê sobre Desafios da Sociedade Moderna (CCMS, *Committee on the Challenges of Modern Society*), concluiu que os fatores de equivalência seriam a melhor abordagem disponível e propôs uma sistemática internacional de TEF, conhecido por I-TEF/I-TEQ. Então, visando uma abordagem harmonizada para o mundo inteiro, no final dos anos 90, a Organização Mundial da Saúde (WHO, *World Health Organization*), através do Centro Europeu de Saúde e Meio Ambiente (ECEH, *European Centre for Environment and Health*), decidiu por realizar a revisão dos TEF, implementando o chamado WHO₉₈TEF/TEQ. Além da revisão dos TEF para seres humanos e animais mamíferos, foram

desenvolvidos TEF específicos para pássaros e peixes, mas não abordaremos este aspecto neste trabalho, já que o mesmo se restringe a amostras ambientais provenientes de fábricas de C&P. Para anfíbios, répteis e invertebrados não foram obtidos valores de TEF devido à pequena quantidade/ausência de estudos mostrando a toxicidade das dioxinas e furanos em relação a estes animais^{15,16,18}.

As alterações nos valores de fator de equivalência de toxicidade de cada congênero, ao longo dos anos, se dão devido a novos dados de experimentos *in vivo* ou *in vitro* e de revisões feitas sobre os dados antigos. Van den Berg mostra que alguns congêneros, tal como a 1,2,3,7,8 - pentacloro dibenzo-*p*-dioxina, sofreram aumento no TEF na revisão de 1998 enquanto que outros, tal como a octacloro dibenzo-*p*-dioxina, sofreram redução no valor de seu TEF. Ainda, alguns congêneros não foram alterados devido à ratificação dos fatores de equivalência de toxicidade por novos estudos ou pela ausência desses. A Tabela 1 evidencia o histórico de mudanças nos TEF ao longo dos anos¹⁶.

Anos depois, em junho de 2005, o Programa Internacional de Segurança Química (IPCS, *International Programme on Chemical Safety*) da Organização Mundial da Saúde (WHO) realizou outra revisão dos TEF, levando à atualização de alguns valores dos TEF para seres humanos e mamíferos e a sugestão de estudos sobre outros compostos que possam ter efeito similar ao das dioxinas e furanos, tais como naftalenos polihalogenados e dioxinas e furanos bromados. Estes outros compostos não necessariamente são relevantes para a indústria de C&P, mas maiores estudos devem ser feitos com o enfoque de verificar a existência ou não dos mesmos em amostras provenientes da C&P. Esta última revisão dos TEF é a mais recente encontrada e é conhecida pelo acrônimo WHO₀₅ TEF/TEQ^{15,16,18}.

Em 2005, a escala tradicional do sistema numérico dos TEF (0,01; 0,05; 0,1; etc) foi alterada, tendo-se adotado incrementos de meia ordem de magnitude em escala logarítmica, isto é, 0,03, 0,1, 0,3. Esse novo sistema se mostra mais conservador quanto à toxicidade dos congêneros e leva a uma margem de erro que garante maior segurança¹⁶.

4. Celulose e Papel

4.1. O Processo Kraft

O processo Kraft, também chamado de processo sulfato, inicia com a preparação da madeira, sendo normalmente utilizadas as madeiras de eucalipto ou pinus no Brasil. O eucalipto pertence ao grupo das folhosas (fibras curtas, *hardwood*) e o pinus ao grupo das coníferas (fibras longas, *softwood*). As diferentes fibras podem ser utilizadas separadamente ou em misturas a fim de gerar papel com as características desejadas, de papel para escrita até guardanapos, de caixas corrugadas até sacos de papel. A madeira, após a árvore ter sido cortada, é descascada e fragmentada para formação dos chamados cavacos de madeira (Figura 2). Esta etapa é importante para a produção de cavacos de tamanhos semelhantes, facilitando a ação dos agentes químicos sobre a madeira, gerando uma polpa de melhor qualidade

8,19–23.



Figura 2. Cavacos de madeira. Imagem retirada do site www.eucalyptus.com.br

A etapa seguinte é a chamada digestão da madeira. Neste momento, a madeira é cozida com o licor branco, uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na₂S), a temperaturas em torno de 150 °C. O objetivo desta etapa é remover ao máximo a lignina e parte da hemicelulose presente na madeira, liberando as fibras celulósicas para o posterior uso. Além da celulose, que segue pelo processo produtivo, nesta etapa é gerado o licor negro, que é direcionado para a recuperação dos reagentes utilizados (NaOH e Na₂S). Ao final desta etapa, ocorre a separação do licor negro fraco pela lavagem da polpa. Também se procede à retirada de nós de madeira, feixes de fibras que não foram cozidos (*bundles*) e pedaços de madeira não completamente individualizados na forma de fibras durante a polpação (palitos ou *shives*), através do uso de peneiras de vários tipos - processo chamado de depuração. Após a depuração, a deslignificação é um processo bastante empregado no Brasil e também no exterior, a qual emprega oxigênio, podendo ser contínua ou em um ou dois estágios, com ou sem lavagem entre os estágios, e em condições alcalinas. É um processo extremamente importante, pois dá continuidade à retirada de lignina que se iniciou na digestão, sem empregar compostos clorados. Ele reduz significativamente a demanda química de oxigênio (DQO), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a cor do efluente, bem como a geração posterior de compostos organoclorados, nos estágios de branqueamento ^{8,19-21,24}.

A próxima etapa é o branqueamento das fibras celulósicas, no qual se remove ainda mais da lignina e das impurezas remanescentes, fazendo com que a pasta celulósica fique branca. Para isso são utilizados diversos agentes oxidantes no processo.

Após, ocorre a formação da folhas de celulose na mesa plana e, na sequência, as folhas de celulose são prensadas e secas na máquina de secagem, passando pelo setor de corte e empacotamento para serem vendidas como celulose braqueada para produção de papel ¹⁹⁻²¹.

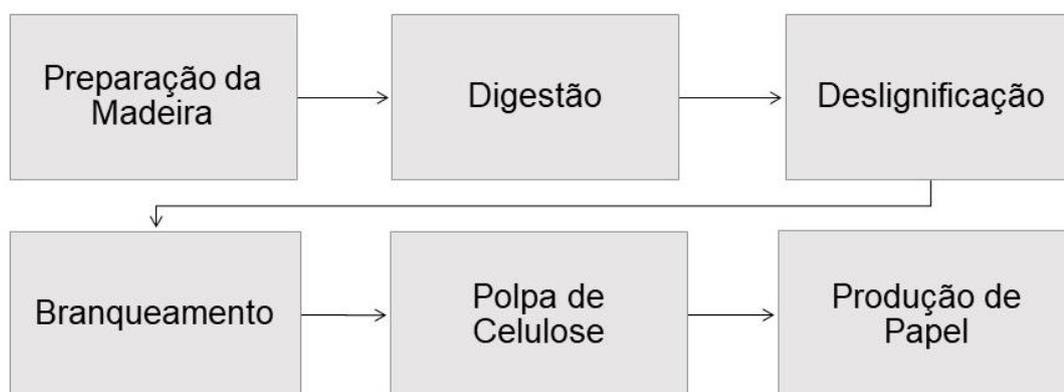


Figura 3. Fluxograma simplificado de produção de C&P.

4.2. O Branqueamento

A polpa celulósica produzida pelo processo Kraft naturalmente apresenta uma cor escura, característica de madeira, e não é adequada para uso em aplicações que requerem papel branco, tal como impressão, sendo necessária uma etapa de branqueamento da polpa: em inglês é o processo conhecido por *bleaching* ²⁵.

O branqueamento, além de deixar o papel branco, ajuda a reduzir os aglomerados de fibras que possam ter se formado, bem como previne que o papel amarele com o tempo já que há eliminação da lignina residual durante a etapa de branqueamento. Resinas e outros compostos acabam também sendo removidos da polpa, melhorando a absorvência do papel, uma propriedade importante em papéis “*tissue*”, isto é, papel higiênico, guardanapos e similares ²⁵.

Em 1774, Carl W. Scheele, um químico farmacêutico sueco, descobriu o cloro molecular, tendo-o chamado de ácido muriático oxigenado. As propriedades branqueadoras do cloro molecular foram observadas quando flores coloridas e partes verdes de plantas foram colocadas em contato com a substância e perderam suas colorações. Scheele, contudo, não pensou em aplicações comerciais para sua descoberta, cabendo a Claude Berthollet o uso comercial do cloro molecular, em solução inicialmente neutra e posteriormente alcalina. Entretanto, tais soluções são bastante instáveis e facilmente liberam

cloro em sua forma gasosa, dificultando o manuseio, armazenamento e transporte, além de promoverem a corrosão ²⁶. Outro avanço para o processo de branqueamento veio em 1799 com Charles Tennant e a produção do hipoclorito de cálcio através da mistura do cloro com hidróxido de cálcio, resolvendo as dificuldades trazidas pelo uso de cloro molecular. O hipoclorito foi então empregado como agente branqueador até o início dos anos 1900 em indústrias de celulose ²⁶. Com o surgimento dos equipamentos de aço inoxidável na década de 1920, o cloro molecular voltou a ser empregado nos processos de branqueamento da indústria de C&P mas já com esforços para que fosse substituído pois se sabia que o uso do cloro prejudica a qualidade da celulose e do produto final ²⁶.

Mais de um século antes da reintrodução do cloro molecular no processo de branqueamento, uma alternativa já havia sido sintetizada, o dióxido de cloro. Humphrey Davy reportou em 1811 que o composto degradava a cor de vegetais secos, mas dava um toque avermelhado inicialmente. Contudo, o dióxido de cloro só foi investigado mais profundamente quanto a suas capacidades de branqueamento na década de 1920 e provou ser uma alternativa boa por ser capaz de promover a deslignificação sem prejudicar a qualidade da celulose e do produto final ²⁶.

Com a ascensão da preocupação ambiental nas décadas de 70 e 80 do século XX, a criação de legislações com o objetivo de proteger o meio ambiente e as evidências da geração de compostos tóxicos, especialmente organoclorados como dioxinas, furanos e outros, surgiu a necessidade de se estudar e viabilizar métodos alternativos ao emprego do cloro molecular. Dois grupos de métodos emergiram nessa época, o “livre de cloro elementar” (ECF) e o “totalmente livre de cloro” (TCF), os quais já foram mencionados no item anterior ^{27,28}. O processo ECF tem sido utilizado desde a década de 80 sem que alterações significativas tenham sido feitas no mesmo. Uma modificação que surgiu no final dos anos 90, conhecido como *ECF-light*, utiliza um estágio primário de branqueamento empregando ozônio (O₃), o qual reduz o fluxo de efluentes em 30%, a formação de dioxinas e furanose diminui os valores concernentes aos parâmetros (DQO, AOX, etc). Além disso, o O₃ melhora a qualidade da celulose final e reduz o custo total dos insumos químicos empregados ^{27,29-31}.

Os métodos TCF que não empregam compostos clorados, foram introduzidos a partir de 1990 devido à demandas mercadológicas criadas como consequência de uma campanha organizada na Alemanha pela organização de proteção ambiental *Greenpeace*. Tal campanha envolveu a disseminação da ideia de que papéis produzidos com branqueamento à base de cloro são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. O branqueamento TCF reduz à quase zero a quantidade de dioxinas, furanos e outros organoclorados nos resíduos. Os insumos químicos utilizados neste tipo de branqueamento podem ser o peróxido de hidrogênio, o oxigênio e o ozônio. Contudo, o emprego do método TCF levanta outras preocupações no que tange os resíduos gerados. O uso de ozônio, peróxido de hidrogênio e oxigênio pode levar à formação de quantidades significativas de aldeídos alifáticos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de permitir a existência de peróxido residual e radicais livres nos efluentes. Dentro das técnicas chamadas TCF também existe a possibilidade de se empregar enzimas, processo chamado de biobranqueamento (*biobleaching*) e descrito mais à frente neste trabalho ^{25,26,29,32}.

A opção mais utilizada pelas indústrias brasileiras, assim como na América do Norte e do Sul e em outros países, é o branqueamento com dióxido de cloro (ClO_2). Esta opção é vantajosa quando comparada com o processo que emprega cloro elementar, pois o dióxido de cloro reage seletivamente com o anel fenólico aromático da lignina, diminuindo a formação de produtos secundários, tais como dioxinas e furanos. Na verdade, a formação de dioxinas e furanos, especialmente da 2,3,7,8 –TCDD/F, segue um padrão exponencial. Isto é, uma redução de 0,25% de Cl_2 para 0,15% de Cl_2 faz com que haja a redução de mais de 50 ng/kg para próximo de 1 ng/kgna polpa celulósica. A formação de dioxinas e furanos aumentam drasticamente com o aumento da concentração de cloro molecular. Contudo, mesmo com a adoção de ECF, ainda se observa uma concentração remanescente de cloro elementar na mistura reacional final, uma vez que o processo de produção do dióxido de cloro consiste na redução do clorato de sódio (NaClO_3), que pode ser realizada com diferentes agentes redutores (MeOH , H_2O_2 , HCl , SO_2). A preparação do ClO_2 com o uso de peróxido de hidrogênio ou metanol são os métodos que geram menor concentração de cloro elementar no produto final, mas o uso de metanol requer atenção extra devido a sua toxicidade, assim como o uso de SO_2 . Já o

uso de HCl leva à formação de quantidades significativas de cloro molecular uma vez que a água utilizada para solubilizar o dióxido de cloro fica saturada com Cl_2 . Abaixo temos uma equação geral para a produção de dióxido do cloro ^{7,8,33,34}.

clorato de sódio + agente redutor + ácido → dióxido de cloro + subprodutos

4.3. O Processo de Recuperação Química

O processo Kraft, utilizado para produção de C&P, possui uma forte vantagem econômica, o processo de recuperação química (Figura 4). Este processo é utilizado para recuperar os reagentes químicos utilizados e aproveitar a energia química dos resíduos gerados ^{19,35}. Durante o processo, cerca de metade dos constituintes da madeira são dissolvidos formando, junto com os reagentes empregados na digestão, chamados de licor branco, o licor negro fraco. Este licor é então separado da polpa e enviado para o sistema de recuperação, onde os reagentes químicos serão recuperados para reuso e o material orgânico presente será utilizado na produção de energia através da geração de vapor ^{19,35}.

A recuperação dos reagentes químicos contidos no licor negro fraco começa com a evaporação da água, a fim de aumentar a concentração de sólidos acima de 65%, formando o licor negro concentrado. Este concentrado é então queimado na caldeira de recuperação sob atmosfera pobre em oxigênio, gerando uma mistura de sais inorgânicos fundidos, principalmente Na_2CO_3 e Na_2S , conhecida como *smelt* (fundido). O *smelt* é logo dissolvido em água para formar o licor verde ^{19,35}.

O licor verde segue então para uma etapa de purificação em que são retirados os dregs, mistura de impurezas insolúveis tais como partículas de lama, areia, carbono e outros compostos. Após isso, a etapa de regeneração do licor branco, chamada de caustificação, ocorre ao se adicionar cal ou cal virgem (CaO), ao licor verde purificado. Nesta etapa ocorre a conversão do Na_2CO_3 em NaOH e tipicamente se obtém conversões na faixa de 80%. Já o Na_2S , presente no licor verde, passa por esta etapa sem reagir. O subproduto

gerado na caustificação, a lama de cal, CaCO_3 , segue para o forno de cal, onde é aquecido e se decompõe para formar CaO para reuso no processo de caustificação. Caso haja grande quantidade de impurezas ou excesso de lama de cal no processo produtivo, esta é retirada e destinada para disposição final. O CaO que não reagiu na etapa de caustificação é retirado na forma sólida, os chamados grits ^{19,35}.

Antigamente, em alguns locais, a extração de cal virgem utilizava a queima de pneus como combustível, o que poderia implicar em contaminação da cal por PCDD/F gerados durante a combustão. Atualmente, os processos dos fornecedores de cal passam por auditorias ambientais, de forma que, idealmente, empregam apenas processos ambientalmente corretos ³⁶.

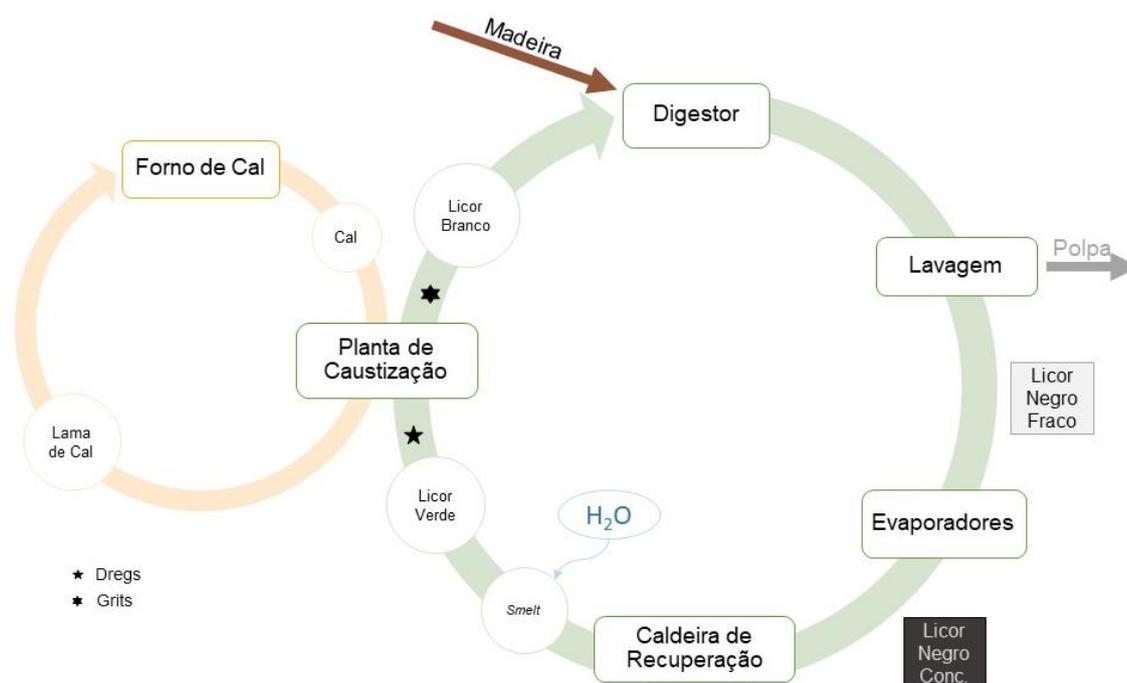


Figura 4. Processo de Recuperação Química do Processo Kraft. Adaptado de Tran et. al (2008)¹⁹.

4.4. Resíduos Sólidos na Indústria de C&P

Muitos avanços ocorreram no setor de C&P nas últimas décadas no que tange a minimizar a geração de resíduos e a recuperar reagentes, entretanto, ainda há a geração de resíduos sólidos, tais como restos de

madeira, dregs, grits, lama de cal, cinzas leves e pesadas e lodos de estação de tratamento de esgoto (ETE) e lodos de estação de tratamento de água (ETA) 37-39.

A disposição destes resíduos em aterros sanitários é uma opção que está ameaçada pelo aumento dos custos e das legislações restritivas visando a proteção do meio ambiente. Portanto, investigar novos usos e processos que possam transformar estes materiais para posterior aplicação é algo urgente no setor de C&P 40.

4.4.1. Dregs

Dregs são resíduos sólidos separados durante a etapa de clarificação do licor verde, ou seja, durante a etapa de remoção de impurezas (carbono, partículas de lama, hidróxidos e sulfetos de metais, além de outros elementos). São constituídos majoritariamente de carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S). Também apresentam pequenas quantidades de ferro (Fe), alumínio (Al), magnésio (Mg), manganês (Mn) e sulfetos (S^{2-}) 38,41-45.

Devido ao seu elevado pH, os dregs têm sua aplicação como corretivo de acidez de solo frequentemente citada. Seguindo esta linha, uma das propostas é sua utilização na neutralização da drenagem ácida de mineração de minerais sulfurosos (lixiviado), isto é, minerais contendo o ânion sulfeto (S^{2-}). O grande problema ambiental dessas minas é a oxidação dos sulfetos presentes nos rejeitos de mineração, que geram uma solução aquosa ácida. Outras limitações da aplicação dos dregs com esta finalidade são a dissolução dos compostos CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 pela chuva. Também é crítica a questão do volume produzido, uma vez que a produção de resíduos de mineração supera facilmente a produção de dregs. A logística se apresenta como outra dificuldade a ser administrada, já que as fábricas de C&P e as áreas de mineração não se localizam necessariamente perto umas das outras, acrescentando um elevado custo de transporte 46,47.

Outra possibilidade é seu uso como fertilizante, diretamente em solos agricultáveis, tendo em vista a presença de nutrientes importantes, tais como cálcio, sódio, ferro e magnésio, além do pH propício para correção da acidez

do solo, como já mencionado. Entretanto, a presença de metais pesados, assim como dioxinas, furanos e outros organoclorados deve ser uma preocupação quando o dregs é aplicado em solos, a fim de evitar a bioacumulação nas plantas, levando a exposição de seres humanos à esses contaminantes após o consumo de alimentos ^{42,48}.

4.4.2. Grits

Grits são resíduos sólidos inorgânicos gerados durante o processo de recuperação química do licor verde, isto é, na conversão do óxido de cálcio (CaO) em hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂. Com uma aparência arenosa e acinzentada, os grits são compostos majoritariamente de carbonato de cálcio (CaCO₃) com pequenas quantidades de CaO, Ca(OH)₂ e NaCO₃. Na ordem de parte-por-milhão (mg/kg) podemos encontrar ainda íons metálicos presentes, tais como bário (Ba), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn) ^{43,44}.

Devido ao elevado pH e sua riqueza mineral, os grits têm sido usados na agricultura como fertilizantes e corretivos de solo, à semelhança do que é feito com o dregs. Entre os metais presentes e de importância para as plantas podemos destacar o sódio (Na), o potássio (K), o magnésio (Mg) e o cálcio (Ca). Entretanto, metais pesados, tais como Cr, Cu e Zn, também estão presentes nos grits, muitas vezes tornando seu uso inadequado para a agricultura ^{43,44}.

Alternativas de aplicação para os grits incluem a substituição da areia por grits na produção de argamassa, o uso como matéria prima na fabricação dos clínquers para cimento Portland e como integrante de misturas de concreto. O clínquer é o principal componente de cimentos Portland, sendo a fonte de silicato tricálcico (CaO)₃SiO₂ e silicato dicálcico (CaO)₂SiO₂. Estes compostos trazem acentuada característica de ligante e estão diretamente relacionados com a resistência mecânica do material após a hidratação. O uso do grits para estes fins reduz a utilização de matérias-primas “virgens” e é uma alternativa de baixo custo, o que faz destas aplicações alternativas interessantes para a indústria e para a sociedade em geral. Contudo, o emprego do grits em proporções acima de 20% não é recomendado devido à alta absorção de água e à perda de força estrutural do material resultante. Além disso, o uso de grits,

que podem conter substâncias tóxicas, tais como dioxinas, furanos e metais pesados, deve ser feito após análise do resíduo para assegurar que não haverá exposição do meio ambiente ou de seres humanos a tais compostos ^{43,44}.

4.4.3. Lama de Cal

A lama de cal é um rejeito sólido da recuperação química do licor negro, após a dissolução do *smelt*, conforme explicitado anteriormente. Após a caustificação do licor verde, o resíduo remanescente, rico em CaCO_3 , é a lama de cal. Esta pode ser reciclada através da decomposição do CaCO_3 em CaO , sendo este último aplicado novamente no processo de caustificação, completando um ciclo de recuperação. Além do carbonato de cálcio, ainda existem pequenas quantidades de carbonato de magnésio, enxofre, boro, cobre e zinco na lama de cal ^{19,49}.

A lama de cal, por ser feita do mesmo material principal do calcário, o CaCO_3 , é utilizada amplamente na agricultura. O benefício da aplicação da lama de cal vem do aumento do pH e da presença de outros nutrientes importantes para o desenvolvimento das plantas. A aplicação da lama de cal é uma opção de baixo custo para o fazendeiro e benéfica para o solo ⁴⁹.

