**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

RENATA PINHO DA SILVA

**Determinação de HPA em ambiente ocupacional
de Indústria de Cimento que co-processa
resíduos**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
09/02/2009

RENATA PINHO DA SILVA

Determinação de HPA em ambiente ocupacional de
Indústria de Cimento que co-processa resíduos

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Analítica)

Orientador(a): Prof. Dr. Jorge Cesar Masini

São Paulo

2009

Silva, Renata Pinho da
S586de Determinação de HPA em ambiente ocupacional de indústria
de cimento que co-processa resíduos / Renata Pinho da Silva. --
São Paulo, 2009.
164p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Masini, Jorge Cesar

I. Análise cromatografica : Química ambiental I. T. II.
Masini, Jorge Cesar, orientador.

540amb CDD

Renata Pinho da Silva

Determinação de HPA em ambiente ocupacional de Indústria de Cimento que co-processa resíduos.

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre
.....

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico esse trabalho a todos que sonham e lutam todos os dias, por um mundo mais justo e igualitário. Esse é o meu sonho... e esse trabalho é parte da minha luta!

AGRADECIMENTOS

À CNPQ pela bolsa concedida e todo o apoio no desenvolvimento do trabalho.

À FUNDACENTRO...

À FAPESP...

A todos que ajudaram e me acompanharam nesses anos...

Ao Marcos amigo e companheiro de todos os momentos...

Aos meus familiares...

Aos amigos do Prestes Vestibulares que sempre me deram ânimo para continuar.

Aos funcionários da Fundacentro que apoiaram o trabalho...

Aos amigos do IQ – USP...

Aos amigos distantes do IQ – UNESP que iniciaram essa nova jornada da minha vida.

A eterna amiga e Prof. Mary Rosa obrigada pelo incentivo e pelo trabalho.

A Luiza Maria pela confiança e pela garra em lutar sempre pelos seus ideais.

Ao Jorge pela orientação e principalmente pela ajuda nos momentos mais difíceis.

Ao Marcelo pelas viagens que sempre me deram um fôlego para continuar.

Ao André exemplo de determinação.

Ao Carlito pelas palavras de incentivo e apoio.

A Luciana Bagdeve amiga e exemplo.

A todos do Laboratório LQAAA...

Ao meu irmão Robson que sempre foi um exemplo de superação.

Aos meus pais...

Ao meu filho... que ocupou individualmente mais de um ano da minha vida, porém me proporcionou o melhores momentos e o melhor ano...você é o meu tesouro.

RESUMO

Silva, R. P. **Determinação de HPA em ambiente ocupacional de Indústria de Cimento que co-processa resíduos**. 2009. 164p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O co-processamento de resíduos em fornos de cimenteiras é uma alternativa de destinação de resíduos que consiste em substituir combustíveis ou matérias primas usados na fabricação do clínquer por diversos resíduos que apresentem poder calorífico e propriedades similares. Os resíduos são co-processados a temperaturas altas, porém podem ocorrer emissões de diversos poluentes devido a variedade de resíduos que podem ser co-processados. Entre esses poluentes estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), que podem ser emitidos nas chaminés dos fornos das cimenteiras, ou também podem estar presentes no ambiente interno das mesmas. Considerando que os HPA são compostos orgânicos que apresentam potencial carcinogênico e/ou mutagênico, e assim oferecem risco à saúde humana, esse estudo tem o objetivo apresentar uma avaliação preliminar da presença e dos níveis de concentração de HPA em uma indústria de cimento que co-processa resíduos. As análises de HPA no ambiente ocupacional foram realizadas seguindo a metodologia proposta do NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). Para isso utilizou-se como ferramenta analítica a técnica de cromatografia a líquido de alto desempenho (CLAE) com detecção por fluorescência, acompanhada da otimização e avaliação dos principais parâmetros analíticos do método, possibilitando assim a determinação dos 17 HPA prioritários pela NIOSH com confiabilidade analítica. Os resultados indicaram a presença de vários HPA no ambiente de trabalho estudado, porém numa concentração baixa (faixa de ng.m^{-3}) e dentro da faixa de concentração encontrada em trabalhos em ambientes convencionais. Este estudo foi desenvolvido com a colaboração da FUNDACENTRO/MTE.

Palavras-chave: co-processamento; HPA; HPLC; fluorescência; ocupacional.

ABSTRACT

Silva, R. P. **Determination of PAH in Occupational Environment of a Cement Industry Co-Processing Residues.** 2009. 164p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The co-processing of residues in furnaces of cement industries is an alternative to dispose residues by substituting conventional combustibles and raw materials used for production of clinker by diverse organic residues of similar properties and calorific power. Co-processing is made at high temperatures, but emission of diverse pollutants may occur as a consequence of the large diversity of residues that are processed. Among these pollutants, Polycyclic Hydrocarbons (PAH) may be either emitted in the chimneys of the furnaces, or be present in the interior ambient of these industries. PAH pose risk to human health because they are organic compounds having potential carcinogenic and mutagenic activities. The present study aims to show the results of a preliminary evaluation of the presence and concentration levels of PAH in a cement industry co-processing residues. PAH analyses in the occupational environment were made according the methodology recommended by NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health). High performance chromatography (HPLC) with fluorescence detection was the analytical technique used for analyses. Optimization and evaluation of the major analytical parameters allowed the determination of the 17 PAH prioritized by NIOSH to be made with analytical confidence. Results showed the presence of several PAH in the studied environment, but at low concentrations (in the range of ng.m^{-3}). These concentrations are of similar magnitude to the ones found in conventional environments. The present study was made in collaboration with FUNDACENTRO/MTE.

Keywords: co-processing; PAH; HPLC; fluorescence; occupational

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente,
SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento
ABETRE - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
SO_x – Óxidos de enxofre
NO_x – Óxidos de nitrogênio
ppmV – Parte por milhão (em unidade de volume)
PCOPs - Principais Compostos Orgânicos Perigosos
SLAP - Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras
FEEMA - Função Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
POPs - poluentes orgânicos de grande persistência
EPA - Environmental Protection Agency
NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health
NAP - Naftaleno
ACE - Antraceno
APT - Pireno
FOR - Criseno
PHE - Fenantreno
ANT - Benzo[a]pireno
FLU - Dibenzo[a,h]antraceno
PYR - Benzo[a]antraceno
BaA - Benzo[e]pireno
CHR - Benzo[g,h,i]perileno
BeP - Acenafteno
BbF - Acenaftileno
BkF - Fluoreno
BaP - Fluoranteno
DBA - Benzo[k]fluoranteno
BghiP - Benzo[b]fluoranteno
INP - Indeno[1,2,3-c,d]pireno
PF - Ponto de fusão
PE - Ponto de ebulição
CAS RN - Número de registro