Outra aplicação é como aditivo para produção de tijolos ou como mistura em argamassa. No primeiro caso, a lama de cal pode ser utilizada junto com a argila, gerando tijolos com propriedades físicas similares dos tijolos produzidos sem lama de cal. Já na adição à argamassa, a lama de cal diminui a fluidez a mistura, aumentando a coesão desta. Em ambos os casos há a vantagem de evitar a destinação deste resíduo para aterros, diminuindo o consumo de recursos naturais, e promovendo a sua reutilização. Contudo, a temperatura de sinterização deve ficar abaixo da temperatura de decomposição do carbonato de cálcio a fim de evitar a perda de resistência estrutural devido à formação de bolhas de CO_2 , provenientes do carbonato ^{50,51}.

4.4.4. Cinzas leves e pesadas de caldeiras de força e de recuperação

As cinzas geradas na indústria de C&P podem ser classificadas em dois grupos: as cinzas leves e as cinzas pesadas. Ambas as cinzas são geradas durante o processo de geração de energia na caldeira de força, que utiliza biomassa ou gás natural, e na caldeira de recuperação química do processo Kraft. As cinzas pesadas são constituídas de uma mistura de material resultante de queima incompleta da caldeira com a areia do leito fluidizado. Já as cinzas leves são coletadas no topo da caldeira usualmente através do uso de ciclones ou precipitadores eletrostáticos ^{40,52,53}.

O processo de formação das cinzas, isto é, a combustão, favorece a presença de contaminantes nas cinzas. A combustão incompleta pode levar à formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH, *polycyclic aromatic hydrocarbons*), assim como fenóis. Além disso, dioxinas e furanos também são passíveis de formação, caso cloro esteja presente no material a ser queimado. Nas cinzas também se encontra metais pesados, tóxicos para seres humanos, animais e plantas, tais como Cr, Cu, Pb, Zn e Ni. Sendo assim, a presença de contaminantes nas cinzas leves e pesadas é um problema para a disposição adequada destas ^{40,52,53}.

Uma das alternativas que está sendo investigada para uso das cinzas leves é seu emprego como co-matéria prima na produção de argamassa. A utilização das cinzas para este fim leva a propriedades físicas melhoradas em relação à argamassa sem cinzas. Além disso, o uso das cinzas reduz a utilização de matéria prima “virgem”, reduzindo a exploração de recursos naturais. Contudo, a substituição do cimento por cinzas não deve exceder 10% pois em proporções maiores ocorre perda da performance mecânica e estrutural da argamassa ^{40,52,53}.

O emprego das cinzas, especialmente as leves, como material adsorvente também é reportada na literatura. Em condições alcalinas, os óxidos de metais presentes nas cinzas se convertem em hidróxidos, permitindo a absorção de poluentes orgânicos suspensos e dissolvidos. Laohaprapanon et al. reportaram que o uso de cinzas como adsorvente/filtro propiciou a redução também da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda

biológica de oxigênio (DBO) de efluente ETE municipal em cerca de 37% e 24%, respectivamente. Conforme publicado por Sahoo et. al., as cinzas podem ser também utilizadas para tratamento de drenagem ácida de mineração, adsorvendo metais de forma eficiente e permitindo a regeneração das cinzas em meio ácido, propiciando o reuso das cinzas e aproveitamento dos metais. Contudo, o emprego das cinzas na forma de pó apresenta risco para os(as) operadores(as) durante o manuseio, devido ao pequeno tamanho de partículas. Além disso, a lixiviação dos metais pesados contidos nas cinzas, que foi comentada anteriormente, precisa ser levada em consideração antes de se decidir pelo uso das cinzas para este fim ^{40,54,55}.

4.4.5. Lodos de Estação de Tratamento de Efluentes

A indústria de C&P gera lodos com diversas características devido aos tratamentos primários, secundários e, eventualmente, terciários. Mesmo aquelas indústrias que empregam processos produtivos similares apresentam lodos de composições e características diferentes. De forma geral, podemos destacar na composição dos lodos a grande quantidade de matéria orgânica presente, o pH alcalino, a presença de nitrogênio e fósforo e a baixa concentração de metais pesados ⁵⁶⁻⁵⁸.

Aplicações para os lodos têm sido buscadas como alternativa à disposição em aterros. Uma possível aplicação dos lodos da indústria de C&P seria a utilização como aditivo para solo devido à riqueza de nutrientes e características benéficas para o solo e para as plantas. Contudo, a aplicação do lodo diretamente ao solo pode ser um pouco complicada, devido à grande carga de compostos orgânicos e inorgânicos (desde compostos aromáticos, dioxinas e furanos a metais e sais inorgânicos) e ao odor gerado pelo lodo. Sendo assim, a compostagem é uma solução para estas questões, pois diminui o volume de biomassa e os odores gerados por ela. Outro fator complicador é a necessidade de grandes áreas para a realização da compostagem, o que pode implicar em custos, caso o valor da terra próxima à fábrica seja alto. Existe ainda a possibilidade de transportar o resíduo para terras mais distantes, onde o custo do uso da terra para compostagem seja mais baixo. Contudo, o valor

do transporte do lodo precisa ser levado em consideração para que se verifique se esta logística fica dentro de um planejamento financeiro apropriado ^{40,59,60}.

Uma segunda alternativa é a utilização do lodo, especialmente o primário por conter maior quantidade de fibras celulósicas, para a produção de produtos cuja qualidade é inferior, como por exemplo, papelão. Contudo, algumas características, tais como densidade e resistência do papelão ou outro produto assemelhado, podem ser afetadas dependendo da composição do lodo. Também podem haver futuras dificuldades na reciclagem do produto. Por exemplo, o uso de lodo pode levar ao aumento da densidade do produto final devido à presença de cinzas ⁵⁹.

4.5. Classificação de Resíduos da Indústria de C&P

4.5.1. Brasil

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através das Normas Brasileiras (NBR), estabelece padrões operacionais e de qualidade para procedimentos. A norma ABNT NBR 10004 discorre sobre resíduos sólidos, dando definições e classificando os mesmos ⁶¹.

Segundo a NBR 10004, resíduos sólidos são:

“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível” ⁶¹.

A classificação dos resíduos dentro da NBR 10004 se dá em duas classes: resíduos perigosos na Classe I, e resíduos não perigosos na Classe

II. Além disso, na Classe II há a separação em não inertes (Classe IIA) e inertes (Classe IIB) ⁶¹.

Os resíduos Classe I, considerados perigosos, são aqueles que podem apresentar risco à saúde pública ou ao meio ambiente devido a suas propriedades, tais como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade ⁶¹.

Os resíduos Classe IIB, considerados não perigosos e inertes, são aqueles nos quais seus componentes não se solubilizam em contato dinâmico ou estático com água, mantendo a concentração de contaminantes dentro dos limites de potabilidade ⁶¹.

Os resíduos Classe IIA, não perigosos e não inertes, são aqueles que não se encaixam nas Classe I e IIB, e podem ter propriedades tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água ⁶¹.

Os resíduos sólidos dregs, grits e lama de cal são classificados como Classe IIA devido à presença de sódio, cloro e sulfato em limites acima do aceitável no lixiviado/solubilizado. Já as cinzas são classificadas como Classe IIB pois nenhum limite é ultrapassado no teste de solubilização ⁶².

4.5.2. União Européia

O Código Europeu de Resíduos (EWC, do inglês *European Waste Code*) estabelece um código de seis dígitos utilizado para diferenciar os resíduos quanto ao que são e quanto a sua origem. Para identificar o resíduo dentro do EWC deve-se inicialmente identificar, de forma genérica, a fonte geradora do resíduo pelos dois primeiros dígitos, identificadores do chamado “capítulo”. Após, procede-se à identificação do subgrupo ao qual o resíduo pertence, isto é, qual tipo de indústria específica origina o resíduo, identificada pelos dois dígitos intermediários. Finalmente, a diferenciação entre os diversos resíduos que possam existir é feita através dos quatro últimos dígitos. Para resíduos das indústrias que utilizam madeira, papel e papelão o código inicial é 03. Para a indústria de C&P é utilizado este código geral acrescido do específico da indústria, que é 03 também. E, para diferenciar os diversos resíduos desta indústria, 8 opções de resíduos identificados são dados (conforme Tabela 2). Além destes, existe também o código para resíduo não

especificado na lista (03 99). Sendo assim, poderíamos classificar o resíduo lama de cal da indústria de C&P dentro do código 03 03 09 ⁶³.

Tabela 2. Classificação de Resíduos da Indústria de C&P conforme a Diretiva 2014/955/EU ⁶³.

Código	Tipo de resíduos
03 03	Resíduos da produção e processamento de polpa, papel e papelão (<i>cardboard</i>)
03 03 01	Resíduos de cascas e madeira
03 03 02	Lodo de licor verde (do processo de recuperação do licor de cozimento)
03 03 05	Lodos de destintagem de reciclagem de papel
03 03 07	Rejeitos separados mecanicamente do polpeamento resíduos de papel e papelão
03 03 08	Resíduos da seleção/classificação de papel e papelão destinados à reciclagem
03 03 09	Resíduos de lama de cal
03 03 10	Rejeitos de fibras, lamas de fibras, cargas (<i>filler</i>) e revestimentos provenientes da separação mecânica
03 03 11	Lodos de tratamentos de efluente on site, que não aqueles mencionados na classificação 03 03 10
03 03 12	Resíduos não especificados até este item

5. Descrição Metodológica

Todos os dados obtidos das empresas de C&P foram obtidos através do preenchimento das fichas que constam dos Anexos A e B. Os colegas encarregados de prover estas informações foram lideranças da área ambiental de cada empresa e/ou membros de suas equipes. O envio das fichas a serem preenchidas, bem como a devolução das mesmas com as informações, foi feito por correio eletrônico. Além disso, por três vezes, foram feitas reuniões por telefone ou por WhatsApp com os responsáveis da área ambiental em cada empresa para que pudéssemos tirar dúvidas sobre as informações enviadas.

O processo empregado neste trabalho para pesquisa do referencial teórico consistiu na busca de palavras chave no Google Acadêmico e no

Google. As principais palavras chave utilizadas foram: dioxinas, furanos, PCDD/F, solo, sedimento, resíduos sólidos, resíduos, celulose e papel, indústria de papel, indústria de celulose, contaminação. A pesquisa empregou também o nome de países de interesse: Canadá, Estados Unidos, Alemanha, Suécia, Reino Unido, China, Japão, Nova Zelândia e Austrália. Estas palavras chave foram utilizadas tanto em português, como em inglês, para que se pudesse ter acesso a documentos brasileiros, bem como de outros países. A partir das fontes de literatura encontradas neste primeiro passo, a busca prosseguiu através de artigos científicos listados em cada uma delas. Desta forma, a investigação foi sendo ampliada até que se tivesse o cabedal de artigos que consta listado no item Referências Bibliográficas.

As diretrizes e legislações de cada país ou foram encontradas referenciadas nos artigos selecionados ou através de pesquisa nos sites das agências de proteção ambiental dos países de interesse. Legislações brasileiras foram buscadas nos órgãos ambientais dos estados de São Paulo e do Rio Grande do Sul, uma vez que são os estados em que as unidades fabris se encontram. Na esfera federal foi realizada a busca junto ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

Além disso, nos sites das agência de proteção ambiental de alguns países foram encontrados também endereços eletrônicos de profissionais pertencentes ao corpo de colaboradores. Estes endereços eletrônicos foram empregados para que se fizesse contato com estes profissionais desta área, através de mensagens de correio eletrônico. Não obtivemos resposta de todos os profissionais contatados mas aqueles que responderam e forneceram informação relevante estão nos Anexos C a I. Os sites específicos que foram buscados seguem abaixo:

- Alemanha: <https://www.umweltbundesamt.de/en>
- Áustria: <https://www.umweltbundesamt.at/en/>
- Australia: <https://www.environment.gov.au> e <https://www.biosolids.com.au>
- Canadá: <https://www.ccme.ca>

- Dinamarca: <https://eng.mst.dk>
- Estados Unidos: <https://www.epa.gov>
- Finlândia: <https://www.environment.fi/en-US>
- Japão: <https://www.env.go.jp/en/>
- Suécia: <http://www.swedishepa.se>

6. Legislações

A gestão de resíduos desempenha um importante papel nos modernos sistemas de gerenciamento industrial, que levam em consideração o conceito de sustentabilidade. As práticas sustentáveis, não apenas são requisitos para a atenuação do impacto ambiental, mas se enquadram também no escopo das preocupações econômicas e sociais da sociedade.

De acordo com a Comissão Européia (EC, *European Commission*) e também com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*), os rejeitos (*residues*) são classificados como resíduos (*wastes*) e subprodutos (*by-products*). Na Lei de Recuperação e Conservação de Recursos (RCRA, *Resource Conservation and Recovery Act*), em seu artigo 261.2, a USEPA define resíduos sólidos como qualquer lixo (refugo, resto) lodo de ETE ou de Estação de Tratamento de Água (ETA) ou qualquer outro material descartado (sólido, semi-sólido, líquido, ou contido em material gasoso) que resulte de atividades industriais, comerciais, de mineração, ou agrícolas ou da comunidade. Já o artigo §261.1(c) da RCRA define subproduto como um material que não se inclui entre os produtos primários do processo de produção e que não é única e separadamente produzido por um processo ⁶⁴.

A Diretiva da Comissão Européia (EC) 2008/98/CE define, no artigo 5, um subproduto como qualquer substância ou objeto resultado de um processo produtivo mas que não seja o produto primário do processo e cujo uso subsequente seja assegurado, sem qualquer processamento, além da prática industrial comum. A Diretiva da EC cita as ações legais apropriadas que asseguram que a categoria do resíduo pode ser alterada, de forma que este

possa ser considerado um subproduto pelas agências de proteção ambiental⁶⁵.

Sob o ponto de vista da sustentabilidade dos processos, a reciclagem e a possibilidade de transformação de rejeitos em subprodutos, através de processos diversos, de forma a gerar quantidades mínimas de rejeitos, tornam-se alternativas de extrema importância. A indústria de C&P tem feito esforços na direção de uma gestão ambientalmente correta há muito tempo, entretanto, tendo em vista as questões de toxicidade, bioacumulação e resistência à degradação associadas às PCDD/F, órgãos ambientais de diversos países têm estabelecido limites de concentração desses compostos em matrizes ambientais, tais como solos e sedimentos e também para resíduos industriais. Além disso, a transformação de rejeitos sólidos de C&P em subprodutos, como por exemplo, biossólidos, é uma prática bastante disseminada em todo o mundo. Portanto, nesta seção, iremos tratar das legislações relacionadas a estas matrizes encontradas no Brasil e em outros países, dando ênfase especial aos biossólidos, já que as empresas de C&P enfrentam um grande desafio no sentido de dar uma destinação apropriada aos seus resíduos sólidos, que possam ou não conter dioxinas e furanos e/ou seus precursores em diferentes concentrações^{4,42,66}.

A Convenção de Estocolmo exige que os resíduos que contêm POP sejam tratados, isto é, qualquer material, cuja concentração de POP esteja acima dos níveis determinados para contaminantes vestigiais ou contaminantes traço não intencionais (UTC, *Unintentional Trace Contaminants*) e abaixo do valor limite do Anexo IV da Regulação Européia 1021/2019 dos POP, de acordo com o artigo 7, pode ser tratado por outros métodos que não aqueles empregados para destruição ou transformação irreversível. A Regulação 1021/2019 do Parlamento Europeu, de 20 de julho de 2019, traz orientações sobre a destinação de resíduos. No artigo 7 deste documento fica estabelecido que quaisquer resíduos contaminados com mais de 15.000 ng TEQ/kg (ou 15 µg TEQ/kg) de dioxinas e furanos devam ser recuperados ou destruídos, a fim de garantir que os contaminantes sejam destruídos ou irreversivelmente modificados. Além disso, a mistura de um resíduo que ultrapassa o limite de 15.000 ng TEQ/kg com outro resíduo, cujo teor de PCDD/F está abaixo deste limite, para fins de diluição, é terminantemente

proibida. Também é importante mencionar que o fato de o resíduo possuir níveis de PCDD/F (ou outros poluentes) inferiores aos estabelecidos no Anexo IV não significa que o material possa ser classificado como de menor nível de risco^{10,67,68}.

No Brasil, de acordo com a Lei Federal 12.305, de 02 de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, todos os resíduos deveriam ser coletados, transportados a um tratamento adequado e, posteriormente, dispostos em áreas ambientalmente apropriadas. No estado de Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) publicou no Diário do Executivo de 30/05/2015 a Deliberação Normativa Nº 223/2018 que trata sobre limitações para resíduos e rejeitos perigosos produzidos fora do estado de Minas Gerais. Resíduos e rejeitos produzidos fora do estado e contaminados com dioxinas e furanos acima de 15.000 ng TEQ/kg não podem ser armazenados, processados ou dispostos no estado de Minas Gerais⁶⁹.

De acordo com Timo Seppälä (Anexo G), Consultor Sênior do Instituto Ambiental Finlandês/Contaminantes (FEI, *Finnish Environment Institute / Contaminants*), não existem valores limites específicos para PCDD/F para todos ou para outros resíduos de C&P, mas estes resíduos estão sujeitos aos valores limites das regulações de POP para materiais em geral, conforme descrito no parágrafo anterior. Valores inferiores para PCDD/F podem ser emitidos por licenças ambientais no que tange à gestão de resíduos, mas isto não é algo decorrente de valores legalmente definidos. Segundo ele, a Rede para a Eliminação de Contaminantes Orgânicos Persistentes (*IPEN, International POP Elimination Network*) e outras Organizações Não Governamentais (ONG) advogam que este limite europeu de concentração de dioxinas e furanos é muito alto e que deve ser reduzido. Contudo, esta ainda é uma questão polêmica e não bem resolvida. O IPEN recomenda 100 ng I-TEQ/kg como limite de baixo conteúdo de POP (*Low POP content threshold*) para resíduos contaminados por PCDD/DF, sendo 5 ng I-TEQ/kg o nível *de minimis*. As concentrações de POP chamadas de *de minimis* são aquelas que estão abaixo de um dado limite em um material, de forma que este material não é mais considerado resíduo de POP⁷⁰.

De forma semelhante, o Documento de Trabalho da Equipe da Comissão do Plano de Implementação da Convenção de Estocolmo para

Poluentes Orgânicos Persistentes, considera o limite baixo de POP estabelecido pela regulação de PCDD/F para resíduos sólidos (cinzas leves) de 15.000 ng/kg como um valor alto e existe um debate considerável a respeito deste valor. Para cinzas leves, no Japão, o limite é de 3.000 ng/kg. Na Alemanha o valor para o mesmo tipo de resíduo de incineradores é 500 ng/kg, de acordo com os Documentos de Referência sobre as Melhores Tecnologias Disponíveis (BREF, *Best Available Techniques Reference Documents*). E, embora o documento se reporte a cinzas leves entre parênteses, a menção é de resíduos sólidos e não de emissões aéreas via chaminé de caldeira ou incinerador ⁶⁸.

Tendo em vista que um dos objetivos das fábricas de C&P é valorizar os resíduos sólidos gerados, a idéia é pensar na transformação dos mesmos para que se tornem subprodutos de processo, como por exemplo, biossólidos e possam ser empregados em diferentes aplicações que lhes confira maior valor agregado.

6.1. Biossólidos

De forma geral, biossólido pode ser definido como o resíduo sólido ou semi-sólido, isto é, o lodo, resultante de pelo menos duas etapas de tratamento de efluentes, sendo pelo menos uma das etapas de tratamento biológico. Contudo, a definição de biossólidos varia um pouco de país para país e, por vezes, entre províncias ou estados, dentro do mesmo país. Entretanto, todas elas têm aspectos em comum. De acordo com a USEPA, as definições de lodos de esgoto e biossólidos são por vezes utilizadas de forma equivalente, mas é importante notar que a própria USEPA diz que biossólido é o lodo de esgoto após ter sido devidamente tratado e processado, dando origem a um material rico em matéria orgânica que é chamado de biossólido ⁷¹.

O Canadá considera biossólido todo material sólido ou semi-sólido gerado em plantas de tratamento de efluentes após remoção do efluente líquido, independentemente do tipo de tratamento empregado. Contudo, não se deve enquadrar nesta classificação os resíduos gerados em unidades fabris, incluindo aqueles de produção de C&P. Na província da Nova Escócia a definição de biossólidos é bem similar às demais: são materiais orgânicos

estabilizados produzidos durante as etapas de tratamento secundário do lodo de esgoto, tendo assim um produto com reduzida presença de patógenos. Entretanto, não deixa claro se a abrangência é de lodos somente domésticos ou se inclui lodos industriais ^{72,73}.

O Decreto Legislativo nº 99 do Parlamento Italiano, de 1992 define biossólido como o resíduo resultante de processos de tratamento de efluentes domésticos e/ou industriais. Esta definição se encaixa adequadamente no que foi designado como subproduto, no item 5, pela União Européia. Na Alemanha, a Portaria Relativa à Utilização de Lodo de Esgoto, Mistura de Lodo de Esgoto e Composto de Lodo de Esgoto (*Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost – AbfKlärV*) de 1992 e atualizada em 2017 define lodo de esgoto de forma semelhante, como o resíduo gerado após o tratamento final empregado em uma estação de tratamento de esgoto. O termo biossólido não é utilizado na versão de 2017 da AbfKlärV ^{74,75}.

Em outros países, como por exemplo, a Nova Zelândia, o Ministério do Meio Ambiente define biossólidos como lodos de esgoto, misturados ou não com outros materiais, que foram tratados ao ponto de garantir a aplicação segura e benéfica para a terra. Eles podem ser utilizados como fertilizantes ou condicionadores de solo devido à presença de altos níveis de matéria orgânica e nutrientes, tais como nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio, entre outros. Importante notar que o termo “biossólidos” não inclui lodo de esgoto não tratado e nem lodo de processos industriais ⁷⁶. Na Austrália Ocidental, biossólidos são resíduos sólidos orgânicos estabilizados, provenientes de plantas de tratamento de águas (ETA). Esse material, os biossólidos, devem ser seguros e apresentarem benefícios para o solo. Além disso, lodos de origem industriais também não estão contemplados nesta norma. Contudo, no estado australiano de Vitória, mesmo apresentando definição similar de biossólidos, a orientação não especifica claramente se lodos industriais devem ou não seguir a norma ^{77,78}.

A regulação de biossólidos é de grande importância, pois o emprego destes resíduos como fertilizantes e/ou corretivos de solo é uma das principais alternativas de destinação final. Em 2004, de acordo com a Pesquisa Nacional sobre Regulação, Qualidade, Uso Final e Disposição de Biossólidos, publicada

pela Associação Nordestina de Biossólidos e Resíduos, dos Estados Unidos (NEBRA, *North East Biosolids and Residuals Association*), 49% dos biossólidos produzidos nos Estados Unidos foram utilizados para aplicação em solos agricultáveis. A literatura científica, bem como as regulações e diretivas ambientais de diversos países não apresentam muitas informações sobre lodos de ETE industriais, sendo a maior parte dos limites de concentrações de PCDD/F em biossólidos concernentes a lodos de esgoto municipal. Entretanto, tanto os lodos urbanos, como os industriais podem ser aplicados em solos agriculturáveis, florestais, entre outros, de forma que aplicar as orientações sobre limites de PCDD/F publicadas para lodo de esgoto municipal a lodos de ETE industriais é um procedimento que se ampara no bom senso. A Tabela 3 compila os diversos limites de concentração de PCDD/F em biossólidos e/ou lodos de esgotoreportados no texto, bem como informa o ano de atualização de cada valor. Os limites são reportados em ng TEQ/kg de matéria seca de lodo ou composto ou outro material ^{79,80}.

6.1.1. Brasil

O órgão brasileiro responsável na esfera federal por regulações e normatizações vinculadas ao agronegócio é o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). Dentro do MAPA, conforme o decreto 9667 de 2019, à Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA) compete planejar, normatizar, coordenar, supervisionar e fiscalizar as atividades relativas à defesa agropecuária, incluindo insumos agropecuários ⁸¹.

Diversas Instruções Normativas (IN) publicadas pela SDA estão disponíveis. A IN 27/2006, alterada pela IN 07/2016, estabelece limites de agentes fitotóxicos, patógenos, metais pesados, pragas e ervas daninhas em fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, mas nenhuma menção é feita quanto a limites para dioxinas e furanos ou outros contaminantes orgânicos halogenados ⁸².

Na lei nº 6.894, de 16 de Dezembro de 1980, estão estabelecidas as seguintes definições relevantes para este trabalho ⁸³:

- i. Fertilizante é a substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes vegetais ⁸³;

- ii. Corretivo é todo material apto a corrigir uma ou mais características desfavoráveis do solo ⁸³;
- iii. Inoculante é uma substância que contenha microrganismos benéficos para o desenvolvimento vegetal ⁸³;
- iv. Biofertilizante é o produto que contenha princípio ativo capaz de melhorar direta ou indiretamente o desenvolvimento das plantas ⁸³.

A IN 25/2009 traz definições, classificações e limites para contaminantes em fertilizantes. Dentre as classificações para fertilizantes podemos destacar a Classe “B”, aquela em que se enquadram os compostos produzidos com resíduos da indústria de C&P ⁸⁴.

“II – Classe “B”: fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, onde, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo, resultando em produto de utilização segura na agricultura” ⁸⁴.

Sendo fertilizante orgânico aquele constituído majoritariamente de matéria orgânica. Contudo, a IN 25/2009 também não se refere a dioxinas e furanos ou a quaisquer outros contaminantes orgânicos específicos ⁸⁴.

A IN 35/2009 apresenta normas para corretivos de pH, de sodicidade e condicionadores de solo destinados à agricultura. Entretanto, assim como as IN anteriores, nenhum limite relativo a dioxinas e furanos é especificado na legislação.

6.1.2. União Européia

A União Européia, no início dos anos 2000, propôs limitar a concentração de dioxinas e furanos em lodo de esgoto a 100 ng WHO₉₈ TEQ/kg mas a proposta acabou sendo posteriormente retirada. O documento da proposta não foi localizado online e, portanto, maiores informações não puderam ser trazidas para o presente texto ^{85,86}.

Na sequência, serão reportados valores limite para lodos de esgoto e/ou biossólidos na Lombardia (Itália), na Alemanha e na Áustria, os quais se encontram disponíveis na literatura.

6.1.3. Itália

Em 1992, pelo Decreto Legislativo nº 99 do Parlamento Italiano, foi estabelecida a necessidade das diferentes regiões italianas adotarem limites e condições para a aplicação de biossólidos, tendo em vista as características dos solos e seus usos. Neste documento, aparentemente não há distinção entre biossólidos e lodo, sendo ambos chamados de biossólidos ^{74,87}.

Até setembro de 2017, na região da Lombardia, a legislação D.G.R. X/2031/2014 estava em vigor e, dentre outras provisões dadas, o limite para concentração de dioxinas e furanos em biossólidos foi estabelecido em 50 ng WHO₀₅ TEQ/kg. Em 2017 foi publicada a D.G.R. X/7076/2017 que não alterou os valores limites para dioxinas e furanos mas introduziu limites para compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX, *Adsorbable Organic Halides*) e outros contaminantes não halogenados ^{87,88}.

Em 14 de maio de 2019 foi publicado o Decreto nº 6665, que trata sobre os valores limites de concentração também para dioxinas e furanos e, com o objetivo de minimizar a exposição à esses contaminantes através de alimentos, o valor limite foi reduzido para 25 ng WHO₀₅ TEQ/kg de lodo ⁸⁹.

6.1.4. Alemanha

A legislação alemã encontrada que trata sobre lodo de esgoto é a Portaria Relativa à Utilização de Lodo de Esgoto, Mistura de Lodo de Esgoto e Composto de Lodo de Esgoto (*Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost – AbfKlärV*) de 1992 e atualizada em 2017. Inicialmente, em 1992, a AbfKlärV estabelecia o limite de concentração de dioxinas e furanos em lodo de esgoto em 100 ng I-TEQ/kg para aplicação em solos agricultáveis. A partir da revisão realizada em 2017 os lodos de esgoto com objetivo de aplicação no solo devem ter seus limites de dioxinas e furanos dentro do estabelecido na coluna 4 da Tabela 1.4 do anexo 2 da Portaria sobre Fertilizantes (*Verordnung über das*

Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln – Düngemittelverordnung, DüMV)^{75,90}. Esta portaria é de dezembro de 2012 e traz na tabela indicada acima o valor de 30 ng WHO₀₅ TEQ/kg como limite de concentração para dioxinas e furanos em lodo de esgoto para aplicação em solos agricultáveis⁹¹.

6.1.5. Áustria

Quatro legislações austríacas foram encontradas, a LGBl. Nr 21/1993, a LGBl. 6120/2-0, 80/94, a BGBl II N° 1007/1994 e a Portaria de Fertilizantes (*Fertilizer Ordinance*). As duas primeiras legislações tratam sobre lodo de esgoto e sua aplicação, sendo a primeira concernente a Alta Áustria (*Upper Austria*) e a segunda a Baixa Áustria (*Lower Austria*). As duas últimas legislações tratam sobre aditivos de solo e podemos notar uma redução do limite máximo de dioxinas e furanos aceitos em aditivos de solo na Áustria. Os limites para lodo de esgoto em ambas as partes da Áustria em 1993/1994 foram estabelecidos em 100 ng I-TEQ/kg. Já para os aditivos de solo, em 1994 foi estabelecido o limite de 50 ng I TEQ/kg e, em 2004, esse limite foi reduzido para 20 ng I TEQ/kg. Contudo, conforme informado por e-mail pela Agência Ambiental Austríaca (Umweltbundesamt), atualmente são seguidos os limites estabelecidos para a União Européia. Contudo, não conseguimos identificar quais limites são estes^{10,92}.

6.1.6. Canadá

No Canadá, a legislação envolvendo biossólidos, sua produção e uso, é majoritariamente estabelecida nas esferas provinciais e territoriais. Os limites de concentração para dioxinas e furanos definidos em Quebec e em Nova Escócia são os mesmos quando falamos de biossólidos, 17 ng WHO₀₅TEQ/kg. Já na esfera federal, a Agência Canadense de Inspeção de Alimentos (CFIA, do inglês *Canadian Food Inspection Agency*) estabelece que o limite para aplicação de fertilizantes e suplementos em solos é de 5,355 mg WHO₀₅TEQ/ha em um período de 45 anos. No exemplo dado no site da CFIA, considerando a aplicação de 4400 kg/ha de produto seco ao ano, o limite de concentração seria

de 27 ng WHO₀₅TEQ/kg. Além disso, foi estabelecido que, a fim de proteger os trabalhadores, o limite de concentração máximo é de 100 ng WHO₀₅TEQ/kg de produto seco ^{72,73,93}.

6.1.7. Estados Unidos

Em 2003 a USEPA, que anteriormente estava estudando o limite de 300 ng TEQ/kg publicou a decisão de não regular dioxinas e furanos em lodo de esgoto aplicado a solos. Sendo assim, não há limites numéricos, monitoramento, padrões operacionais ou práticas definidas no Código de Regulações Federais (CFR, *Code of Federal Regulations*) tratando da disposição de lodo de esgoto contaminados com dioxinas. Tendo em vista que esta legislação não estabelece limites para a concentração de dioxinas e furanos, parte da legislação está transcrita abaixo no idioma original, inglês ⁹⁴⁻⁹⁶.

“EPA has determined that no further regulation of land-applied sewage sludge is needed to protect public health and the environment from reasonably anticipated adverse effects from exposure to dioxins in land-applied sewage sludge. Therefore, no numeric limitations, monitoring, operational standards, or management practices are being established in 40 CFR part 503 for dioxins in land-applied sewage sludge”⁹⁴.

Tal decisão se deu após estudos da Agência de Proteção Ambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*) mostrarem que a exposição neste contexto é muito baixa e não representa risco de câncer. Além disso, para aqueles mais expostos, como fazendeiros que têm suas terras fertilizadas com lodo de esgoto, não há incremento relevante no risco de câncer ⁹⁴.

De acordo com Elizabeth Resek, da Divisão de Critérios Ecológicos de Saúde de Biossólidos, Escritório de Ciência e Tecnologia, Escritório da Água da USEPA (*Biosolids LeadHealth and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water*), a ausência de critérios numéricos

para a concentração de PCDD/F em lodos permanece ainda hoje na esfera federal:

"The Office of Resource Conservation and Recovery (formerly the Office of Solid Waste) chose not to regulate the sludges. There are not any standards that came out of this in terms of limits when applied as fertilizer, etc., and there aren't any in our regulations." (íntegra do email consta no Anexo C)

No estado de New Hampshire, na região nordeste dos Estados Unidos, foi publicado pelo Departamento de Serviços Ambientais (*New Hampshire Department of Environmental Services*) o documento *"The New Hampshire Dioxin Reduction Strategy"*. Neste documento existe a referência ao valor de concentração limite de dioxinas e furanos em solos de 27 ng TEQ/kg estabelecido pelo Código de Regras Administrativas de New Hampshire (*New Hampshire Code of Administrative Rules*). Além disso, também é comentado que os biosólidos produzidos com resíduos da indústria de C&P apresentavam concentração menor que 2,0 ng TEQ/kg, bastante abaixo do limite estadual ⁹⁷.

6.1.8. Austrália e Nova Zelândia

O limite de concentração para dioxinas e furanos em biosólidos com objetivo de aplicação no solo como foi definido na dentro da diretriz *"Guidelines for the Safe Application of Biosolids to Land in New Zealand (2003)"* no valor de 30 ng WHO₉₈ TEQ/kg ⁷⁶.

A diretriz emitida pela Agência de Proteção Ambiental de Vitória, na Austrália, em 2004 estabelece como limite de concentração para dioxinas e furanos em biosólidos o valor de 50 ngWHO₉₈ TEQ/kg. Já a diretriz publicada pelo Departamento do Meio Ambiente e Conservação em 2012 determina que dioxinas e furanos, dentre outros contaminantes, não precisam ser regulados ^{77,78}.

Tabela 3. Valores limites para concentração de dioxinas e furanos em biossólidos em diversos países (ng TEQ/kg).

Concentração	TEQ	País Região	Ano
100	I	Alemanha ⁹⁰	1992
30	WHO ₀₅	Alemanha ⁹¹	2017
50	WHO ₉₈	Austrália Victória ⁷⁸	2004
Não Regulado	-	Austrália Ocidental ⁷⁹	2012
100	I	Alta Austria ¹⁰	1993
100	I	Baixa Austria ¹⁰	1994
50	I	Áustria ¹⁰	1994
20	I	Áustria ⁹²	2004
17	WHO ₀₅	Canadá Nova Escócia ^{72,73}	2010
17	WHO ₀₅	Canadá Quebec ⁷³	2010
27	WHO ₀₅	Canadá CFIA ⁹³	2019
300	WHO ₉₈	Estados Unidos ⁹⁶	1999
Não Regulado	-	Estados Unidos ⁹⁴	2003
27	WHO ₉₈	EUA Nova Hampshire ⁹⁷	2001
50	WHO ₀₅	Itália Lombardia ^{87,88}	2014
25	WHO ₀₅	Itália Lombardia ⁸⁹	2019
30	WHO ₉₈	Nova Zelândia ⁷⁶	2003
100	WHO ₉₈	União Européia ^{85,86}	2000

1. TEQ: Equivalente de Toxicidade (*Toxicity Equivalent*). I: Sistema de Equivalentes de Toxicidade criado pela Organização do Tratado do Atlântico Norte (*North Atlantic Treaty Organization* - NATO). WHO: Sistema de Equivalentes de Toxicidade criado pela Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization* - WHO), sendo que o subscrito indica o ano da revisão, 98 representando 1998 e 05 representando 2005.

2. CFIA: Agência Canadense de Inspeção de Alimentos (Canadian Food Inspection Agency)

6.2. Solos e Sedimentos

Legislações que dizem respeito a concentração de dioxinas e furanos em solos e sedimentos são de grande relevância uma vez que dioxinas e furanos possuem baixa taxa de degradação e tendem a bioacumular, sendo alimentos a maior fonte de exposição dos seres humanos a estes contaminantes. As meias-vidas de PCDD/F em solos vão de décadas a mais de um século no clima da Europa Central. Conseqüentemente, a contaminação

de solos por estes compostos será relevante durante décadas futuras e deve ser adequadamente gerenciada. Em solos tropicais, a degradação de PCDD/F, em especial dos congêneros que contêm um menor número de átomos de cloro, pode ser mais rápida ^{98,99}.

Recentemente, a Organização para Alimentação e Agricultura das Nações Unidas (FAO, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) e o Painel Técnico Intergovernamental sobre Solos (ITPS, *Intergovernmental Technical Panel on Soils*) identificou a poluição de solos como um das dez principais ameaças ao solo listadas no Status do Relatório Mundial sobre Recursos do Solo de 2015 (*2015 Status of the World's Soil Resources report*). Os POP, que incluem PCDD/F e PCB estão entre os mais relevantes poluentes de solo. Existe uma necessidade urgente de eliminar fontes de poluição e de controlar, proteger e corrigir áreas contaminadas ¹⁰⁰⁻¹⁰².

6.2.1. Brasil

No Brasil, desde 1981, existe o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA). Dentro das competências do CONAMA podemos ressaltar que este deve “estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos” ¹⁰³. A Resolução CONAMA Nº 420/2009, publicada no Diário Oficial da União nº 249 de 30/12/2009, dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Segundo esta Resolução, as definições para valores orientadores, valores de referência de qualidade e valores de prevenção são as que seguem ¹⁰⁴.

a) Valores Orientadores: são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;

b) Valores de Referência de Qualidade - VRQ: são as concentrações de determinada substância que definem a qualidade

natural do solo, sendo determinados com base em interpretações estatísticas de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

c) Valores de Prevenção - VP: são as concentrações de valores limite de determinada substância no solo, tais que o solo seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3º da Resolução CONAMA Nº 420/2009, que informa que " A proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos."

Contudo, a Resolução CONAMA Nº 420/2009 não dispõe sobre valores norteadores para limites de dioxinas e furanos em qualquer amostra. Partindo então da necessidade de controlar os níveis de dioxinas e furanos, algumas agências reguladoras estaduais publicaram diretrizes sobre esses níveis.

Em São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou no Diário Oficial do Estado de São Paulo nº 126 em 24/11/2016 a Decisão de Diretoria Nº 256/2016/E que rege sobre os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Para solos agricultáveis, domésticos e industriais foram estabelecidos os limites de concentração de dioxinas e furanos de 7,5, 37 e 140 ng WHO₀₅ TEQ/kg, respectivamente. Ainda, foi estabelecido que o valor de prevenção (VP), conforme definido pela Resolução CONAMA nº 420/2009, seja de 2 ngWHO₀₅ TEQ/kg¹⁰⁵.

6.2.2. Alemanha

Os limites permitidos para dioxinas e furanos em solos foram encontrados na legislação alemã Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV - 1999), "Portaria Federal de Proteção do Solo e Locais Contaminados"¹⁰⁶.

A BBodSchV traz definições de tipos de solos de acordo com o uso que é feito dos mesmos. Inicialmente há a separação em dois grupos: solos com contato humano direto e solos direcionados para plantação. Dentro destes grupos, solos com diferentes utilizações são descritos ¹⁰⁶.

Solos com Contato Humano Direto

a) Parques infantis (Playgrounds)

Áreas de recreação para crianças brincarem localmente, sem caixa de areia.

b) Residencial

Áreas residenciais, incluindo jardins ou outras áreas, mesmo que não estejam inseridas nos planejamentos relacionados às diretrizes de construção, exceto no que diz respeito a instalações de estacionamento e lazer, áreas de recreação infantil e áreas de tráfego pavimentadas

c) Parques e Áreas de Lazer

Instalações para fins sociais, de saúde e esportivos, em especial espaços públicos verdes e não pavimentados regularmente acessíveis.

d) Propriedades Comerciais ou Industriais

Áreas não pavimentadas destinadas a instalações de trabalho e produção, utilizadas apenas durante a jornada de trabalho.

Solos de Plantação

a) Áreas Agrícolas

Áreas para o cultivo de mudas de culturas agrícolas rotativas, incluindo hortaliças e culturas para alimentação animal, incluindo áreas usadas para horticultura comercial.

b) Hortas

Hortas domiciliares, pequenas hortas e áreas similares utilizadas para cultivo de alimentos

c) Áreas de Pastagem

Áreas de Pastagem Permanente

Tendo estas definições e usos em vista, diferentes limites foram estabelecidos para os solos com distintas aplicações. Para playgrounds foi limitada a concentração de dioxinas e furanos em 100 ng I-TEQ/kg. Para solos domésticos foi estabelecido o limite de 1000 ng I-TEQ/kg. Para solos industriais o limite estabelecido é de 10.000 ng I-TEQ/kg ¹⁰⁶.

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, Proteção da Natureza e Segurança Nuclear da Alemanha (BMU, do alemão *Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit*) uma nova legislação está sendo preparada, a *Mantelverordnung*. Esta legislação tem por objetivo integrar nacionalmente os parâmetros para proteção do solo e águas subterrâneas, além de substituir a Diretriz de Materiais de Construção, buscando uma economia mais circular e com maior aceitação de materiais de construção alternativos. Segundo artigo publicado em agosto de 2019 no periódico *Recycling News*, iria ocorrer em setembro deste ano um encontro do governo alemão nas esferas federal e estadual com o objetivo de deliberar sobre a nova proposta de legislação. A perspectiva era de que se a nova legislação fosse aprovada, tornar-se-ia lei em 2020. Ainda, de acordo com Weber et al., na proposta da legislação foi adicionado o limite de dioxinas e furanos em 15 ng WHO₀₅ TEQ/kg para campos agricultáveis. Entretanto, segundo o autor, não foram propostas modificações nos limites anteriormente estabelecidos pela BbodSchV ^{102,107,108}.

Os níveis de PCDD/F em terras agrícolas alemãs são altos, sendo retratados por uma mediana de 0,5–1,1 ng TEQ/kg, a depender do conteúdo de carbono. Contudo estes níveis estão de 3 a 8 vezes abaixo dos níveis considerados críticos pelos limites regulatórios europeus, que seriam necessários para a contaminação de ovos (2.5–5 ng PCDD/F-TEQ/kg) ¹⁰⁹.

Solos alemães tratados com lodo de esgoto apresentaram entre 8 a 12 ng TEQ/Kg de PCDD/F, o que é aproximadamente 10 a 20 vezes os valores de

background dos solos aráveis na Alemanha. Solos historicamente impactados e cujos níveis de PCDD/F são baixos (a partir de aproximadamente 3 ng TEQ/kg) podem exceder aos limites da regulação europeia para atividades como criação de galinhas em liberdade/produção de ovos, pois estes animais são muito sensíveis à exposição de PCDD/F em solos. Os valores críticos de contaminação de solos são mais ou menos três vezes mais altos do que este valor de background, o qual encontra-se bem abaixo dos limites regulatórios germânicos para PCDD/F em solos de playgrounds (100 ng TEQ/kg) e de áreas residenciais (1000 ng TEQ/kg). Este valor de background para solos também é inferior ao valor sugerido pelo Bund/Länder Working Group DIOXINE, como seguro (5 ng TEQ/kg) ^{109,110}.

Hoje, a contaminação de lodo de esgoto por PCDD/F que não apresentem algum impacto específico da indústria é geralmente menor do que 10 ng TEQ/kg, na Europa ¹¹¹.

6.2.3. Canadá

O Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME, *Canadian Council of Ministers of the Environment*) uma organização inter-governamental formada por ministros do meio ambiente das esferas federal, provincial e territorial, produziu na década de 1990 e no início dos anos 2000 as chamadas Diretrizes de Qualidade Ambiental (*Environmental Quality Guidelines*, EQG). Importante notar que essas diretrizes não possuem caráter de legislação, mas são sim instrumentos alinhados com dados científicos e que podem ser adotados como referência para legislações nas diferentes esferas do governo canadense. Dentro das EQG, duas se destacam para este trabalho, a Diretriz Canadense de Qualidade do Solo para Proteção Ambiental e da Saúde Humana (*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*) e a Diretriz Canadense de Qualidade de Sedimentos para Proteção da Vida Aquática (*Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*) ^{17,112}.

Para solo o limite recomendado pela EQG é de 4,0 ng WHO TEQ/kg de dioxinas e furanos. Já para sedimentos ocorre a separação em dois valores distintos, um proposto pela Diretriz Provisória de Qualidade de Sedimentos

(ISQG, *Interim Sediment Quality Guideline*) e outro sendo Nível de Efeito Provável (PEL, *Probable Effect Level*). Este último reflete a concentração na qual efeitos adversos são esperados, frequentemente. A diretriz proposta indica 0,85 ng WHO₉₈ TEQ/kg como ISQG e 21,5 ng WHO₉₈ TEQ/kg como PEL, em sedimentos ^{17,112}.

6.2.4. Japão

Conforme publicado por Masho R. na *Organohalogen Compounds* em 2007, a Lei Japonesa sobre Medidas Especiais para o Controle de Dioxinas, criada em 1999, estabelece padrões e limites para a presença de dioxinas e furanos em diferentes matrizes, além de estabelecer medidas para avaliação e remediação de áreas contaminadas. Para solos foi estabelecido o limite de 1000 ng WHO₉₈ TEQ/kg, independente do uso do solo. Enquanto que para sedimentos, o limite estabelecido foi de 100 ng WHO₉₈ TEQ/kg ^{113,114}.

6.2.5. Vietnam

Duas legislações abordando dioxinas e furanos estão disponíveis no Vietnam. A legislação Limites de Dioxinas em Solos e Sedimentos (*Dioxin Thresholds in Soil and Sediment - Ngưỡng Dioxin Trong Đất Và Trầm Tích - TCVN 8183:2009*) de 2009, determina as concentrações limites para dioxinas e furanos em solo, 1000 ng TEQ/kg, e em sedimento, 150 ng TEQ/kg. Em 2012, entretanto, uma nova legislação foi publicada, a Regulações Técnicas Nacionais sobre Limites Permitidos de Dioxinas em Solos (*National Technical Regulations on Allowed Limits of Dioxin in Soils - Về Giới Hạn Cho Phép Của Dioxin Trong Một Số Loại Đất-QCVN 45:2012/BTNMT*). Essa legislação estabelece diversas concentrações limites para PCDD/F dependendo do uso do solo. Atividades mais sensíveis, como agricultura, possuem limites baixos como 40 ng TEQ/kg, enquanto que atividades com maior risco de contaminação, como as industriais, possuem limites de 1200 ng TEQ/kg. Já para áreas residenciais, o limite de concentração foi estabelecido em 300 ng TEQ/kg, metade do limite estabelecido para áreas de lazer, 600 ng TEQ/kg ¹¹⁵⁻¹¹⁸.

Tabela 4. Valores limites para concentração de dioxinas e furanos em solo e sedimento em diversos países (ng TEQ/kg).

Solos			Sedimento		TEQ	País	Ano	
Agric.	Playgrounds	Dom.	Ind.	Água Doce				Marinho
-	100	1000	10000	-	-	I	Alemanha ¹⁰⁶	1999
15	-	-	-	-	-	-	Alemanha ^{102,107,108}	2019
4	-	4	4	-	-	WHO ₉₈	Canadá ¹⁵	2002
	1000			-	-	WHO ₉₈	Japão ^{113,114}	1999
7,5	-	37	140	-	-	WHO ₀₅	Brasil ¹⁰⁵	2016
	1000				150	WHO ₀₅	Vietnam ¹¹⁷	2009
40	600	300	1200	-	-	WHO ₀₅	Vietnam ¹¹⁸	2012
-	-	-	-		0,85	WHO ₉₈	Canadá ¹¹²	2001

1. TEQ: Equivalente de Toxicidade (Toxicity Equivalent). I: Sistema de Equivalentes de Toxicidade criado pela Organização do Tratado do Atlântico Norte (North Atlantic Treaty Organization - NATO). WHO: Sistema de Equivalentes de Toxicidade criado pela Organização Mundial da Saúde (World Health Organization - WHO), sendo que o subscrito indica o ano da revisão, 98 representando 1998 e 05 representando 2005.

2. Resolução CONAMA nº 420/2009 define 2 ng WHO₀₅ TEQ/kg como valor de prevenção para solos e sedimentos.

3. Agric.: Agricultáveis; Dom.: Domésticos; Ind.: Industriais

7. Amostragem e análise de dioxinas e furanos (PCDD/F)

7.1. Amostragem e análise segundo a USEPA

Os principais métodos de análise de PCDD/F, estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), empregam cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de baixa ou de alta resolução para identificação e quantificação destes compostos. Tais métodos são conhecidos pelos códigos EPA 1613B, EPA 8280 e EPA 8290. O primeiro, método EPA 1613B, foi desenvolvido pela USEPA para determinação específica de isômeros tetra a octaclorados de dioxinas e furanos, em matrizes aquosas, sólidas e de tecidos biológicos, através de diluição isotópica e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (GC/HRMS), onde HR provém de alta resolução (*high resolution*). Os métodos EPA 8280 e 8290 foram desenvolvidos para a determinação dos mesmos isômeros de dioxinas e furanos que constam da EPA 1613B, mas utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de baixa resolução

(GC-LRMS ou MS) e de alta resolução (GC-HRMS), respectivamente, em matrizes aquosas, sólidas, cinzas leves, lodos, óleo combustível e outras matrizes de resíduos químicos. LR indica baixa resolução (*low resolution*). Todos esses métodos possuem também informações sobre amostragem ¹¹⁹⁻¹²².

7.2. Amostragem e Análise no Brasil

No Brasil, para que os resultados de análises de PCDD/F em quaisquer matrizes (ambientais, alimentos, etc) sejam considerados confiáveis, é necessário que o laboratório que realiza as análises seja acreditado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). No site do INMETRO (www.inmetro.gov.br) estão listados os laboratórios acreditados para análise de dioxinas e furanos em diversas matrizes e a cada um deles é atribuído um número referente ao Certificado de Registro de Laboratório (CRL). Importante observar que alguns laboratórios têm seu escopo de acreditação apenas para um determinado tipo de matriz. Por exemplo, o Laboratório Federal de Defesa Agropecuária do estado de Minas Gerais do Ministério da Agricultura e Pecuária (LFDA-MG/MAPA, CRL 0350) possui acreditação para análise de PCDD/F apenas para alimentos e alimentos para animais. Conseqüentemente, não estão acreditados para a realização de análises de PCDD/F em amostras ambientais. No momento de solicitar análises para qualquer laboratório, é essencial que se verifique o escopo de acreditação do mesmo.

Apenas três laboratórios comerciais são acreditados no Brasil para análise de PCDD/F em amostras ambientais: o da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, CRL0093), Eurofins(CRL 0225) e SGS do Brasil (CRL0525). O laboratório da CETESB é acreditado somente para análise em solos, sedimentos, cinzas e emissões atmosféricas. Os laboratórios da Eurofins e da SGS do Brasil possuem acreditação para solos, sedimentos, resíduos sólidos, água bruta e tratada para consumo humano, salobra e residual, cinzas e emissões atmosféricas. Pelo histórico das análises, verificou-se que as fábricas de C&P brasileiras costumam enviar suas amostras para

análise em diversos laboratórios e que vários deles subcontratam a Eurofins/Anatech e/ou o SGS do Brasil.

São associados ao grupo Eurofins Scientific laboratórios: Eurofins ASL (Laboratório São Lucas Ltda), Eurofins Anatech (Analytical Technology Serviços Analíticos e Ambientais Ltda) e Eurofins Innolab/IPEX (Eurofins Innolab/ Integrated Petroleum Expertise Company – Serviços em Petróleo Ltda).

O Laboratório SGS do Brasil tem sido subcontratado pelos laboratórios ALS Laboratórios LS Ltda - ALS Análises Ambientais, LAN ARJ Serviços Ambientais Ltda/Realiza Ambiental, Merieux Nutri Sciences/Bioagri Ambiental, Digimed-Digicrom Analítica Ltda. O laboratório Digimed subcontrata o laboratório Bioagri, o qual subcontrata o laboratório Merieux Nutri Sciences/Bioagri Ambiental. O laboratório Bioagri pertence ao grupo Merieux Nutri Sciences. O laboratório Air Service foi adquirido pela SGS do Brasil. Estas informações foram verificadas, consultando-se laudos de análise destes laboratórios, onde consta o CRL da SGS.

Tendo em vista que os limites e diretrizes de concentração de PCDD/F em solos e sedimentos encontram-se na ordem da unidade para vários países, parece mais apropriado que o laboratório adote limites de quantificação na ordem do décimo de unidade para congêneros individuais (cerca de 0,1 ng/kg) e no máximo na ordem de uma unidade no somatório de TEQ (cerca de 1 ng TEQ/kg). Em resíduos sólidos, vários países admitem limites de concentração da ordem da dezena, entretanto, a adoção de LOQ mais baixos proporciona versatilidade nos resultados tanto para resíduos sólidos, como para solos e sedimentos.

No que diz respeito aos protocolos de análise dos laboratórios Eurofins/Anatech e SGS do Brasil, a informação disponível é a de que eles adotam os procedimentos da USEPA, mas não se tem acesso aos protocolos laboratoriais. Os procedimentos de amostragem da Eurofins/Anatech estão baseados nos métodos USEPA1613B¹²² e 8290A¹²⁰ e os da SGS do Brasil, na NBR 10007¹²³. As normas e procedimentos utilizadas pelos laboratórios, bem como os CRL e os limites de quantificação para a cada matriz, estão expostos na tabela do Anexo J. Uma amostragem e tratamento da amostra apropriados são processos de extrema importância para um correto resultado de análise. A

amostra deve ser representativa da matriz e deve-se ter garantia que não houve contaminação durante a coleta e o manuseio da amostra ou perda dos analitos nestes processos. Em vários laudos analíticos tanto do laboratório Eurofins/Anatech, como do laboratório SGS do Brasil não fica claro quem foi o responsável pela amostragem e em qual norma este procedimento foi embasado.

8. PCCD/F em Resíduos Sólidos de Indústrias de C&P Brasileiras

Onze unidades fabris de C&P situadas no Brasil fizeram parte deste estudo. Cada unidade fabril foi identificada por um código de duas letras, CP, e um número, 1 a 11. Duas fichas de informações (Anexos A e B) foram enviadas às empresas com o objetivo de solicitar dados e, quando necessário, novas perguntas foram feitas a fim de complementar as informações desejadas.

As fábricas CP1, CP4 e CP10 produzem somente polpa celulósica e as fábricas CP2, CP3, CP5, CP6, CP7, CP8, CP9 e CP11 produzem polpa celulósica e papel (conforme Tabela 5).

Tabela 5. Produção de C&P das unidades fabris estudadas.

Fábrica	Eucalipto	Pinus	Prod. Papel
	Prod. Polpa Branq.	Prod. Polpa Branq.	
CP1	251.000,00	-	-
CP2	370.000	-	440.000,00
CP3	407.000	-	365.000,00
CP4	1.059.391,40	392.186,00	-
CP5	49.600	-	100.680,00
CP6	-	-	96.113,85
CP7	1.100.000	-	150.000
CP8	682.734	-	434.991,21
CP9	560.000	-	647.500
CP10	3.250.000	-	-
CP11	1.900.000	-	50.000

1. Valores de produção de polpa branqueada (Prod. Polpa Branq.) em tonelada seca ao ar/ano (t/a/ano)

2. Valores de produção de papel em toneladas (t/ano)

O branqueamento da polpa celulósica é o ponto crítico para a geração de dioxinas e furanos, pois, nesta etapa, pode haver introdução de grande quantidade de cloro, a depender do processo utilizado. Para simplificar o entendimento dos processos utilizados em cada unidade fabril, um código de letras é empregado para cada etapa ¹²⁴:

- i. C – Cloro Elementar (Cl_2)
- ii. D – Dióxido de Cloro (ClO_2)
- iii. E – Extração Alcalina com (NaOH)
- iv. O – Oxigênio Molecular (O_2)
- v. P – Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)
- vi. Z – Ozônio (O_3)

Algumas outras etapas são possíveis e também identificadas por letras, tal como o uso de enzimas, mas não são empregados nas unidades fabris presentes neste estudo e, portanto, não foram apresentadas. As indústrias estudadas não empregam cloro elementar (C), mas ele foi adicionado apenas com caráter informativo. As sequências de branqueamento de cada unidade fabril estão na Tabela 6 e, caso a unidade fabril possua mais de uma linha de produção diferentes, elas estão identificadas com um número após o código da unidade fabril. Para o caso da CP4, as madeiras utilizadas possuem suas sequências de branqueamento identificadas por “EUCA” para madeira de eucalipto e “PINUS” para madeira de pinus.

Tabela 6. Sequências de Branqueamento empregadas pelas unidades fabris estudadas.

Fábrica	Sequência de Branqueamento
CP1	O > AD ₀ > EP > D ₁
CP2	O > D > EP > D ₂
CP3	Z > D > EP > D ₁
CP4.EUCA	DA > EP > D ₁
CP4.PINUS	D ₀ > EOP > D ₁ > P
CP5	CTMP com H ₂ O ₂ + NaOH + Na ₂ SiO ₃
CP6	Não faz branqueamento
CP7 - 1	O > AZDP
CP7 - 2	O > (aZe)DP
CP8 - 1	O > D _{hot} > EP > D
CP8 - 2	O > Dual D > EOP > D
CP9	D ₀ > EP > D ₁
CP10 - 1	AD ₀ > EOP > D ₁ > P
CP10 - 2	DA > EOP > D ₁ > P
CP11	O > A > D > Ep > D/O > Dhot > Ep > D

1. O símbolo ">" indica a separação entre estágios.
2. O símbolo "/" indica dois processos contínuos em um mesmo estágio.
3. "D" indica estágio com dióxido de cloro (ClO₂)
4. "A" indica estágio ácido com ácido sulfúrico (H₂SO₄)
5. "E" indica estágio alcalino com hidróxido de sódio (NaOH)
6. "O" indica estágio com oxigênio molecular (O₂)
7. "P" indica estágio com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)
8. "Z" indica estágio com ozônio (O₃)
9. ".EUCA" e ".PINUS" indicam madeira de eucalipto e para madeira de pinus respectivamente.
10. "- 1" e "- 2" indicam linhas de branqueamento diferentes em uma mesma fábrica.
11. CTMP - pasta quimiotermodemecânica (*chemical-thermomechanical pulp*)

Observando as sequências de branqueamento empregadas podemos notar primeiramente que todas, com exceção da CP5, como veremos adiante, seguem o método ECF, *elemental chlorine free*, ou seja, empregam dióxido de cloro. Isso é um fator já bastante positivo para as indústrias brasileiras pois,

conforme dito por Axegard et al. ⁷, reduz consideravelmente a quantidade de dioxinas, furanos e outros compostos organoclorados que são formados durante o branqueamento. Contudo, vale notar ainda que o processo de produção do dióxido de cloro pode resultar também em cloro molecular (Cl_2) residual, especialmente se o agente redutor utilizado for ácido clorídrico (HCl), aumentando a formação de organoclorados. Outros dois métodos principais de geração de dióxido de cloro empregam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou metanol, apresentando formação muito mais pura de ClO_2 , com contaminação de aproximadamente 0,3% de Cl_2 . Além disso, as unidades fabris seguem as melhores tecnologias disponíveis (best available techniques – BAT), fazendo com que haja qualidade e confiabilidade atribuídas aos produtos fabricados ^{7,8}.

A fábrica CP5 é a única dentre as estudadas que não emprega o processo Kraft na produção da polpa celulósica, mas utiliza o método químico termo mecânico (*Chemi-thermomechanical Pulp*–CTMP). Este processo de produção de polpa que pode ser chamado de TCF, totalmente livre de cloro, pois não faz uso de cloro molecular ou de compostos clorados para o branqueamento, é feito utilizando uma solução alcalina de peróxido e silicato de sódio (H_2O_2 , NaOH e Na_2SiO_3) ¹²⁵.

A fábrica CP8 na linha de produção 1 utiliza um estágio conhecido por D_{hot} . Esse estágio utiliza temperatura superior ao estágio D convencional (cerca de 90 °C ao invés dos convencionais cerca de 60 °C). As vantagens oferecidas pelo emprego do estágio D_{hot} vão desde o melhoramento de propriedades óticas, tais como brilho, branquidão e estabilidade do brilho, até redução no consumo de dióxido de cloro (cerca de 15%), resultando em efluentes com menor concentração de compostos organoclorados ^{126,127}.

Tabela 7. Agentes Redutores empregados no processo de fabricação do dióxido de cloro nas unidades fabris estudadas.

Fábrica	Agente Redutor	%Cl ₂
CP1	H ₂ O ₂ + H ₂ SO _{4(cat)}	Não Analisado
CP2	MeOH + H ₂ SO _{4(cat)}	NI
CP3	HCl	1,8 g/L
CP4	MeOH + H ₂ SO _{4(cat)}	Não Analisado
CP5	Método CTMP (TCF)	
CP6	Não Realizam Branqueamento	
CP7	NI	NI
CP8	MeOH + H ₂ SO _{4(cat)}	0,5
CP9	H ₂ O ₂ + H ₂ SO _{4(cat)}	NI
CP10	NI	NI
CP11	HCl	2,0 a 2,4 g/L

1. CTMP: pasta quimiotermomecânica (*chemio-thermomechanical pulp*)

2. TCF: totalmente livre de cloro (totally chlorine free)

3. MeOH: metanol

4. NI: Não Informado

A Tabela 7 apresenta os agentes redutores empregados na produção do dióxido de cloro, onde se verifica que as fábricas CP3 CP4 empregam ácido clorídrico (HCl). As demais fábricas empregam peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou metanol (MeOH) como agentes redutores e, em alguns casos, tem-se a utilização de ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador do processo.

A produção de C&P nas 11 fábricas soma 10,021 e 2,284 milhões de toneladas, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 5. Entretanto, associada a essa produção, há a geração de resíduos e, dentre estes, aqueles concernentes ao processo de recuperação química do processo Kraft, isto é, os dregs, grits e lama de cal, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Resíduos sólidos gerados pelas unidades fabris estudadas.

Fábrica	Lodo			Dregs	Grits	Lama de Cal	Cinzas	
	Primário	Secundário	Terciário				Leves	Pesadas
CP1	1.356		NP	3.364	664	1.398	2.348	5.191
CP2	7.350	955,5	NP	36.329,20			20.525,20	
CP3	4.764		NP	7.774	313,7	5.967,30	4.594,40	
CP4	16.514,57	54.627,94	41.955,71	21.600	1.800	13.200	18.000	8.300
CP5	336	144	NP	NP	NP	NP	480	
CP6	140	100	NP	NP	NP	NP	214	
CP7	55.224	14.317	NP	24.319		37.243	NI	NI
CP8	6.000	12.000	NP	2.880	2.700	6.480	2.016	
CP9	16.800	4.620	NP	18.000	9.600	NI	NI	NI
CP10 - 1	14.400	72.000	NP	1.600		8.000	NI	NI
CP10 - 2	90.000		NP	2.300	300		NI	NI
CP11	24.480			NI		NI	57.600	24.000

1. Valores em tonelada por ano (t/ano).

2. NP: Não Produzem

3. NI: Não Informado

Os lodos gerados nas etapas de tratamento primário, secundário e terciário também estão contabilizados na Tabela 8. As empresas adotam sistemas convencionais de tratamento de efluentes, que contemplam etapas preliminares, primárias e secundárias. Se o efluente não atingir os padrões de lançamento, a empresa pode optar pelo tratamento terciário. O objetivo deste tratamento é remoção de cor residual, turbidez, metais pesados, nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos refratários e desinfecção do efluente. As principais técnicas nesta etapa são: coagulação/floculação/precipitação, biofiltração, membranas, ozonização, etc. Dentre as 11 fábricas, apenas a CP4 e a CP11 adotam tratamento terciário ^{128,129}.

A produção de cinzas leves geradas nas caldeiras de força, responsáveis pela geração de energia para as empresas, e nas caldeiras de recuperação constam da Tabela 8. No caso das caldeiras de recuperação, as cinzas pesadas são reaproveitadas no circuito de recuperação de licor negro e as cinzas leves são recicladas como alcalinizantes no processo e, eventualmente retiradas deste ciclo de recuperação depois de algumas reciclagens.

A presença de dioxinas e furanos em cinzas leves ou pesadas de caldeiras de força podem ser devidas a um processo de combustão que não está gerenciado através de parâmetros (por exemplo, temperaturas de combustão e resfriamento de gases, etc) que minimizam a geração de PCDD/F.

No que diz respeito aos demais resíduos sólidos, pode ocorrer contaminação de alguma natureza com PCDD/F através da mistura com cinzas ou outros materiais contaminados, durante o processamento do resíduo.

Segundo os dados fornecidos, as contribuições somadas das 11 fábricas, resultaram em 787,2 mil toneladas de resíduos sólidos, englobando *dregs*, *grits*, lodos das ETE, cinzas leves e pesadas (conforme Tabela 8). Sendo assim, devido a grande quantidade de resíduos, sua disposição pode causar grande impacto ambiental, caso contenham poluentes, tais como as dioxinas e furanos. Portanto, buscando assegurar a qualidade dos resíduos gerados, análises de PCDD/F foram feitas em vários dos resíduos, a fim de verificar se estes poderiam ser utilizados para disposição em solo, na forma de bio sólidos ou corretivos de solo, sem exceder os limites estabelecidos internacionalmente, uma vez que legislação brasileira para PCDD/F não foi encontrada para amostras dessa natureza. As análises foram realizadas por dois laboratórios acreditados pelo INMETRO, o Anatech/Eurofins e o SGS do Brasil e os resultados, na maioria dos casos, está abaixo do limite de quantificação, na ordem da unidade ou décimos da unidade de ng/kg para cada congênero. Entretanto, a publicação final destes resultados ainda depende de processo de abertura de confidencialidade, que se encontra em andamento. Espera-se que em um curto espaço de tempo se tenha a liberação destes dados para que sejam incluídos neste trabalho. Contudo, o fato de as concentrações de PCDD/F se encontrarem em níveis tão baixos para lodos de ETE destas fábricas não surpreende, já que as sequências de branqueamento empregadas nas unidades fabris em estudo estão dentro do que se entende por Melhores Tecnologias Disponíveis (BAT), conforme comentado anteriormente.

De acordo com a Tabela 3 que apresenta as concentrações limites de PCDD/F em bio sólidos, verifica-se que estes valores são majoritariamente da ordem da dezena. Percebe-se também que há uma tendência à diminuição das concentrações limite de PCDD/F em bio sólidos, ao longo dos últimos anos. Exemplo disto é a Alemanha que admitia 100 ng I-TEQ/kg em 1992 e em 2017

passou ao limite de 30 ng WHO₀₅ TEQ/kg. Nos limites da legislação austríacas também se observa a passagem de 100 ng I-TEQ/kg em 1993/1994 para **20** ng I-TEQ/kg, a partir de 2004. Desta mesma magnitude são também os limites de concentração da legislação da Nova Zelândia de 2003 (**30** ng WHO₉₈ TEQ/kg) e do Canadá (**27** ng WHO₀₅ TEQ/kg), este último recomendado pela CFIA. Este valor estabelecido pela CFIA é semelhante ao adotado pela província de Nova Hampshire nos EUA (WHO₉₈ TEQ/kg), embora não se tenha encontrado limites de concentração regulamentados para PCDD/F nos EUA como um todo, em anos mais recentes. O valor de 300ng WHO₉₈ TEQ/kg, que data de 1999, é aproximadamente 10 vezes maior do que os limites adotados por outros países e até mesmo na província americana de New Hampshire.

A proposta de legislação do ano 2000 para lodos de esgoto, na União Européia, caso implementada, teria estabelecido o limite em 100 ng WHO₉₈ TEQ/kg para biossólidos, o que, comparativamente ao que se constata para a província da Lombardia na Itália (25 WHO₀₅ TEQ/kg) representa quatro vezes mais. Outros países europeus que já foram mencionados, como Alemanha e Áustria, também se encontram abaixo do limite geral europeu. Ainda mais restritivos são os números para as províncias de Nova Escócia e Nova Hampshire, que datam de 2010(17 ng WHO₀₅ TEQ/kg).

Aliado aos dados de concentrações limites de PCDD/F em biossólidos em vários países, os valores estabelecidos pelo CONAMA 420/2009 de 7,5 ng WHO₀₅ TEQ/kg como valor de intervenção para solos agriculturáveis e de 2 ng WHO₀₅ TEQ/kg como valor de prevenção indicam uma abordagem contextualizada no princípio precaução. Os baixos valores (2 e 7,5 ng WHO₀₅ TEQ/kg) que constam do CONAMA 420/2009 estão em sintonia com os limites estabelecidos pelo Canadá, que também estão apresentados na Tabela 4, onde se verifica 4 ng WHO₀₅ TEQ/kg não somente para solos agriculturáveis, mas também para solos domésticos e industriais. As concentrações limites de PCDD/F em solos e sedimentos (Tabela 4) servem como um pano de fundo para a compreensão dos valores legislados para biossólidos (Tabela 3).

Além do fato de as concentrações de PCDD/F terem se mostrado baixas nas fábricas em estudo, outros aspectos também fazem parte de uma avaliação de desempenho ambiental mais abrangente destas unidades fabris,

como por exemplo, a quantidade de resíduos produzidos, a destinação dos mesmos e qualidade dos efluentes líquidos.

Dada a grande quantidade de resíduos sólidos gerada, os mesmos se constituem em um desafio às empresas no que diz respeito a uma destinação ambientalmente correta e de baixo custo. Algumas das fábricas já buscam alternativas ambientalmente recomendadas para a reciclagem ou descarte de seus resíduos. Entretanto, outras ainda não informaram a destinação de todos os resíduos e, nesses casos, por razões óbvias, comentários sobre os resíduos não informados não serão feitos.

A unidade fabril CP1 utiliza toda sua produção de lodos, rejeitos de cal, dregs, grits, cinzas, cavacos de madeira e rejeitos de celulose na produção de uma mistura para ser aplicada no solo da floresta de eucalipto da própria empresa, a qual age como fertilizante e corretivo de pH. A aplicação no solo da floresta é de 10 toneladas base úmida do composto por hectare.

As unidades fabris CP2 e CP3 destinam seus lodos, junto com dregs, grits, nós, palitos e cinzas para compostagem. O composto gerado é utilizado então como fertilizante na floresta da empresa. Já a lama de cal é também destinada à floresta mas com o objetivo de ser utilizada como corretivo de pH.

A unidade fabril CP4 possui diversas destinações para seus resíduos. O lodo primário é vendido para empresas que utilizam as fibras na produção de papel de menor qualidade. O lodo secundário, junto com as cascas de madeira, dregs, grits, cinzas leves da caldeira de força e de recuperação e parte do lodo terciário, são destinadas na compostagem para produção de fertilizante. O restante do lodo terciário é destinado à aterros sanitários. A empresa investiga formas de aproveitamento do lodo terciário, procurando soluções para o alto teor de alumínio deste material, proveniente do agente floculante. A lama de cal gerada é utilizada como corretivo de pH. As cinzas pesadas da caldeira de recuperação são utilizadas na própria fábrica para balanço de álcali. As cinzas pesadas da caldeira de biomassa são destinadas à aterro ou para produção de artefatos de construção civil, tais como tubulação pluvial e pavimentação.

As unidades fabris CP5 e CP6 não produzem os resíduos associado às etapas de recuperação química do processo Kraft e, portanto, só precisam gerenciar os lodos da ETE e as cinzas da caldeira de força. Atualmente, ambas as unidades destinam seus resíduos para aterros

sanitários. Na CP5 está sendo estudada a possibilidade de se compostar esses resíduos para produção de um fertilizante.

A fábrica CP7 destina seu lodo primário para empresas que o utilizam na produção de papel de menor qualidade. O lodo secundário é empregado como combustível na caldeira de força. As cinzas leves da caldeira de força junto com os dregs, grits e lama de cal são combinados e usados como corretivo de solo.

A CP8 possui duas linhas de trabalho, a linha de produção de papel e a linha de produção de celulose. Da linha de produção de papel, o lodo desaguado, rico em aparas de papel e fibras de celulose, é destinado à terceiros que utilizam na produção de papel. Na linha de produção de celulose, os lodos primários e secundários, bem como os dregs, cinzas leves das caldeiras de força e de recuperação, cinzas pesadas da caldeira de força e palitos de madeira, são vendidos para empresa terceira que realiza compostagem com todos estes materiais e comercializa o composto resultante. Os grits são utilizados como cascalho nas estradas que fazem conexão com as florestas da empresa. A lama de cal é vendida para fabricação de cal hidratada.

A unidade fabril CP9 não informou o destino dos resíduos gerados e a unidade CP10 não informa de maneira clara a destinação de todos os resíduos, fala somente do lodo primário, que é vendido, e o lodo secundário, que é queimado, sem dar maiores detalhamentos sobre as destinações.

Por fim, a fábrica CP11 composta seus lodos (mistura do primário, secundário e terciário) para utilização como fertilizante. Os resíduos do ciclo de recuperação química, isto é, dregs, grits e lama de cal, são vendidos como corretivos de solo para agricultura.

De maneira geral, no Brasil, como observado através dos dados obtidos com as unidades fabris, a destinação dos resíduos sólidos são 3: aterros sanitários, utilização em solo como corretivo/fertilizante ou queima em caldeira de força. A destinação para aterros, conforme discutido anteriormente, enfrenta uma série de dificuldades, tais como aumento do custo e legislações ambientais mais restritivas. Além disso, existe a possibilidade de contaminação dos solos e águas subterrâneas. Já a utilização em solo pode ser analisada por duas perspectivas: o uso em solos das próprias empresas ou a venda do

material para uso em solos agricultáveis. Ambas as opções também trazem como risco a exposição dos solos a contaminantes, tais como metais pesados, organoclorados e as próprias dioxinas e furanos. Contudo, a aplicação nas florestas da empresa parece ser uma opção que envolve menos risco para a população, uma vez que o acesso ao solo e a produtos originados diretamente do solo é bastante limitado, ao contrário de solos agricultáveis, que fornecem alimentos consumidos por humanos ou pelos rebanhos de animais que futuramente serão consumidos por humanos ^{40,49,52,59,60}.

A queima dos resíduos, principalmente lodos, é uma alternativa que gera energia para a unidade fabril, reduzindo a necessidade de energia externa, mas traz consigo a problemática das emissões aéreas, geração de diversos compostos preocupantes do ponto de vista ambiental e de saúde pública, tais como CO, CO₂, NO_x e dioxinas e furanos. Sendo assim, faz-se necessária a regulação de parâmetros ambientais destes resíduos conforme a destinação dada pela empresa, para que se evite a exposição da população e do meio ambiente à compostos nocivos. Conforme visto no capítulo sobre legislações, a aplicação de biossólidos em solos é, em muitos países, condicionada à limites de dioxinas e furanos. Contudo, no Brasil não há legislação, seja em esfera federal ou estadual, sobre essa classe de compostos em biossólidos, fertilizantes ou corretivos para solo ⁴⁰.

Quanto à questão dos efluentes líquidos, além dos dados de vazão dos efluentes, mostrados na Tabela 9, a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda biológica de oxigênio (DBO) dos efluentes das fábricas estudadas também foram avaliadas neste estudo e estão reportados na Tabela 12. DQO e DBO são utilizadas para avaliar a qualidade da água de um corpo hídrico ou de efluentes. A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica presente na água ou em efluente. A DBO é a quantidade de oxigênio requerida pelos microorganismos para decompor a matéria orgânica presente, sob condição aeróbica ¹¹³⁰.

Tabela 9. Vazão de efluentes tratados, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO) em 11 unidades fabris brasileiras de C&P.

Fábrica	Vazão_{tratado} (m³/dia)	DQO_{bruto}	DQO_{tratado}	DBO_{bruto}	DBO_{tratado}
CP1	13.164	1.651	447	745	44
CP2	56.000	420	110	120	6,5
CP3	55.121	727	113	NI	32
CP4	97.293	1.426	221	464	15
CP5	12.000	3.100	1.100	1.500	220
CP6	4.157	5.130	82	1.918	24
CP7	70.736	2.121	430	881	50
CP8	48.000	1.200	200	800	8
CP9	62.976	688	212	314	24
CP10 - 1	162.000	NI	NI	NI	NI
CP10 - 2	166.320	NI	NI	NI	NI
CP11	120.000	950	100	350	4

1. Valores em mg/L

2. NI: Não Informado

A resolução CONAMA nº 430/2011 de 13 de Maio de 2011 traz em seu artigo 16 as condições de lançamento de efluentes nos corpos hídricos receptores. Os valores de DQO não estão especificados neste lei e para DBO apenas se estabelece que o sistema de tratamento de efluente deva ter eficiência de remoção de pelo menos 60% da DBO do efluente bruto. Já no Decreto nº 8.468 do Governo do Estado de São Paulo de 08 de Setembro de 1976, atualizado pelo Decreto nº 54.487 de 26/06/09, está estabelecido que a emissão de efluentes em corpos hídricos está condicionada também ao valor limite para DBO de 60 mg/L. No Rio Grande do Sul, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), através da Resolução CONSEMA nº 355/2017, estabelece critérios e padrões para emissões de efluentes líquidos. Neste caso, os limites de DQO e DBO são definidos em função da vazão do efluente em m³/dia (conforme Tabela 13) ¹³¹⁻¹³³.

Tabela 10. Limites de DQO e DBO segundo a Resolução CONSEMA nº 355/2017.

	Vazão (Q) do Efluente (m³/dia)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)
[1]	Q < 100	330	120
[2]	100 ≤ Q < 500	330	110
[3]	500 ≤ Q < 1000	300	80
[4]	1000 ≤ Q < 3000	260	70
[5]	3000 ≤ Q < 7000	200	60
[6]	7000 ≤ Q < 10000	180	50
[7]	10000 ≤ Q	150	40

1. DQO: Demanda Química de Oxigênio

2. DBO: Demanda Biológica de Oxigênio

Conforme podemos observar, apenas a DBO dos efluentes da unidade fabril CP5 está consideravelmente acima dos limites estabelecidos pelo Decreto nº 8.468 para corpos hídricos em São Paulo. As demais fábricas estão de acordo com o limite estabelecido. Comparando os dados das empresas com a CONSEMA nº 355/2017 podemos ver que, com exceção da CP6, todas as unidades fabris se encaixariam na classificação 7, vazão acima de 10 mil m³/dia. Sendo assim, das 10 unidades fabris com vazão na faixa 7, apenas a CP2, a CP3 e a CP11 estão dentro do limite para DQO (150 mg/L). A unidade CP6, que está dentro da classificação 5, também está dentro do seu respectivo limite de DQO (200 mg/L). Por outro lado, os parâmetros DBO das unidades CP1, CP5 e CP7 estão fora do limite estabelecido (40 mg/L). Importante ainda observar que ambas as legislações classificam as corpos hídricos em classes e que a destinação dos efluentes para estes corpos hídricos não pode fazer com que parâmetros de qualidade para a classe, tais como metais pesados, DQO/DBO, cor, e mais, seja superada.

9. Bifelinas Policloradas

As bifelinas policloradas (PCB, *polychlorinated biphenyls*) são uma classe de compostos organoclorados formados pela união de dois anéis aromáticos através de uma ligação carbono-carbono, conforme a Figura 5. Os hidrogênios de 1 a 10 podem ser substituídos parcial ou totalmente por cloros, gerando um total de 209 congêneros, dos quais apenas 12 apresentam estrutura eletrônica e espacial similar àquela das PCDD/F, os chamados *dioxin-like* PCB (dl-PCB)¹³⁴⁻¹³⁶. Estes apresentam nenhum (não-orto) ou apenas um (mono-orto) átomo de cloro em posição orto (posições 2, 2', 6, 6'). Os anéis fenila destas moléculas podem sofrer rotação e adotar uma estrutura coplanar, a qual implica em toxicidade semelhante aquela dos PCDD/F.

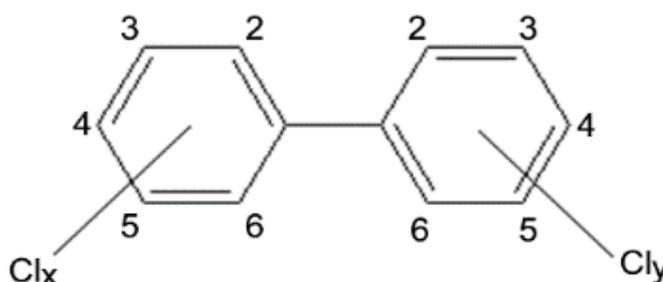


Figura 6. Estrutura molecular das bifelinas indicando o sistema de numeração das posições onde é possível ocorrer substituição de 1 a 10 átomos de hidrogênio por cloros. Adaptado de Baars et. al. (2004)¹³⁰.

A lista dos dl-PCB, bem como seus nomes e os respectivos valores de TEF segundo o sistema WHO₀₅, está na Tabela 14¹³⁴⁻¹³⁶.

Os chamados PCB indicadores (*indicator PCB*) são outro grupo de PCB. Neste grupo estão sete PCB que apresentam dois ou mais átomos de cloro em posição orto, fazendo com que os anéis não consigam estar no mesmo plano e, assim, a toxicidade dos mesmos não é semelhante àquela das PCDD/F. Neste caso, apresentam toxicidade ao sistema nervoso central, à tireóide e ao sistema endócrino, mas somente após altas doses ou após longo período de bioacumulação no organismo. Os PCB indicadores foram selecionados devido ao fato de representarem adequadamente todos os PCB e porque estão presentes tanto em amostras bióticas, quanto abióticas. A

listagem dos PCB indicadores, bem como seus nomes e os respectivos valores de TEF segundo o sistema WHO₀₅, está na Tabela 14 ¹³⁴.

Ao contrário das PCDD/F, as bifenilas policloradas foram e ainda são fabricadas intencionalmente. Tendo sua fabricação iniciada nos Estados Unidos na década de 20, as PCB foram utilizados como líquido refrigerante para sistemas como transformadores e capacitores ^{136,137}.

As questões envolvendo risco à saúde humana e ao meio ambiente também são críticas para as PCB, mas foram somente reconhecidas em 1966, quando da detecção de altas concentrações de substâncias desconhecidas, posteriormente identificadas como PCB, em resíduos de pesticidas organoclorados. Entretanto, apenas em 1978 as primeiras legislações americanas começaram a surgir e em 1988 foi banido o uso de PCB em solo estadunidense. No Brasil, a Portaria Interministerial 19, de 02 de Janeiro de 1981, proibiu a fabricação, comercialização e uso de PCB em território nacional. Exceção foi feita apenas para equipamentos já instalados, que podem continuar em funcionamento até sua substituição ou troca do fluido por outro livre de PCB ¹³⁷.

A presença de PCB em resíduos da indústria de C&P tem origem similar às PCDD/F. A presença de cloro e compostos aromáticos sob calor leva à formação tanto das PCDD/F, já comentadas anteriormente, quanto das PCB, sendo as dl-PCB as de maior interesse por apresentarem toxicidade similar àquela das PCDD/F ^{6,134}.

Importante ainda observar que a partir do TEF WHO₉₈ algumas PCB foram incluídas neste sistema, e estes valores foram também revisadas em 2005. Logo, caso sejam quantificadas em amostras, podem ser adicionadas ao somatório total de TEQ, utilizando-se os equivalentes de toxicidez de cada congênero ^{15,16}.

Tabela 11. Nomenclatura, Código IUPAC e Fator de Equivalência de Toxicidade para bifenilas policloradas não-orto substituída, mono-orto substituídas e indicadoras.

	Código IUPAC	WHO₂₀₀₅	TEF
PCB não-orto			
3,3',4,4' - tetraCB	77		0,0001
3,4,4',5 - tetraCB	81		0,0003
3,3',4,4',5 - tetraCB	126		0,1
3,3',4,4',5,5' - tetraCB	169		0,03
PCB mono-orto			
2,3,3',4,4' - pentaCB	105		0,00003
2,3,4,4',5 - pentaCB	114		0,00003
2,3',4,4',5 - pentaCB	118		0,00003
2',3,4,4',5 - pentaCB	123		0,00003
2,3,3',4,4',5 - hexaCB	156		0,00003
2,3,3',4,4',5' - hexaCB	157		0,00003
2,3',4,4',5,5' - hexaCB	167		0,00003
2,3,3',4,4',5,5' - heptaCB	189		0,00003
PCB indicador			
2,4,4'-triCB	28		-
2,2',5,5' - tetraCB	52		-
2,2',4,5,5' - pentaCB	101		-
2,3',4,4',5 - pentaCB	118		0,00003
2,2',3,4,4',5 - hexaCB	138		-
2,2',4,4',5,5' - hexaCB	153		-
2,2',3,4,4',5,5' - heptaCB	180		-

10. Tendências na Indústria de C&P

A indústria de C&P é uma das indústrias que mais polui no mundo, conforme comentado anteriormente. Sendo assim, há a necessidade de pesquisar e implementar métodos de produção mais limpos, que gerem menos resíduos e resíduos mais seguros do ponto de vista ambiental e de saúde pública. Uma das formas de se gerar resíduos mais seguros é através da aplicação de processos mais verdes na produção, tal como ocorreu quando da substituição do cloro molecular para dióxido de cloro, nas etapas de branqueamento. Contudo, outras alternativas verdes têm sido buscadas devido

a legislações ambientais cada vez mais restritivas. Alinhado com o pensamento de processos mais seguros e limpos temos os processos TCF de branqueamento, envolvendo desde o uso de insumos químicos mais verdes, como O_2 , O_3 e H_2O_2 , até enzimas de origem biológica. Outra abordagem para lidar com os impactos gerados pela indústria de C&P é o emprego de métodos de tratamento de efluentes inovadores, capazes de gerar efluentes com menor carga de contaminantes (DQO, DBO, organoclorados, dioxinas e furanos) e que permitam o reuso da água. Neste enfoque podemos destacar novas tecnologias para o tratamento dos efluentes tais como a digestão anaeróbica, a granulação aeróbica e as células microbianas de combustível (*Microbial Fuel Cells – MFC*)^{2,4,138–141}.

Sendo assim, à seguir são descritas duas das tecnologias citadas e que podem se apresentar como soluções para alguns dos desafios da indústria de C&P, seja através da redução dos insumos químicos utilizados ou pela melhora na qualidade do tratamento dos efluentes gerados.

10.1. Biobranqueamento (*biobleaching*)

A indústria de C&P, tendo em vista a demanda popular por processos menos poluentes e mais seguros, além das perspectivas de legislações ambientais mais restritivas, tem buscado inovar em diversas etapas do processo de produção. Muito recurso e esforço foi dedicado à uma etapa crítica do processo, o branqueamento, devido à associação desta etapa com a formação de PCDD/F, além de outros compostos organoclorados. A evolução do uso de cloro elementar, Cl_2 , para o dióxido de cloro, ClO_2 , reduzindo a formação de compostos organoclorados que são reconhecidamente mutagênicos, tóxicos e que bioacumulam, foi um avanço significativo. Entretanto, existe demanda para a adoção de técnicas ecologicamente mais amigáveis e econômicas no processo de branqueamento e de produção da C&P como um todo^{141–143}.

O biobranqueamento (*biobleaching*) é uma alternativa dentro das técnicas TCF, que tem sido investigada para substituir o processo químico de branqueamento. O desenvolvimento de enzimas de origem bacteriológica ou

fúngica, capazes de realizar a deslignificação da celulose, tem se apresentado como um dos caminhos de pesquisa. Enzimas, tais como a xilanase e a lacase, são apresentadas como uma alternativa simples e de baixo custo ao branqueamento químico (ClO_2 , O_2 , O_3 , etc) ^{141,142}.

As enzimas xilanases podem ser produzidas também por crustáceos e insetos, além de bactérias e fungos. Entretanto, os fungos filamentosos são interessantes para produção em escala de xilanases, pois estas são excretadas diretamente no meio, além de serem geradas em maior quantidade quando comparadas à produção via bactérias. Por outro lado, as enzimas produzidas por bactérias são mais estáveis. O custo de empregar enzimas em processos industriais pode ser reduzido através da Engenharia Genética, na seleção e criação dos seres produtores das enzimas. Estas enzimas, quando empregadas no processo de branqueamento da polpa celulósica, levam a menor necessidade de insumos químicos para o branqueamento. Além disso, o emprego das enzimas produz polpa de maior brilho, mais viscosa e com número Kappa menor. O mecanismo de ação dessas enzimas no processo de branqueamento não está completamente esclarecido, mas uma das propostas de mecanismo envolve a hidrólise de ligações xilose-xilose da hemicelulose, levando a sua solubilização e à exposição da lignina aos agentes branqueadores. O emprego de xilanases no processo Kraft levou à redução da necessidade de cloro ativo em 7% em processo contínuo e em 15% em batelada ^{143,144}.

Outra opção é o uso das lacases, enzimas oxidativas que contêm quatro átomos de cobre em sua estrutura. Estas enzimas são características de fungos lignolíticos, da podridão branca (*white-rot fungi*), isto é, fungos capazes de degradar a lignina de substratos lignocelulósicos, facilitando assim a remoção da lignina e de outros componentes indesejados, tais como esteróis e resinas ácidas, liberando as fibras celulósicas para a produção de papel. O emprego de enzimas lacases não afeta propriedades gerais da polpa, pois somente age na lignina mas, devido à redução no uso de agentes branqueadores, se espera que a qualidade do efluente melhore ^{143,145}.

Vale notar que as enzimas podem ser utilizadas de maneira sinérgica e que, por vezes, a combinação de enzimas resulta em polpa celulósica com melhores características do que aquela produzida utilizando as enzimas

individualmente. E, por fim, cabe ainda observar que o emprego de enzimas no processo não é restrito ao branqueamento. Enzimas podem ser utilizadas nas etapas iniciais de digestão e deslignificação também, o que já auxilia na redução dos insumos químicos a serem empregados na sequência ^{143,146}.

Contudo, o emprego de enzimas no processo de branqueamento da polpa celulósica ainda enfrenta dificuldades para sua aplicação em grande escala. Um grande desafio no emprego das enzimas é a garantia da estabilidade das mesmas nos meios muitas vezes agressivos dos processos de produção da C&P. As mudanças de pressão, pH, temperatura, além da presença de agentes oxidantes e redutores fortes, tais como o ClO_2 e o H_2O_2 , podem levar as enzimas à se desnaturarem, perdendo a função. Outro fator crítico o é tempo necessário, de 5 a 14 dias, para incubação dos fungos junto com a biomassa para que a reação se proceda. Tendo isso em vista, a aplicação de fungos acaba se tornando financeiramente desestimulante e, portanto, existe a necessidade de se pesquisar culturas de fungos capazes de rápido crescimento, reduzindo o tempo necessário, além é claro de buscar fungos e enzimas mais resistentes às condições formadas durante os processos da C&P ^{143,146}.

10.2. Granulação Aeróbica

O consumo de água na indústria de C&P é alto, sendo estimada a necessidade de 10 a 100 m³ de água por tonelada de papel produzida e sendo gerados entre 200 e 600 kg base úmida de lodopor tonelada de polpa. Além disso, como já foi mencionado anteriormente, os resíduos da C&P podem conter uma grande variedade de poluentes, apresentando alta demanda química de oxigênio (DQO), AOX e fenóis clorados, sem falar nos compostos orgânicos voláteis (VOC, *volatile organic compounds*) e resíduos de lignina. Esse efluente gerado precisa ser tratado antes de sua disposição final e a granulação aeróbica (AG, *aerobic granulation*) se apresenta como uma técnica promissora para o tratamento destes efluentes ^{5,147}.

A granulação aeróbica consiste em submeter uma colônia de bactérias a um alto estresse, utilizando-se agitadores de alto cisalhamento e ciclos de abundância e escassez de nutrientes, a fim de causar a secreção de

substâncias poliméricas extracelulares que auxiliam no processo de formação de agregados de bactérias, os grânulos. Esses grânulos possuem entre 0,5 e 5,0 mm de diâmetro e são constituídos de uma variedade de bactérias capazes de degradar fenóis e outros compostos tóxicos, tais como os organoclorados.^{5,148-150} O emprego da granulação aeróbica ao tratamento de efluentes gera o chamado lodo de granulação aeróbica (AGS, *aerobic granular sludge*). De maneira geral, o AGS apresenta melhor sedimentabilidade e maior concentração de biomassa, isto é, de microorganismos, além de também apresentar maior tolerância à toxicidade e maior resistência mecânica. Devido a isso, a AGS é uma tecnologia interessante em termos de custo-benefício, por apresentar baixos custos de manutenção e também por levar à redução do custo de disposição em aterros da ordem de 75%, devido à redução de volume do lodo final. Alinhado a isto, ainda temos a alta eficiência da AG na degradação de compostos aromáticos halogenados, redução da DQO e redução da DBO, todos cerca de 90% no efluente final ao empregar AGS ^{5,147-149}.

A granulação aeróbica está em fase de desenvolvimento e pesquisas ainda precisam ser feitas para que a técnica possa ser amplamente empregada. Um ponto crítico a ser investigado é se o uso deve ser de culturas mistas, capazes de degradar diversos contaminantes, ou de culturas puras, capazes de degradar apenas um contaminante específico. Também não é exatamente claro qual o mecanismo de degradação dos contaminantes e nem se a formação dos grânulos realmente se dá pelas substâncias poliméricas extracelulares ou devido à hidrofobicidade das células. Já o uso em larga escala é difícil, devido ao longo período necessário à formação dos grânulos, sendo esta mais uma questão importante a ser solucionada, através da seleção de linhagens de microorganismos. Apesar disso, a técnica já tem mostrado gerar efluentes de melhor qualidade do que as técnicas convencionalmente aplicadas ao tratamento de efluentes, tendo já sido aplicada a tratamento de efluentes de indústrias ¹⁴⁸.

11. Considerações Finais

Legislações concernentes à presença de dioxinas e furanos especificamente nos resíduos sólidos da indústria de C&P não foram encontradas no Brasil ou em outros países. Contudo, legislações estrangeiras sobre a aplicação de biossólidos e lodo de esgoto no solo podem servir como um guia adequado para avaliação do risco implícito ao uso de resíduos da C&P no tocante às dioxinas e furanos. É de extrema importância que os órgãos ambientais dos diversos estados brasileiros estabeleçam diretivas para os limites de PCDD/F parabiossólidos das indústrias de C&P, bem como a frequência de monitoramento destes compostos nos biossólidos.

As indústrias de C&P no Brasil apresentaram resultados bons e consistentes ao longo dos anos no que diz respeito aos processos empregados no branqueamento de polpa celulósica e suas implicações na concentração de PCDD/F nos resíduos sólidos. O emprego do método ECF, (*elemental chlorine free*) ou TCF (*totally chlorine free*), nas unidades fabris mostra que as indústrias brasileiras estão de acordo com as práticas mais atuais de produção, resultando em níveis baixos de dioxinas e furanos em seus resíduos. Alinhado a este fato, temos os métodos de produção do dióxido de cloro para as unidades fabris que adotam ECF. Mesmo que algumas ainda empreguem HCl como agente redutor, carregando cloro residual no processo, de maneira geral as unidades fabris utilizam métodos alinhados com as melhores tecnologias disponíveis (BAT), isto é, peróxido de hidrogênio ou metanol em meio ácido como agente redutor do clorato de sódio.

Os resíduos sólidos gerados pelas 11 fábricas estudadas ainda apresentam múltiplas destinações, sendo as mais comuns aterro, aplicação em solos florestais ou agriculturáveis e geração de energia através de combustão. Neste aspecto, buscando um melhor aproveitamento dos nutrientes e a aumento do valor agregado dos resíduos, a compostagem para futura aplicação no solo como fertilizante ou corretivo de solo parece se apresentar como a melhor solução, desde que cuidados, tais como adotar as melhores tecnologias disponíveis, sejam tomados para minimizar a produção de dioxinas, furanos e outros possíveis compostos nocivos. Quando não houver área disponível para

a realização da compostagem, pode-se optar por outros destinos finais que sejam econômica e ambientalmente viáveis.

Quanto à questão dos efluentes líquidos, algumas das unidades fabris estudadas ultrapassaram os limites de DQO e/ou DBO para os estados de São Paulo e Rio Grande do Sul, mostrando que as emissões de efluentes destas indústrias podem estar prejudicando os corpos hídricos receptores mais do que o permitido. Sendo assim, tendo em vista a necessidade de preservação do meio ambiente, um ponto de atenção para as indústrias deve ser o tratamento dos efluentes, devendo-se buscar processos e tecnologias que melhorem a qualidade do efluente final. Ainda cabe a possibilidade de implementação de tecnologias emergentes, tais como as citadas no capítulo sobre "Tendências", mas, de maneira geral, as indústrias de C&P no Brasil estão alinhadas com as melhores tecnologias disponíveis (BAT), competindo no mesmo nível com indústrias de países desenvolvidos.

O passo seguinte a este trabalho é a publicação destes dados em periódico científico nacional, como por exemplo *Química Nova*, *Journal of Brazilian Chemical Society* ou *Scietia Chromatographica*.

Referências Bibliográficas

1. Garside, M. Production volume of paper and cardboard worldwide 2007 to 2017. (2019). Available at: <https://www.statista.com/statistics/270314/production-of-paper-and-cardboard-in-selected-countries/>. (Accessed: 20th November 2019)
2. Haggith, M. *et al.* The State of the Global Paper Production. 1–90 (2018).
3. Moura, J. M. de, Souza, T. M. de, Lourenço, G. Z., Villegas, T. A. & Pinzón, F. M. *Análise da Eficiência Energética em Segmentos Industriais Selecionados*. (2018).
4. Bajpai, P. *Management of Pulp and Paper Mill Waste*. (Springer, 2015).
5. Vashi, H., Iorhemen, O. T. & Tay, J. H. Aerobic granulation : A recent development on the biological treatment of pulp and paper wastewater. *Environ. Technol. Innov.* **9**, 265–274 (2018).
6. Kanan, S. & Samara, F. Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives. *Trends Environ. Anal. Chem.* **17**, 1–13 (2018).
7. Axegård, P. The effect of the transition from elemental chlorine bleaching to chlorine dioxide bleaching in the pulp industry on the formation of PCDD/Fs. *Chemosphere* **236**, 124386 (2019).
8. Suhr, M. *et al.* *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*. (2015). doi:10.2791/370629
9. Ssebugere, P., Sillanpää, M., Matovu, H. & Mubiru, E. Human and environmental exposure to PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in Africa: A review. *Chemosphere* **223**, 483–493 (2019).
10. Petersen, A. & Buckley-Golder, D. *Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data: Task 1 - Member State Legislation and Programmes*. European Commission DG Environment (1999).
11. Xia, K. *et al.* Mechanistic aspects of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) formation from chlorine bleaching of non-wood pulp. *J. Hazard. Mater.* (2019). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121652>
12. Dahmer, S. C. *et al.* Historical decline and altered congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fish and sediment in response to process changes at a pulp mill discharging into Jackfish Bay, Lake Superior. *Environ. Toxicol. Chem.* **34**, 2489–2502 (2015).

13. Swanson, S. E. & Rappe, C. Emissions of PCDDs and PCDFs from the Pulp Industry. *Chemosphere* **17**, 681–691 (1988).
14. Rathoure, A. K. Dioxins: source, origin and toxicity assessment. *Biodivers. Int. J.* **2**, 310–314 (2018).
15. Van Den Berg, M. *et al.* Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* **106**, 775–792 (1998).
16. Van den Berg, M. *et al.* The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* **93**, 223–241 (2006).
17. *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Polychlorinated Dibenzop-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDD/Fs).* (2002).
18. Hawkins, Belinda; Hess-Wilson, Janet; Rice, Gleen; Swartout, Jeff; Teuschler, L. K. *Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments Dioxin-Like Compounds. Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds* (2010).
19. Tran, H. & Vakkilainen, E. K. The Kraft Chemical Recovery Process. *TAPPI Kraft Recover. Course* 1–8 (2012).
20. Bajpai, P. Brief Description of the Pulp and Papermaking Process. in *Biotechnology for Pulp and Paper Processing* 9–26 (2018). doi:10.1007/978-981-10-7853-8_2
21. Lucas, V. Química da madeira e dos processos de cozimento e de branqueamento. 1–100 (2014).
22. CEPI - Confederation of European Paper Industries. Pulping Properties of Hardwoods and Softwood. Available at: <http://www.cepi.org/node/22335>.
23. Klabin. Pulp. Available at: <https://www.klabin.com.br/en/businesses-and-products/pulp/>. (Accessed: 16th November 2019)
24. Miller, W. S., Agarwal, S., Cole, B. J. W. & Genco, J. M. Kinetics of Oxygen Delignification. *J. Pulp Pap. Sci.* **25**, 361–366 (199AD).
25. Young, R. A. & Akhtar, M. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry.* (John Wiley & Sons, 1997).
26. Torén, K. & Blanc, P. D. The history of pulp and paper bleaching: Respiratory-

- health effects. *Lancet* **349**, 1316–1318 (1997).
27. Hart, P. W. & Santos, R. B. Kraft ECF pulp bleaching: A review of the development and use of techno-economic models to optimize cost, performance, and justify capital expenditures. *Tappi J.* **12**, 19–29 (2013).
 28. Bergquist, A. K. & Söderholm, K. Transition to greener pulp: regulation, industry responses and path dependency. *Bus. Hist.* **57**, 862–884 (2015).
 29. Conservatree. Chlorine Free Processing. Available at: <http://www.conservatree.org/paper/PaperTypes/CFDisc.shtml>. (Accessed: 21st November 2019)
 30. Germer, E., Métails, A. & Hostachy, J.-C. Cinco Obstáculos no Caminho de Uma Nova Tecnologia. *O Pap.* 53–57 (2012).
 31. Rounsaville, J. & Rice, R. G. Evolution of ozone for the bleaching of paper pulps. *Ozone Sci. Eng.* **18**, 549–566 (1997).
 32. Stauber, J. *et al.* Comparative toxicity of effluents from ECF and TCF bleaching of eucalypt kraft pulps. *Appita J.* **49**, 184–188 (1996).
 33. Leithe, R. *Detoxing Future Pulp Production*. (2017).
 34. Axegård, P. & Renberg, L. The Influence of Bleaching Chemicals and Lignin Content on the Formation of Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans. *Chemosphere* **19**, 661–668 (1989).
 35. Wolff, E. O Uso do Lodo De Estação de Tratamento de Água e Resíduos da Indústria de Celulose (Dregs, Grits e Lama De Cal) na Produção de Cerâmica Vermelha. (Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2008).
 36. ABTCP. Reunião da Comissão de Meio Ambiente da ABTCP - 07 Out 2019 - São Paulo, SP. (2019).
 37. de Toledo, F. H. S. F. *et al.* Composto de resíduos da fabricação de papel e celulose na produção de mudas de eucalipto. *Rev. Bras. Eng. Agric. e Ambient.* **19**, 711–716 (2015).
 38. Albuquerque, J. A., Argenton, J., Fontana, E. C., Costa, F. S. & Rech, T. D. Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose. *Rev. Bras. Ciência do Solo* **26**, 1065–1073 (2002).
 39. Lima, E. S. Utilização de resíduo grits da fabricação de celulose pelo processo kraft como agregado graúdo para concreto. (Unileste/MG, 2010).
 40. Cherian, C. & Siddiqua, S. Pulp and Paper Mill Fly Ash : A Review. *Sustainability* **11**, 1–16 (2019).

41. Eljarrat, E., Caixach, J. & Rivera, J. Effects of sewage sludges contaminated with polychlorinated dibenzo-p- dioxins, dibenzofurans, and biphenyls on agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2765–2771 (1997).
42. Simão, L., Hotza, D., Raupp-Pereira, F., Labrincha, J. A. & Montedo, O. R. K. Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives TT - Resíduos da produção de papel e celulose - uma revisão da geração e alternativas de reciclagem. *Cerâmica* **64**, 443–453 (2018).
43. Ribeiro dos Santos, V., Dezena Cabrelon, M., de Sousa Trichês, E. & Quinteiro, E. Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. *J. Clean. Prod.* **240**, 118220 (2019).
44. Siqueira, F. B. & Holanda, J. N. F. Reuse of grits waste for the production of soil-cement bricks. *J. Environ. Manage.* **131**, 1–6 (2013).
45. Almeida, H. C., Da Silveira, C. B., Ernani, P. R., Campos, M. L. & Almeida, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs). *Quim. Nova* **30**, 1669–1672 (2007).
46. Paulu, C. & Babcock, E. Sulfide Mining Overview. *Environ. Prot.* 1–17 (2007).
47. Mäkitalo, M., Maurice, C., Jia, Y. & Öhlander, B. Characterization of green liquor dregs, potentially useful for prevention of the formation of acid rock drainage. *Minerals* **4**, 330–344 (2014).
48. Cabral, F., Ribeiro, H. M., Hilário, L., Machado, L. & Vasconcelos, E. Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials. *Bioresour. Technol.* **99**, 8294–8298 (2008).
49. Gaskin, J., Miller, W. & Morris, L. Land Application of Pulp Mill Lime Mud. (2012).
50. Modolo, R., Senff, L., Ferreira, V. M., Labrincha, J. A. & Tarelho, L. A. Use of Lime-Mud From Pulp Mill Plant in Cement-Mortars. *1St Int. Conf. Wastes Solut. Treat. Opportunities* (2011).
51. Khunton, S., Nilpairach, S. & Sangsuk, S. Using lime mud waste from pulp mill as an additive in brick clay. *Key Eng. Mater.* **608**, 3–7 (2014).
52. Fava, G., Ruello, M. L. & Corinaldesi, V. Paper Mill Sludge Ash as Supplementary Cementitious Material. **23**, 772–776 (2011).
53. Ribeiro, A. S. M., Monteiro, R. C. C., Davim, E. J. R. & Fernandes, M. H. V. Ash from a pulp mill boiler — Characterisation and vitrification. *J. Hazard.*

- Mater.* **179**, 303–308 (2010).
54. Sahoo, P. K., Tripathy, S., Panigrahi, M. K. & Equeenuddin, S. M. Evaluation of the use of an alkali modified fly ash as a potential adsorbent for the removal of metals from acid mine drainage. *Appl. Water Sci.* **3**, 567–576 (2013).
 55. Laohaprapanon, S., Marques, M. & Hogland, W. Removal of organic pollutants from wastewater using wood fly ash as a low-cost sorbent. *Clean - Soil, Air, Water* **38**, 1055–1061 (2010).
 56. Camberato, J. J., Gagnon, B., Angers, D. A., Chantigny, M. H. & Pan, W. L. Pulp and paper mill by-products as soil amendments and plant nutrient sources. *Can. J. Soil Sci.* (2006).
 57. Alda, A. G. O. De. Resources , Conservation and Recycling Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. *Resour. Conserv. Recycl.* **52**, 965–972 (2008).
 58. Gallardo, F., Cea, M., Tortella, G. R. & Diez, M. C. Effect of pulp mill sludge on soil characteristics , microbial community and vegetal production of Lolium Perenne. *J. Environ. Manage.* **95**, S193–S198 (2012).
 59. Scott, G. M., Smith, A. & Abubakr, S. Sludge Characteristics and Disposal Alternatives for the Pulp and Paper Industry. *Int. Environ. Conf. Proc.* 269–279 (1995).
 60. Campbell, A. G., Zhang, X. & Tripepi, R. R. Composting and Evaluating a Pulp and Paper Sludge for Use as Soild Amendment/Mulch. *Compost Sci. Util.* **3**, 84–95 (1995).
 61. *ABNT NBR 1004/2004. Associação Brasileira de Normas Técnicas* 1–77 (2004).
 62. Ribeiro, A. P. Avaliação do Uso de Resíduos Sólidos Inorgânicos da Produção de Celulose em Materiais Cerâmicos. (Universidade de São Paulo, 2010).
 63. *Commission Decision 2014/955/EU of 18 December 2014 amending Decision 2000/ 532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union* **7**, 44–86 (2014).
 64. Eletronic Code of Federal Regulations - Title 40, Chapter I, Subchapter I, Part 261 - Identification and Listing of Hazardous Waste. Available at: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=c94567294dff611654af7a3944a91d69&mc=true&r>

- =PART&n=pt40.28.261. (Accessed: 6th November 2019)
65. Parliament, E. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2009 on Waste and Repealing Directives. 3–30 (2008).
 66. Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A. & Negro, C. Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Manag.* **29**, 293–308 (2009).
 67. *Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council.* (2019).
 68. European Commission. Commission Staff Working Document Union's Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 1–104 (2014).
 69. *Minas Gerais - Caderno 1 Diário do Executivo - Deliberação Normativa nº223 de 23 de Maio de 2018.* **27**, 2018 (2018).
 70. Dioxin PCB and Waste Working Group. IPEN Proposals for limits on ' Low POP content Wastes ' In the Stockholm Convention and Basel Conventions. 1–10 (2006).
 71. United States Environmental Protection Agency. Basic Information about Biosolids. Available at: <https://www.epa.gov/biosolids/basic-information-about-biosolids>. (Accessed: 19th October 2019)
 72. Nova Scotia Environment. Guidelines for Land Application and Storage of Municipal Biosolids in Nova Scotia. 1–27 (2010).
 73. Canadian Council of Ministers of the Environment. *A Review of the Current Canadian Legislative Framework for Wastewater Biosolids.* (2010).
 74. Parlamento Italiano. *Decreto Legislativo 99/1992.* (1992).
 75. Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm , Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung - AbfKlärV). (2017).
 76. New Zealand Water & Waste Association. *Guidelines for the Safe Application of Biosolids To Land in New Zealand.* (2003).
 77. Department of Environment and Conservation. *Western Australian Guidelines for Biosolids Management.* 1–91 (2012).
 78. EPA Victoria. *Guidelines for Environmental Management Biosolids Land Application.* (2004).
 79. North East Biosolids and Residuals Association. A National Biosolids

- Regulation, Quality, End Use & Disposal Survey FINAL. FINAL REPORT. 34 (2007). doi:10.1115/1.802915.ch1
80. Collivignareli, M. C., Canato, M., Abb, A. & Miino, M. C. Biosolids : What are the different types of reuse? *J. Clean. Prod.* **238**, (2019).
 81. Decreto n. 9.677 de 2 de janeiro de 2019. *Diário Oficial da União* 1–47 (2019).
 82. Instrução Normativa SDA nº 27, de 05 de junho de 2006 (alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016). 4–7 (2006).
 83. Lei nº 6.894 de 16 de Dezembro de 1980 - Presidência da República, Casa Civil - Subchefia para Assuntos Jurídicos. 1–4 (2013).
 84. Instrução Normativa nº 25, de 23 de julho de 2009 - Diário Oficial da União - Seção 1, Nº 173, 28 de Julho de 2009. **seção 1**, 20 (2009).
 85. *Environmental, Economic and Social Impacts of the Use of Sewage Sludge on Land. Final Report. Part III: Project Interim Reports.* 266 (2013).
 86. Iranpour, R. *et al.* Regulations for biosolids land application in US and European Union. *J. Residuals Sci. Technol.* **1**, 209–22 (2004).
 87. Collivignarelli, M. C., Abbà, A. & Benigna, I. The reuse of biosolids on agricultural land: Critical issues and perspective. *Water Environ. Res.* 1–15 (2019). doi:10.1002/wer.1196
 88. Regione Lombardia. *Deliberazione Nº X/2031 seduta del 01/07/2014.* (2014).
 89. Direzione Generale Ambiente e Clima. Decreto n. 6665 de 14/05/2019. 1–10 (2019).
 90. *Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung - AbfKlärV).* (1992).
 91. DüMV. Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmittels (Düngemittelverordnung - DüMV). 1–63 (2012).
 92. *Gesamte Rechtsvorschrift für Düngemittelverordnung.* (2004).
 93. Canadian Food Inspection Agency. T-4-93 - Safety Guidelines for Fertilizers and Supplements. Available at: <https://www.inspection.gc.ca/plants/fertilizers/trade-memoranda/t-4-93/eng/1305611387327/1305611547479>. (Accessed: 30th October 2019)
 94. *Environmental Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge.* 61084–61096 (2003).
 95. Schoof, R. A. & Houkal, D. The evolving science of chemical risk assessment

- for land-applied biosolids. *J. Environ. Qual.* **34**, 114–121 (2005).
96. Hundal, L. S., Cox, A., Granato, T. C. & Abedin, Z. Levels of dioxins in soil and corn tissues after 30 years of biosolids application. *J. Environ. Qual.* **37**, 1497–1500 (2008).
 97. New Hampshire Department of Environmental Services. The New Hampshire Dioxin Reduction Strategy. 1–41 (2001).
 98. Czuczwa, J. M., Niessen, F. & Hites, R. A. Historical Record of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Swiss Lake Sediments. *Chemosphere* **14**, 1175–1179 (1985).
 99. Balzer, W., H-m, G., Gaus, C., Weber, R. & Urban, U. Remediation Measures in a Residential Area Highly Contaminated with PCDD/PCDF, Arsenic and Heavy Metals as a Result of Industrial Production in the Early 19th Century. *Organohalogen Compd.* **69**, 857–860 (2007).
 100. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Status of the World's Soil Resources.* (2015).
 101. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Be the Solution to Soil Pollution - Global Symposium on Soil Pollution.* (2018).
 102. Weber, R. *et al.* Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management. *Environ. Sci. Eur.* **30**, (2018).
 103. O que é o CONAMA? Available at: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/>.
 104. Brasil. *Resolução CONAMA nº 420 DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009.* **2013**, (2013).
 105. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Decisão De Diretoria Nº 256/2016/E, De 22 De Novembro De 2016.* **126**, 55–56 (2016).
 106. *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV).* *Bundesgesetzblatt (Teil I)* (1999).
 107. Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und nukleare Sicherheit. Mantelverordnung. Available at: <https://www.bmu.de/faqs/mantelverordnung/>. (Accessed: 21st October 2019)
 108. RecyclingNews. Mantelverordnung: Finally Negotiated? Available at: https://www.recyclingnews.de/politik_und_recht/mantelverordnung-endlich-ausverhandelt/. (Accessed: 21st October 2019)
 109. Bussian, B., Schmidt, S. & Utermann, J. Typische Gehalte von Dioxinen und dl-

- PCB in Böden. in *Dioxine und PCB: Bessere Daten – Schnellere Aufklärung* (2013).
110. Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine. *Umweltpolitik – Eine Information des Bundesumweltministers. Rechtsnormen, Richt- werte, Handlungsempfehlungen, Messprogramme, Messwerte und Forschungsprogramme.* (1992).
 111. Zennegg, M., Munoz, M., Schmid, P. & Gerecke, A. C. Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993-2012). *Environ. Int.* **60**, 202–208 (2013).
 112. Canadian Council of Ministers of the Environment. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Polychlorinated Dibenzo- p- Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDD/Fs).* (2001).
 113. Masho, R. Japanese Dioxin Incidents and the Government Measures. *Organohalogen Compd.* **69**, 2595–2598 (2007).
 114. *Law concerning Special Measures Against Dioxin.* **54**, 13–20 (2000).
 115. United States Agency for International Development. *Environmental Assessment of Dioxin Contamination at Bien Hoa Airbase.* (2016).
 116. Pham, L. Assessment of Soil Quality and Dioxin Contamination at Bien Hoa Airbase, Vietnam. 1–52 (2019).
 117. Ministério de Ciência e Tecnologia - Vietnam. Dioxin threshold in the soil and sediment - Ngưỡng Dioxin Trong Đất Và Trầm Tích - TCVN 8183:2009. 1–2 (2009).
 118. Ministério de Recursos Naturais e Meio Ambiente - Vietnam. National Technical Regulation on Allowed Limits of Dioxins in Soils - Về Giới Hạn Cho Phép Của Dioxin Trong Một Số Loại Đất - QCVN 45:2012/BTNMT. 1–2 (2012).
 119. Lattuada, R. M. Avaliação da metodologia de detecção de massas de baixa resolução associado ao modo MS/MS na determinação de dioxinas e furanos. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003).
 120. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 8290A - Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS). 1–72 (2007).
 121. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 8280B - Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated dibenzofurans

- (PCDFs) by High Resolution Gas Chromatography/Low Resolution Mass Spectrometry (HRGC/LRMS). 1–59 (2007).
122. USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 1613 Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC / HRMS. (1994).
 123. ABNT. NBR 10007/2004 - Amostragem de resíduos sólidos. 25 (2004).
 124. Pulp Bleaching Sequences. (2015). Available at: <http://www.pulppapermill.com/pulp-bleaching-sequences/>. (Accessed: 11th November 2019)
 125. Pulp & Paper Canada. BCTMP: A Pulp for All Reasons? *Pulp & Paper Canada* (2000). Available at: <https://www.pulpandpapercanada.com/bctmp-a-pulp-for-all-reasons-1000106738/>. (Accessed: 22nd November 2019)
 126. Kumar, S. *et al.* Hot chlorine dioxide versus conventional Do stage in ECF bleaching of kraft pulps. *IPPTA Q. J. Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.* **19**, 87–91 (2007).
 127. Parthasarathy, V. R. & Colodette, J. Influence of final bleaching stage on ECF brightness development, refineability and pulp properties. *Eucalyptus* 135–146 (2010).
 128. Thompson, G., Swain, J., Kay, M. & Forster, C. F. Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent: A Review. *Bioresour. Technol.* **77**, 275–286 (2001).
 129. Araújo, J. E. Processos de Tratamento Terciário para Redução da DQO e Cor dos Efluentes de uma Fábrica Integrada de Celulose Kraft Branqueada e Papel. (Universidade Federal de Viçosa, 2013).
 130. Lee, A. H. & Nikraz, H. Pollution prevention and wastewater treatment in fish canning industries of Northern Portugal. *Int. Proc. Chem. Biol. Environ. Eng.* **88**, 89–94 (2015).
 131. Governo do Estado de São Paulo. Decreto nº 8.469, de 08 de Setembro de 1976 (Atualizado com redação dada pelo Decreto 54.487, de 26/06/09). 1–76 (1976).
 132. Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. 1–9 (2011).
 133. CONSEMA. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONSEMA N° 355/2017. *Consema* 7 (2017).
 134. Baars, A. J. *et al.* Dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in

- foodstuffs: Occurrence and dietary intake in the Netherlands. *Toxicol. Lett.* **151**, 51–61 (2004).
135. Faroon, O. M., Keith, L. S., Smith-Simon, C. & De Rosa, C. T. *Concise International Chemical Assessment Document 55 Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspects.* (2003).
136. Pizzatto, A. H. Validação de Método para Determinação de Bifenilas Policloradas em Águas por GC-MS. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018).
137. Penteado, J. C. P. & Vaz, J. M. O Legado das Bifenilas Policloradas (PCBs). *Quim. Nova* **24**, 390–398 (2001).
138. Kamali, M. *et al.* Additive and Additive-free Treatment Technologies for Pulp and Paper Mill Effluents: Advances, Challenges and Opportunities. *Water Resour. Ind.* **21**, 100–109 (2019).
139. Toczyłowska-Mamińska, R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **78**, 764–772 (2017).
140. Elnakar, H. & Buchanan, I. D. Pulp and paper mill effluent management. *Water Environ. Res.* **91**, 1069–1071 (2019).
141. Chaurasia, S. K. & Bhardwaj, N. K. Biobleaching - An ecofriendly and environmental benign pulp bleaching technique: A review. *J. Carbohydr. Chem.* **38**, 87–108 (2019).
142. Singh, G., Kaur, S., Khatri, M. & Arya, S. K. Biobleaching for pulp and paper industry in India: Emerging enzyme technology. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **17**, 558–565 (2019).
143. Bajpai, P. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing.* (Springer, 2018).
144. Vasconcelos, S. *et al.* Screening of bacterial extracellular xylanase producers with potential for cellulose pulp biobleaching. *Acta Sci.* **41**, 1–10 (2019).
145. Moore, D. White-rot Fungi. (2016). Available at: http://www.davidmoore.org.uk/Assets/Mostly_Mycology/Lucy_Goodeve-Docker_bioremediation_website/whiterotfungi.htm. (Accessed: 8th November 2019)
146. Kmetzki, A. C. F. Aplicação de Xilanases Fúngicas no Processo de Branqueamento da Polpa Kraft pelas Indústrias de Papel. (Universidade Estadual Oeste do Paraná, 2012).

147. Meyer, T. & Edwards, E. A. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Res.* **65**, 321–349 (2014).
148. Khan, M. Z., Mondal, P. K. & Sabir, S. Aerobic Granulation for Wastewater Bioremediation: A Review. *Can. J. Chem. Eng.* **91**, 1045–1058 (2013).
149. Khan, M. Z., Khan, F. & Sabir, S. Aerobic Granular Treatment of 2,4-Dichlorophenol. *Can. J. Chem. Eng.* **89**, 914–920 (2011).
150. Adav, S. S., Lee, D. J., Show, K. Y. & Tay, J. H. Aerobic granular sludge: Recent advances. *Biotechnol. Adv.* **26**, 411–423 (2008).

ANEXOS

Anexo A – Ficha de Informações Básicas das Indústrias de C&P do Brasil

Formulário de informações preliminares pertinentes a fábricas de Celulose e Papel relativas a seus processos industriais, efluentes líquidos e resíduos sólidos, com o fim de verificar as possibilidades de geração de dioxinas e furanos durante os processos

1. Dados gerais:

- 1.1. produção anual de polpa:
- 1.2. produção anual de polpa não branqueada:
- 1.3. produção anual de polpa branqueada:
- 1.4. produção anual de papel:
- 1.5. Número médio de dias em que a fábrica opera:
- 1.6. Número médio de dias em que a fábrica para por manutenção programada:
- 1.7. Número médio de dias em que a fábrica para por manutenção não programada:
- 1.8. Espécies de árvores empregadas para fabricação de celulose e/ou papel:
- 1.9. Pesticidas e/ou aditivos (preservantes de madeira) empregados nas florestas para minimizar a incidência de pragas na floresta ou para preservar a madeira (informe o princípio ativo, marca comercial, gerenciamento da aplicação do pesticida e/ou aditivo e quantidade empregada por mês e ano)

2. Branqueamento de polpa celulósica

- 2.1. Sequência de branqueamento
- 2.2. Percentual de produtos químicos utilizados nos processos de branqueamento (empregue os códigos da Tabela a seguir para definir os percentuais de cada produtos químico). Se houver algum outro produto químico sendo empregado, informe.
- 2.3. Descreva o processo de depuração da polpa, que se segue ao branqueamento, informando tudo o que diz respeito a volume da água e volume de efluente gerado, origem e qualidade da água empregada, produtos químicos utilizados, aditivos, temperatura, maquinário envolvido, estágios do processo, etc.
- 2.4. AOX (kg/ADt, em cada estágio do processo de pré-branqueamento e branqueamento de polpa):

Estágio do processo	código	Produto empregado	Quantidade de produto empregada nos estágios/ano	Número Kappa antes e após cada estágio	Viscosidade de antes e após cada estágio	Tempo de duração (h)	Pressão (atm)	Temperatura (°C)
Cloração	C	Cloro gasoso (Cl ₂)						
Extração alcalina	E	Soda cáustica (NaOH)						
Hipocloração	H	Hipoclorito de sódio (NaClO) ou de cálcio [Ca(ClO) ₂]						
Dióxido de cloro	D	Dióxido de cloro (ClO ₂)						
Peróxido	P	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)						
Oxigênio	O	Oxigênio (O ₂)						
Ozônio	Z	Ozônio (O ₃)						
Extração oxidativa	EO	Soda cáustica (NaOH) e oxigênio (O ₂)						
Extração alcalina com peróxido	EP	Soda cáustica (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)						

3. Efluentes líquidos

- 3.1. volume de efluente líquido bruto/dia
- 3.2. volume de efluente líquido tratado/dia:
- 3.3. Dimensões do corpo hídrico que recebe o efluente
- 3.4. Qualidade da água do corpo hídrico que recebe o efluente:
- 3.5. Descreva o tratamento primário de efluentes:
- 3.6. Descreva o tratamento secundário de efluentes:
- 3.7. Descreva o tratamento terciário de efluentes:
- 3.8. Dados referentes aos parâmetros físico-químicos do efluente bruto e dos demais efluentes em cada estágio da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), como cor, pH, viscosidade, etc:
- 3.9. DQO do efluente bruto e dos demais efluentes em cada estágio da ETE:
- 3.10. DBO do efluente bruto e dos demais efluentes em cada estágio da ETE:
- 3.11. Dados referentes aos compostos orgânicos clorados e demais precursores de dioxinas e furanos no efluente tratado (compostos fenólicos clorados, etc):
- 3.12. Dioxinas e furanos na água empregada no processo e no corpo hídrico receptor:
- 3.13. Dioxinas e furanos no efluente tratado:
- 3.14. Laboratório onde são feitas as análises de dioxinas e furanos e periodicidade das mesmas:
- 3.15: Parâmetros de legislação municipal (ou estadual) pertinente ao efluente líquido tratado:

4. Resíduos Sólidos da ETE

- 4.1. Descrição de todo o tratamento realizado com lodos primário, secundário e terciário:
- 4.2. produção de lodo primário:
- 4.3. produção de lodo secundário:
- 4.4. produção de lodo terciário:
- 4.5. composição do lodo final em termos de lodo primário, secundário e terciário:
- 4.6. composição do lodo final: além dos lodos resultantes do processo da ETE, mais algum resíduo é adicionado ao lodo final
- 4.7. Dados referentes aos parâmetros físico-químicos dos lodos primário, secundário e terciário e do lodo final:
- 4.8. Dados relativos a compostos orgânicos clorados e demais precursores de dioxinas e furanos no lodo final (compostos fenólicos clorados, etc):

4.9. O lodo final é misturado a outros resíduos da fábrica antes de ser reutilizado ou destinado a aterro sanitário? Descreva.

4.10. Dados relativos a dioxinas e furanos no lodo final:

4.11. Laboratório onde são feitas as análises de dioxinas e furanos e periodicidade das mesmas:

4.12. Reutilização do lodo final da ETE (compostagem com posterior uso como fertilizante , combustão em caldeira de recuperação para geração de energia, combustão em forno de cal misturado a outros materiais, co-processamento em outras indústrias e outros materiais, fertilizante para florestas, fertilizante na agricultura, fertilizante para jardins, etc)

4.13. Se o lodo final é empregado em combustão em caldeira para geração de energia (ou em outros equipamentos, com o mesmo fim), informe de que partes a caldeira (ou outro equipamento) é constituída e como ela é operada (carga de lodo, temperatura de combustão, temperatura de esfriamento de gases, existência de precipitadores eletrostáticos, lavadores de gases, como são recolhidas as cinzas leves e as cinzas pesadas, que destino tem as cinzas leves e pesadas, dados relacionados aos parâmetros físico-químicos relativos às cinzas leves e pesadas, como é feita a amostragem dos gases e das cinzas (amostragem isocinética?) etc)

4.14. Se o lodo final é empregado como fertilizante (antes ou depois de processo de compostagem), informe os dados relativos às análises físico-químicas deste material.

4.15. Parâmetros de legislação municipal (ou estadual) pertinente ao lodo final e a sua reutilização ou destino final:

4.16. volume de produção de dregs e dados de sua caracterização físico-química:

4.17. volume de produção de grits e dados de sua caracterização físico-química:

4.18. volume de lama de cal produzida e sua caracterização físico-química?

4.19. Dregs, grits e lama de cal são reutilizados em solos florestais ou agriculturáveis? Se sim, descreva o processo de tratamento destes resíduos e sua caracterização final antes do seu emprego como corretivo de solo. Se houver outro destino para estes resíduos, descreva.

4.20. Legislação municipal (ou estadual) que deve ser atendida com relação a dregs, grits e lama de cal para sua reutilização

**Anexo B – Ficha Dióxido de Cloro e Amostragem das Indústrias de C&P do
Brasil**

2o Questionário para empresas de C&P

1. Qual a origem do dióxido de cloro empregado no branqueamento? Produzido na própria empresa ou comprado de terceiro?
2. Se produzido pela própria empresa, qual método é utilizado em sua produção (Redução do clorato de sódio? Qual o agente redutor utilizado? HCl, peróxido de hidrogênio, metanol ou outro? Por favor, descrever de forma breve mas detalhada o método empregado. Caso o dióxido seja comprado de terceiro, favor informar qual o fornecedor.
3. Qual a porcentagem de cloro elementar presente no dióxido de cloro produzido/comprado?
4. Algum material empregado nos diversos processos da fábrica pode vir contaminado com quantidades bem pequenas de cloro, compostos poliaromáticos ou dioxinas e furanos? Qualquer material que tenha sido submetido a processos de pirólise e/ou combustão pode conter dioxinas e furanos, a depender das condições de processo. Por exemplo, cal ou materiais cuja origem não se tem total certeza, misturados no combustível principal? Identifique as possíveis fontes de poluição por cloro na sua empresa.
5. As amostragens de resíduos sólidos (lodos, cinzas, dregs, grits, lama de cal, cal, cascas, etc) para que posteriormente sejam feitas as análises de dioxinas e furanos são de responsabilidade da própria empresa, do laboratório que faz as análises ou de terceiros? Em cada um destes casos possíveis, qual é o procedimento de amostragem adotado (tipo de frascos, forma de limpeza dos frascos, forma de coleta, etc)? Este procedimento segue alguma norma específica brasileira ou de agência ambiental de outro país?
6. Qual o critério empregado para a escolha do laboratório que fará as análises de dioxinas e furanos nos resíduos sólidos ou produtos de compostagem? É levado em consideração que os limites de quantificação devam ser da ordem de grandeza da unidade para que sejam alcançados níveis tão baixos como aqueles de solos e sedimentos reportados em diversas legislações de outros países?
7. Como é feita, pela empresa, a secagem (temperatura, tipo de forno ou estufa, etc) do resíduo sólido enviado para análise de dioxinas e furanos em laboratório comercial? Ou o material é enviado úmido para o laboratório?
8. Caso o resíduo sólido não seja enviado seco para laboratório, qual o teor de umidade do resíduo sólido submetido à análise de dioxinas e furanos? Este teor de umidade é determinado pela empresa ou pelo laboratório? Qual o método empregado para a determinação de umidade do resíduo sólido?
9. Os resultados reportados pelo laboratório que faz a análise de dioxinas e furanos reporta os resultados em base seca ou úmida de resíduo?

**Anexo C – Comunicação por correio eletrônico com Elisabeth Resek (US EPA/
Office of Water)**

02/11/2019

Gmail - Response to your EPA inquiry



Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Response to your EPA inquiry

2 mensagens

Resek, Elizabeth <Resek.Elizabeth@epa.gov>
Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

1 de novembro de 2019 10:00

Good morning,

So I finally heard back from our sister office under the Resource Conservation and Recovery Act.

Our office was part of a larger effort in the...early 90s...with the Water Office to address wastes and discharges from pulp and paper mills. The Office of Resource Conservation and Recovery (formerly the Office of Solid Waste) chose not to regulate the sludges. There are not any standards that came out of this in terms of limits when applied as fertilizer, etc., and there aren't any in our regulations.

I can check one additional office for you, but so far, there are no limits/requirements on pulp and paper mill sludges.

Kind Regards

Liz

[Elizabeth Resek, Biosolids Lead](#)
[Health and Ecological Criteria Division](#)
[Office of Science and Technology](#)
[EPA/Office of Water](#)
[202-566-1228](#)
resek.elizabeth@epa.gov

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: "Resek, Elizabeth" <Resek.Elizabeth@epa.gov>

1 de novembro de 2019 13:30

Hello Elizabeth,

Thank you so much for your efforts in helping me. This is a very important work and I am sure It will be a guide for the pulo and paper companies.

In case you also get a feedback from your other colleague, It will be also Very Nice.

Thanks!!

Best wishes,

Claudia Zini
[Texto das mensagens anteriores oculto]

**Anexo D – Comunicação por correio eletrônico com Natalie James
(CCME/Canadá)**

05/11/2019

Gmail - Canada: PCDD/F limits for P&P sludge - Oct 22, 2019



Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Canada: PCDD/F limits for P&P sludge - Oct 22, 2019

5 mensagens

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: shebert@ccme.ca, njames@ccme.ca
Cc: giovanni@gsaboia.com.br

22 de outubro de 2019 15:46

Dear Sirs,

My name is Claudia Zini and I am professor/researcher at UFRGS. Right now I am the supervisor of an undergrad research work where we are reviewing all the environmental PCDD/F limits for Pulp and Paper solid residues, including primary, secondary and tertiary sludge (or all mixed), dregs, grits, lime mud/sludge, wood bark, fly ash of recovery boilers and biomass boilers, as well as bottom ash of biomass boilers.

These type of materials are usually mixed to industrial ETE sludge for composting and the compost is after used as fertilizer of pH correction on agricultural soil.

Some other uses are ceramics, bricks, cement or even energy generation in incinerators and boilers. This last use also brings a concern about atmospheric emissions of dioxins and furans

Having read two texts concerning Candadian regulations (attached). I am not sure if these texts include:

- the updated PCDD/F limits for this subject
- the appropriate PCDD/F limits for land application (agricultural, industrial)
- the appropriate PCDD/F limits for the P&P solid residues or if they can be applied only to other type of residues

Could you please tell me if this is the law also for industrial sludge or if there is another one?

Which is tye TEF factor preferentially applied by Canada for industrial sludges: I-TEF, WHO2005 or WHO1998 for TEQ calculation?

This is a very important environmental issue in our country (Brazil) and it has been very difficul to have access to this information.

We (my student is Giovanni Saboia and is copied) are writing a monography on this subject that is going to be a guide for all the big pulp and paper companies

Loading forward to hearing from you at your earliest convenience I thank you in advance for your attention.

Best regards

Claudia Zini

--

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501 970, Porto Alegre, RS
55 51 3308 7217, 55 51 9 8142 3372, fax 55 51 33167304

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: njames@ccme.ca, ctran@ccme.ca

22 de outubro de 2019 15:50

05/11/2019

Gmail - Canada: PCDD/F limits for P&P sludge - Oct 22, 2019

Cc: giovanni@gsaboia.com.br

SEnding message also to Christine Tran, under the recommendation of
Sylvie Hebert

[Texto das mensagens anteriores oculto]

2 anexos

 **PCDD F Canadian Sediment Quality Guidelines 2001.pdf**
175K

 **PCDD F Canadian Soil Quality Guidelines 2002.pdf**
288K

Natalie James <njames@ccme.ca>

22 de outubro de 2019 16:13

Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Cc: "giovanni@gsaboia.com.br" <giovanni@gsaboia.com.br>, Christine Tran <CTran@ccme.ca>

Hello Claudia,

Thank you for your questions. CCME produces Canadian Environmental Quality Guidelines that are science-based goals that may or may not be used in the laws and regulations of the federal, provincial or territorial governments. CCME does not have authority to speak on behalf of any of our member governments. Because your questions are in regards to regulations, I would recommend that you contact the jurisdiction responsible for those regulations. For example, if you are interested in regulations that apply federally across Canada, you may wish to contact the departments of Environment and Climate Change Canada or Health Canada (more information here: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/chemical-substances.html>).

I am sorry I am unable to answer your questions directly. Please do not hesitate to contact me with any questions relating to the work of CCME.

Regards,

Natalie

Natalie James

Coordinator, Programs

Canadian Council of Ministers of the Environment

t 204-948-3025 | c 204-792-7712 | njames@ccme.ca

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

23 de outubro de 2019 07:14

Para: Natalie James <njames@ccme.ca>

Hello Natalie,

It has been very difficult to go through the Canadian sites to find specific regulations for PCDD/F in P&P sludges for land application, combustion, ceramics, etc.
Do you have any colleague that is from this area that you could indicate to us?

Thanks

05/11/2019

Gmail - Canada: PCDD/F limits for P&P sludge - Oct 22, 2019

Claudia

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Natalie James <njames@ccme.ca>

23 de outubro de 2019 16:28

Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Hi Claudia,

Unfortunately I do not have any contacts in the federal government who work on regulations for PCDD/F. I can only refer you to the federal representative on the CCME Contaminated Sites Working Group ([listed here](#)). She may be able to direct you to someone else in the federal government who may be able to answer your questions.

Again, my apologies for not being of more assistance.

Regards,

Natalie

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Anexo E – Comunicação por correio eletrônico com Julian Dafoe (Environment and Climate Change Canada)

05/11/2019

Gmail - RE: Canadá: Existing substances Branch Oct 25, 2019



Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

RE: Canadá: Existing substances Branch Oct 25, 2019

2 mensagens

Substances (EC) <ec.substances.ec@canada.ca>

25 de outubro de 2019 17:07

Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Cc: "giovanni@gsaboia.com.br" <giovanni@gsaboia.com.br>

Dear Professor Alcaraz Zini,

Thank you for your inquiry with the Substances Management Information Line at Environment and Climate Change Canada. This group administers the *New Substances Notification Regulations* and initiatives for certain existing substances under the Chemicals Management Plan as part of the *Canadian Environmental Protection Act, 1999* (CEPA). Although your inquiry does not directly relate to our activities, I have provided some links below to resources that should help you obtain the answers you are looking for.

The *Pulp and Paper Effluent Regulations* are prescribed under the *Fisheries Act*, and are administered by the Forest Products and Fisheries Act Division. You can request further information on the regulations at this email address: ec.refppper.ec@canada.ca.

The *Pulp and Paper Mill Effluent Chlorinated Dioxins and Furans Regulations* are prescribed under CEPA, and also administered by the Forest Products and Fisheries Act Division at Environment and Climate Change Canada. Their email address is ec.pflp-fpfa.ec@canada.ca.

The National Environmental Effects Monitoring (EEM) Office published a *2010 Pulp and Paper Environmental Effects Monitoring (EEM) Technical Guidance Document*. This group can be contacted by email at ec.eseeem.ec@canada.ca for further information.

I hope that these resources prove to be useful in your research.

Kind regards,

Julian

Julian Dafoe

Agent, ligne d'information de la gestion des substances, Direction générale des sciences et de la technologie
Environnement et Changement climatique Canada / Gouvernement du Canada
eccc.substances.eccc@canada.ca
Tél. : (819) 938-3232 or 1 (800) 567-1999 (sans frais au Canada)

Substances Management Information Line Officer, Science and Technology Branch
Environment and Climate Change Canada / Government of Canada

05/11/2019

Gmail - RE: Canada: Existing substances Branch Oct 25, 2019

eccc.substances.eccc@canada.ca

Tel: (819) 938-3232 or 1 (800) 567-1999 (toll free in Canada)

Please note that this e-mail does not constitute an endorsement from Environment Canada in respect of the substance referred hereto. Also note that this correspondence does not constitute an exemption from the application of any other laws (whether statutes, regulations or other) that may also apply to this substance or related activities. Please visit <http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca> to determine if the substance(s) you are inquiring about require(s) further reporting to Environment Canada under the Chemicals Management Plan.

Veillez noter que ce courriel ne constitue pas une approbation d'Environnement Canada à l'égard de la substance visée. Notez également que cette correspondance ne constitue pas une exemption de l'application de toute autre loi (si lois, règlements ou autres) qui peuvent également s'appliquer à la substance ou des activités connexes. S'il vous plaît visitez <http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca> pour déterminer si vous êtes sujet à soumettre d'autres informations ou rapports à Environnement Canada en vertu du plan de gestion des produits chimiques.

This message (and its files) is for the use of the individual or entity to which it is addressed only. It may contain information that is confidential. If you are not the intended recipient you are hereby notified that any dissemination, copying or distribution of this message, or files associated with this message, is strictly prohibited. If you have received this message in error, please notify us immediately by replying to the message and deleting it from your computer. Thank you!

Ce message (et ses fichiers) sont à l'usage de la personne ou l'entité à qui il est adressé uniquement. Il peut contenir des informations confidentielles. Si vous n'êtes pas le destinataire prévu, vous êtes avisé que toute diffusion, la reproduction ou la distribution de ce message, ou les fichiers associés à ce message, est strictement interdite. Si vous avez reçu ce message par erreur, veuillez nous en aviser immédiatement en répondant au message et le supprimer de votre ordinateur. Merci !

Gouvernement du Canada | Government of Canada

Canada

From: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Sent: Friday, October 25, 2019 8:46 AM

<https://mail.google.com/mail/u/0?ik=e756235704&view=pt&search=all&permthid=thread-f%3A1648397210726656990&simpl=msg-f%3A1648397...> 2/4

05/11/2019

Gmail - RE: Canadá: Existing substances Branch Oct 25, 2019

To: Substances (EC) <ec.substances.ec@canada.ca>
Cc: giovanni@gsaboia.com.br
Subject: Canadá: Existing substances Branch Oct 25, 2019

Dear Sirs,

I have found your emails in the following address:

<https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/canadian-environmental-protection-act-registry/substances-list/priority-list.html>

My name is Claudia Zini and I am professor/researcher at UFRGS. Right now I am the supervisor of an undergrad research work where we are reviewing all the environmental PCDD/F limits for Pulp and Paper solid residues, including primary, secondary and tertiary sludge (or all mixed), dregs, grits, lime mud/sludge, wood bark, fly ash of recovery boilers and biomass boilers, as well as bottom ash of biomass boilers. These type of materials are usually mixed to industrial ETE sludge for composting and the compost is after used as fertilizer of pH correction on agricultural soil. Some other uses are ceramics, bricks, cement or even energy generation in incinerators and boilers. This last use also brings a concern about atmospheric emissions of dioxins and furans.

Having read two texts concerning Canadian regulations (attached). I am not sure if these texts include: - the updated PCDD/F limits for this subject.

- the appropriate PCDD/F limits for land application (agricultural, industrial)
- the appropriate PCDD/F limits for the P&P solid residues or if they can be applied only to other type of residues

Could you please tell me if this is the law also for industrial sludge or if there is another one? Which is the TEF factor preferentially applied by Canada for industrial sludges: I-TEF, WHO2005 or WHO1998 for TEQ calculation?

I have gone through other documents also, but it has been very difficult to find limit values for these solid residues

This is a very important environmental issue in our country (Brazil) and it has been very difficult to have access to this information. We (my student is Giovanni Saboia and is copied) are writing a monography on this subject that is going to be a guide for all the big pulp and paper companies

Loading forward to hearing from you at your earliest convenience I thank you in advance for your attention.

05/11/2019

Gmail - RE: Canadá: Existing substances Branch Oct 25, 2019

Best regards

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501 970, Porto Alegre, RS

55 51 3308 7217, 55 51 9 8142 3372, fax 55 51 33167304

Substances (EC) <ec.substances.ec@canada.ca>
Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Cc: "giovanni@gsaboia.com.br" <giovanni@gsaboia.com.br>

25 de outubro de 2019 17:10

Dear Professor Alcaraz Zini,

I also wanted to include contact information for the Canadian Council of Ministers of the Environment, who published the two reports that you attached in your email.

Their web page with contact information is at: <https://www.ccme.ca/en/about/Contacts/secretariat.html>

[Texto das mensagens anteriores oculto]

**Anexo F – Comunicação por correio eletrônico com Alessandro Abbà
(Assistant Professor, Univeristy of Brescia)**

22/10/2019

Gmail - limits for PCDD/F in P&P industrial sludge in Italy and Europe



Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

limits for PCDD/F in P&P industrial sludge in Italy and Europe

3 mensagens

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

17 de outubro de 2019 10:21

Para: alessandro.abba@unibs.it

Cc: giovanni@gsaboia.com.br

Dear Dr. Alessandro,

My name is Claudia Zini and I am professor/researcher at UFRGS.

Having read the text of D.G.R Lombardy X/2031/2014 (attached) I could not find the limits for PCDD/F for the case of primary, secondary and tertiary sludge (or all mixed) from the pulp and paper (P&P) industry, neither from any other industry. I am not sure if this attached law encompasses industrial sludge. I have also read a paper of yours and Collivignarelli about the same subject and could not come to a final conclusion.

Could you please tell me if this is the law also for industrial sludge or if there is another one?

In addition, I would be interested in Italian or European limits for PCDD/F in dregs, grits, lime mud/sludge, fly ash of recovery boilers and biomass boilers, as well as bottom ash of biomass boilers. These type of materials are usually mixed to industrial ETE sludge for composting and the compost is after used as fertilizer of pH correction on agricultural soil.

Some industries burn their sludge in biomass boilers. It would be of help also if you could give me any hint about specific limits of PCDD/F in atmospheric emissions in these cases. There is a lot of data about incineration process of municipal solid residues, but not much about P&P industries

This is a very important environmental issue in our country and it has been very difficult to have access to this information.

We (my student is Giovanni Saboia and is copied) are writing a monography on this subject that is going to be a guide for all the big pulp and paper companies

Loading forward to hearing from you at your earliest convenience I thank you in advance for your attention.

Best regards

Claudia Zini

--

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501 970, Porto Alegre, RS
55 51 3308 7217, 55 51 9 8142 3372, fax 55 51 33167304

 **D.G.R. Lombardy X.2031.2014.pdf**
1784K

Alessandro Abbà <alessandro.abba@unibs.it>

20 de outubro de 2019 06:22

Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Cc: giovanni@gsaboia.com.br

Dear Prof. Claudia Zini,

the DGR 2031/2014 that you have attached is valid in Lombardy Region. Recently, the DGR 2031/2014 was integrated and modified with the decree n. 6665 (14th May 2019) The Lombardy Region provided a specific legislation due to the high amount of sludge landspread on agricultural land. In this context, the sludge derived from treatment of urban wastewater (classified with european waste code (EWC) 19 08 05) represent the main amount of sludge reused on agricultural land.

In Europe, the wastes from pulp and paper industry are classified with EWC family 03 03.

In the DGR of Lombardy (see page 24 - Appendix 3) the EWC 03 03 11 (sludge from on-site effluent treatment (only

22/10/2019

Gmail - limits for PCDD/F in P&P industrial sludge in Italy and Europe

derived from biological treatments) other than those mentioned in EWC 03 03 10) can be reused in agricultural land. In this case the PCDD/F limit in the sludge that can be reused on agricultural land is 25 ng/kgSS (SS means dry matter).

As concerns the other kinds of reusing options for P&P sludge, in Italy, the Ministerial Decree 5th February 1998, modified with Ministerial Decree 186/2006 (see the attachment), regulates the waste reuse in simplified procedure. In this case the sludge from P&P industry:

- can be reused in the paper industry in order to produce pulp and paper; in the brick industry; for the cement and concrete production (with the exclusion of EWC 03 03 11) and so on (see pages 30 and 31 section 12.1); in this cases, no limits for PCDD/F are provided for;
- can be used (using dried sludge with characteristics reported in the Table) to produce energy in WTE plants with thermal power higher than 6 MW (see page 55 - section 12); in this case, the PCDD/F limit is 0,1 ng/Nmc in the gaseous emissions.

I hope that I gave you useful information.

Best regards.

Alessandro Abbà

[Texto das mensagens anteriores oculto]

--
--

Ing. Alessandro Abbà, Ph.D.
Ricercatore a tempo determinato, tipo A
Dipartimento di Ingegneria Civile, Architettura, Territorio, Ambiente e di Matematica
Università degli Studi di Brescia
via Branze, 43 - 25123 Brescia
Tel. 0303711303

Eng. Alessandro Abbà, Ph.D.
Assistant Professor (fixed term)
Department of Civil, Environmental, Architectural Engineering and Mathematics
University of Brescia
via Branze, 43 - 25123 Brescia, I
Phone +39 0303711303

Informativa sulla Privacy: <http://www.unibs.it/node/8155>

2 anexos

 **D.d.u.o.+6665_2019.pdf**
508K

 **004-DM_05.02.98.pdf**
706K

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: Alessandro Abbà <alessandro.abbà@unibs.it>
Cc: giovanni@gsaboia.com.br

20 de outubro de 2019 11:56

Thank you very much Dr. Alessandro!

The information you have provide is certainly very useful!

Best wishes

Cláudia Zini

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Anexo G – Comunicação por correio eletrônico com Timo Seppälä (Senior adviser, Finnish Environment Institute/Contaminants)

04/11/2019

Gmail - Finland: PCDD/F limits for P&P sludge



Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Finland: PCDD/F limits for P&P sludge

15 mensagens

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: timo.seppala@ymparisto.fi

23 de outubro de 2019 07:21

Dear Sirs,

My name is Claudia Zini and I am professor/researcher at UFRGS. Right now I am the supervisor of an undergrad research work where we are reviewing all the environmental PCDD/F limits for Pulp and Paper solid residues, including primary, secondary and tertiary sludge (or all mixed), dregs, grits, lime mud/sludge, wood bark, fly ash of recovery boilers and biomass boilers, as well as bottom ash of biomass boilers.

These type of materials are usually mixed to industrial ETE sludge for composting and the compost is after used as fertilizer of pH correction on agricultural soil.

Some other uses are ceramics, bricks, cement or even energy generation in incinerators and boilers. This last use also brings a concern about atmospheric emissions of dioxins and furans

I am aware of the existence of the European Environmental Code (2014/955/EU) and that it classifies different kinds of residues from multiple sources. Therefore, I am interested in regulations concerning limits of dioxins and furans (PCDD/F) in residues classified in EWC 03 03 01 - 03 03 11 and that are prone to reuse.

Could you please send me any regulation that may be of any assistance to this research work?

This is a very important environmental issue in our country (Brazil) and it has been very difficult to have access to this information.

We (my student is Giovanni Saboia and is copied) are writing a monography on this subject that is going to be a guide for all the big pulp and paper companies

Loading forward to hearing from you at your earliest convenience I thank you in advance for your attention.

Best regards

--

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501 970, Porto Alegre, RS
55 51 3308 7217, 55 51 9 8142 3372, fax 55 51 33167304

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: giovanni@gsaboia.com.br

23 de outubro de 2019 07:21

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

23 de outubro de 2019 09:12

Dear Claudia,

Thank you for your email.

04/11/2019

Gmail - Finland: PCDD/F limits for P&P sludge

When it comes PCDD/F limits this is easy: if the concentrations are higher than 15 ppb TEQ, there cannot be reuse.

The waste has to be treated according to Article 7 of the POPs Regulation 1021/2019

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019R1021&from=EN>

Artigo 7.o Gestão de resíduos

1. Os produtores e os detentores de resíduos devem envidar todos os esforços razoáveis para evitar, caso seja viável, a contaminação desses resíduos com substâncias enumeradas no anexo IV.

2. Não obstante o disposto na Diretiva 96/59/CE do Conselho, os resíduos que consistam em qualquer das substâncias enumeradas no anexo IV do presente regulamento, que as contenham ou que estejam por elas contaminados, devem ser eliminados ou valorizados, sem demora indevida e nos termos do anexo V, parte 1, do presente regulamento, de uma forma que garanta que o teor de POP seja destruído ou irreversivelmente transformado, de modo a que os resíduos e as libertações remanescentes não apresentem características de POP.

Diluting waste with "clean" waste to reduce the contaminat concentration to avoid this is prohibited in the regulation on waste.

When it comes to waste that is below 15 ppb (the limit set in POPs regulation annex IV), it is more complicated. I think there is no provision to prevent dilution and mixing and doing whatever you want with the waste. I will need to check that from my waste colleagues though.

Hope this helps.

Best regards

Timo

Timo Seppälä

Ylitarkastaja, SYKE / haitalliset aineet

puh. 0400 148 643

Senior adviser, Finnish Environment Institute / Contaminants

mob. + 358 400 148 643

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

24 de outubro de 2019 06:42

<https://mail.google.com/mail/u/0?ik=e756235704&view=pt&search=all&permthid=thread-a%3Ar4258370310999664831&simpl=msg-a%3Ar-6760...> 2/7

04/11/2019

Gmail - Finland: PCDD/F limits for P&P sludge

Para: giovanni@gsaboia.com.br

Bom dia Giovanni,

Veja se a explicação enviada te esclarece e se precisas fazer mais perguntas

Claudia

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

24 de outubro de 2019 16:14

Para: Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>

Cc: giovanni@gsaboia.com.br

Dear Timo,

I really thank you very much for your prompt response.

I had interpreted that law you mentioned as if the residue that contains more than 15 ppb would have to be necessarily destroyed. You mentioned that it might be transformed. OK!

Finding limits for other uses and of residues that are under this limit, has been really difficult.

The Brazilian companies want to land spread their "composts", or burn to generate energy or place them into bricks, etc.

All these uses should be regulated...

I will really appreciate if your colleague help us on this search, so we can find the "right numbers"!

It is indeed a polemic issue worldwide!

I will be waiting for your next email

Thanks a lot for your efforts!

Best wishes!

Claudia

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>

25 de outubro de 2019 04:04

Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

Cc: "giovanni@gsaboia.com.br" <giovanni@gsaboia.com.br>

Dear Claudia,

I am not sure I could imagine what transformation would mean in the case of dioxins, but in theory you could break down POPs into other intermediates which would no longer be considered POPs.

IPEN and other NGOs have long advocated for lowering the POPs waste limit value for PCDD/F to 1 ppb, which would then capture fly ashes from incineration, but as far as I know there is no country who would have a limit lower than 15 ppb.

Some information on concentrations in the EU can be found in the studies that were carried out for defining these limit values. Such as the study from 2005

https://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/pops_waste_full_report.pdf

04/11/2019

Gmail - Finland: PCDD/F limits for P&P sludge

If you at the table on page 40 there is some contamination data. It would seem that the ashes from wood incineration have very low concentrations.

A colleague of mine wrote in my opinion an excellent and progressive analysis on management of waste containing POPs

<http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/10024/79201>

This might be the only publication on this that makes sense =)

The challenge is that in principle Stockholm Convention requires you treat everything as POPs waste. This means everything above unintentional trace contamination. However, in practice it has been considered that waste between UTC and low POP content limit value in Annex 4 to the EU POP regulation can be treated using other methods than irreversible transformation and destruction. So there is a need to treat that waste as well, but it is in practice not implemented. One has to remember, however, that the waste could be below POP waste level, but nevertheless hazardous waste (like is the case with SCCPs in the EU: POP waste level is 10 000 ppm and hazardous waste level 2500 ppm).

Of course your national legislation could say something about dilution of waste? If you mix waste with another fraction in order to reduce concentrations is prohibited but if you do it for other purposes, it might be ok (provided that the levels are lower than 15 ppb).

Best regards

Timo

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Cc: giovanni@gsaboia.com.br

28 de outubro de 2019 12:59

Hello Timo,

Your comments are very helpful, as you gave us a general landscape of the subject. However, it is still a challenge to find guidelines of PCDDF concentrations in P&P solid residues (or other industries) for several applications, such as combustion, composting, production of bricks, etc.

In case your colleague that works with solid waste may give us more info on that we will very much appreciate it

Thanks

Claudia

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Cc: "giovanni@gsaboia.com.br" <giovanni@gsaboia.com.br>

29 de outubro de 2019 10:21

04/11/2019

Gmail - Finland: PCDD/F limits for P&P sludge

Dear Claudia,

This is what I got from my waste colleagues:

there are no specific limit values for PCDD/F for sludges or waste from pulp and paper, but the limit value in POP regulation applies. The environmental permits may issue lower limit values for management of the waste as necessary, but these are not stemming from any legally set values.

In addition, there could be criteria for "fertilizers made of recycled materials" but I will need to come back to that later as I found no information on whether there are limit values or not.

Have you seen this, a bit outdated but interesting: <https://ec.europa.eu/environment/archives/dioxin/pdf/dioxin.pdf>

Best regards,

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Cc: "giovanni@gsaboia.com.br" <giovanni@gsaboia.com.br>

29 de outubro de 2019 09:31

Dear Timo,

Thanks a lot for your efforts in helping us!

We wish to provide an appropriate guideline for the industry and also for the Environmental Agency.

Best wishes

Claudia

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Cc: giovanni@gsaboia.com.br

29 de outubro de 2019 09:37

Hi Timo

Very interesting the document, although a bit outdated as you said

Thanks

Claudia

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Cc: "giovanni@gsaboia.com.br" <giovanni@gsaboia.com.br>

29 de outubro de 2019 10:43

Hi,

There might be something more recent here: <https://ec.europa.eu/environment/archives/dioxin/doing.htm>

[Texto das mensagens anteriores oculto]

04/11/2019

Gmail - Finland: PCDD/F limits for P&P sludge

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Cc: giovanni@gsaboia.com.br

29 de outubro de 2019 09:49

Super Thanks!

Claudia
[Texto das mensagens anteriores oculto]

Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Para: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

29 de outubro de 2019 11:00

Some relevant EU level information can also be found on our Union Implementation Plan

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52014SC0172>

This is currently under review and a new one should be published in a few months.

Sorry if you have these already, but I also know these are pretty hard to come by unless you know to look for them =)

Timo

Lähettyjä: Claudia Alcaraz Zini [mailto:claudialcaraz@gmail.com]
Lähetetty: 29. lokakuuta 2019 14:37

[Texto das mensagens anteriores oculto]

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: giovanni@gsaboia.com.br

29 de outubro de 2019 10:02

Mais informação sobre EU enviada pelo Timo

Abs

Claudia

----- Forwarded message -----
De: **Seppälä Timo** <timo.seppala@ymparisto.fi>
Date: ter, 29 de out de 2019 às 11:00
Subject: VS: Finland: PCDD/F limits for P&P sludge
To: Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>

[Texto das mensagens anteriores oculto]

[Texto das mensagens anteriores oculto]

Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com>
Para: Seppälä Timo <timo.seppala@ymparisto.fi>
Cc: giovanni@gsaboia.com.br

29 de outubro de 2019 10:03

Hi Timo

I thank you very much for the documents and links!

04/11/2019

Gmail - Finland: PCDD/F limits for P&P sludge

Best wishes

Claudia

[Texto das mensagens anteriores oculto]

**Anexo H – Comunicação por correio eletrônico com Mag. Felizitas Zeit
(Umweltbundesamt GmbH - Áustria)**

26/11/2019

Chasque Webmail :: AW: Dioxins and Furans_Legislation

Assunto AW: Dioxins and Furans_Legislation
Remetente Pruefstelle <Pruefstelle@umweltbundesamt.at>
Para giovanni.saboia@ufrgs.br <giovanni.saboia@ufrgs.br>
Cópia Scharf Sigrid <sigrid.scharf@umweltbundesamt.at>
Data 2019-09-03 12:00



Dear Giovanni,

Austria as an EU member country has the same regulations as all other EU countries:

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52001DC0593>
<https://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/wid/legislation.htm>

These are just two examples of the dioxin legislation. If you need more information please contact <https://eur-lex.europa.eu/homepage.html> directly.

The laws you mentioned below are not the current versions (1994!).

Kind regards,
Felizitas

Mag. Felizitas Zeitz, MSc

Business Development Umweltanalytik

T: +43-(0)1-313 04/2222

pruefstelle@umweltbundesamt.at

Umweltbundesamt GmbH
Prüfstelle für Umwelt-, GVO- und Treibstoffanalytik
Spittelauer Lände 5
1090 Wien
Österreich/Austria
<http://www.umweltbundesamt.at>

Folgen Sie uns auch auf [Twitter](#) und [LinkedIn](#).

Firmenbuchnummer (Identification-No): FN 187010s

Firmenbuchgericht: Handelsgericht Wien

Die Informationen in dieser Nachricht sind vertraulich und ausschließlich für die/den AdressatIn bestimmt. Sollten Sie diese Nachricht irrtümlich erhalten haben, benachrichtigen Sie bitte umgehend die/den SenderIn und löschen Sie das Original. Jede andere Verwendung dieses E-Mails ist untersagt.

Datenschutzmitteilung: Die Umweltbundesamt GmbH verarbeitet personenbezogene Daten. Mehr Informationen finden Sie in der [Datenschutzmitteilung](#).

 Please consider the environment before printing this e-mail !

Von: Giovanni Garcia Saboia De Albuquerque [mailto:]

Gesendet: Montag, 02. September 2019 18:12

An: Office@umweltbundesamt.at

Betreff: Dioxins and Furans_Legislation

Dear Austrian Environmental Agency team,

Initially, I would like to present myself. I am Giovanni, a chemistry student at Universidade Federal do Rio Grande do Sul. I am currently working on my undergraduate thesis. It consists in an environmental diagnostic of the production of dioxins and furans in solid wastes from Pulp and Paper Mills in Brasil.

Having said that, I would like to ask for some help. Could you mail me the regulations currently available in Austria regarding dioxins please?
Also, I have found documents that cite BGB1. Nr. 1007/1994, LGB1. Nr. 21/1993 and LGB1. 6160/2-0, 80/94. Could you send me these legislations in pdf please?

With sincere thanks,

--

Giovanni G. Saboia De Albuquerque

26/11/2019

Chasque Webmail :: AW: Dioxins and Furans_Legislation

Graduando em Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Fone: (51) 8526-0997

Anexo I – Comunicação por correio eletrônico com Mike Scozzafava (USEPA)

05/01/2020

Fwd: Mike Scozzafava and USA: PCDD/F limits for P&P sludge Dec 7 2019

Fwd: Mike Scozzafava and USA: PCDD/F limits for P&P sludge Dec 7 2019

"Claudia Alcaraz Zini" <claudialcaraz@gmail.com>

5 de janeiro de 2020 16:24

Para: Scozzafava.michaelE@epa.gov, "Resek, Elizabeth" <Resek.Elizabeth@epa.gov>

Cc: giovanni@gsaboia.com.br

Dear Dr. Michael,

Happy New Year!

On Dec 7, I sent you a message with some questions (above), but it seems it has not reached you yet. Your colleague, Elizabeth Resek gave us information on contact details of yours.

Please, let me know if you can help us with some information.

Thanks

Claudia Zini

Em sáb., 7 de dez. de 2019 às 19:33, Claudia Alcaraz Zini <claudialcaraz@gmail.com> escreveu:

Dear Dr. Mike,

Your colleague Elisabeth Resek from USEPA (email attached) told me to send this message to you. In fact, I have already sent this message to several professionals of USEPA, but could not get a response from them. I hope that you may help us and would like to thank you for any possible contribution of yours.
Below is the message formerly sent to other email addresses of USEPA:

Dear Sirs,

My name is Claudia Zini and I am professor/researcher at UFRGS.

Having read the attached text and many others, I could not find the updated limits for PCDD/F for the case of primary, secondary and tertiary sludge (or all mixed) from the pulp and paper (P&P) industry, neither from any other industry. The documents that come up when we search papers and laws are the ones from the 90s

We have gone through many USA documents, but it is difficult to find updated regulations about dioxins and furans in Pulp and paper mill residues, such as the document attached where we also found your email address and we are wondering if you can address our questions

EPA Unable to Assess the Impact of Hundreds of Unregulated Pollutants in Land-Applied Biosolids on Human Health and the Environment
Report No. 19-P-0002 November 15, 2018

<https://archive.epa.gov/epa/aboutepa/epa-regulate-dioxin-paper-industry.html>

The text on this site is from the 90s, but it says on the bottom part that it was updated in 2016. However, it does not carry enough information about PCDD/F limits

Could you please tell me if this is the law also for industrial sludge or if there is another one?

In addition, I would be interested in the Australian or European or/and USA limits for PCDD/F in dregs, grits, lime mud/sludge, fly ash of recovery boilers and biomass boilers, as well as bottom ash of biomass boilers. These type of materials are usually mixed to industrial ETE sludge for composting and the compost is after used as fertilizer of pH correction on agricultural soil.

Some industries burn their sludge in biomass boilers. It would be of help also if you could give me any hint about specific limits of PCDD/F in atmospheric emissions in these cases. There is a lot of data about incineration process of municipal solid residues, but not much about P&P industries

This is a very important environmental issue in our country (Brazil) and it has been very difficult to have access to this information.

We (my student is Giovanni Saboia and is copied) are writing a monography on this subject that is going to be a guide for all the big pulp and paper companies

05/01/2020

Fwd: Mike Scozzafava and USA: PCDD/F limits for P&P sludge Dec 7 2019

Looking forward to hearing from you at your earliest convenience I thank you in advance for your attention.

Best regards

--

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501 970, Porto Alegre, RS
55 51 3308 7217, 55 51 9 8142 3372, fax 55 51 33167304

--

Profa. Dra. Claudia Alcaraz Zini

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501 970, Porto Alegre, RS
55 51 3308 7217, 55 51 9 8142 3372, fax 55 51 33167304

Anexo J– Tabela comparativa dos laboratórios com matrizes, CRL, normas e procedimentos, e limites de quantificação para cada congênero.

COMPOSTO	ÁGUA BRUTA, TRATADA PARA CONSUMO HUMANO, SALINA / SALOBRA E RESIDUAL		EMISSÕES ATMOSFÉRICAS		SOLOS E SEDIMENTOS		CINZAS		RESÍDUOS SÓLIDOS	
	Anatech ^a	SGS Environ Ltda. / SGS Cronolab ^b	Anatech ^a	SGS Environ Ltda. / SGS Cronolab ^b	Anatech ^a	SGS Environ Ltda. / SGS Cronolab ^b	Anatech ^a	SGS Environ Ltda. / SGS Cronolab ^b	Anatech ^a	SGS Environ Ltda. / SGS Cronolab ^b
	CRL0212	CRL0525	CRL0212	CRL0525	CRL0093	CRL0093	CRL0212	CRL0525	CRL0093	CRL0525
	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02	Preparo: POP-Q0034 Versão 05 Análise: POP-Q0035 Versão 02
NORMA E/OU PROCEDIMENTO	PA 7.2-6 EPA 8290A (2007)	PA 7.2-6 EPA 8290A (2007)	PA 7.2-6 EPA 8290A (2007)	PA 7.2-6 EPA 8290A (2007)	US EPA - SW846 Método 8290A rev.01, 2007	US EPA - SW846 Método 8290A rev.01, 2007	US EPA - SW846 Método 8290A rev.01, 2007	US EPA - SW846 Método 8290A rev.01, 2007	US EPA - SW846 Método 8290A rev.01, 2007	US EPA - SW846 Método 8290A rev.01, 2007
	LQ em pg/L	LQ em pg USEPA WHO ₂₀₀₅ TEQ/L	pg	pg USEPA WHO ₂₀₀₅ TEQ	pg	pg USEPA WHO ₂₀₀₅ TEQ	LQ em ng/kg	LQ em ng USEPA WHO ₂₀₀₅ TEQ/kg	LQ em ng/kg	LQ em ng USEPA WHO ₂₀₀₅ TEQ/kg
2,3,7,8-TCDD	10	2,50	6,0	5,00	1,0	5,00	1,0	0,0625	0,10	0,0625
1,2,3,7,8-PeCDD	10	6,25	6,0	12,50	2,5	12,50	1,0	0,1563	0,25	0,1563
1,2,3,4,7,8-HxCDD	10	0,625	6,0	1,25	2,5	1,25	1,0	0,0156	0,25	0,0156
1,2,3,6,7,8-HxCDD	10	0,625	6,0	1,25	2,5	1,25	1,0	0,0156	0,25	0,0156
1,2,3,7,8,9-HxCDD	10	0,625	6,0	1,25	2,5	1,25	1,0	0,0156	0,25	0,0156
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10	0,0625	6,0	0,125	2,5	0,125	1,0	0,00156	0,25	0,00156
OCDD	10	0,005	6,0	0,0075	5,0	0,0075	1,0	0,000131	0,50	0,000131
2,3,7,8-TCDF	10	0,25	6,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,00625	0,10	0,00625
1,2,3,7,8-PeCDF	10	0,188	6,0	0,375	2,5	0,375	1,0	0,00469	0,25	0,00469
2,3,4,7,8-PeCDF	10	1,875	6,0	0,375	2,5	0,375	1,0	0,00469	0,25	0,00469
1,2,3,4,7,8-HxCDF	10	0,625	6,0	1,25	2,5	1,25	1,0	0,0156	0,25	0,0156
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10	0,625	6,0	1,25	2,5	1,25	1,0	0,0156	0,25	0,0156
1,2,3,7,8,9-HxCDF	10	0,625	6,0	1,25	2,5	1,25	1,0	0,0156	0,25	0,0156
2,3,4,6,7,8-HpCDF	10	0,625L	6,0	0,125	2,5	0,125	1,0	0,00156	0,25	0,00156
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10	0,0625	6,0	0,125	2,5	0,125	1,0	0,00156	0,25	0,00156
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10	0,0625	6,0	1,25	2,5	1,25	1,0	0,00156	0,25	0,00156
OCDF	10	0,005	6,0	0,0075	5,0	0,0075	1,0	0,000131	0,50	0,000131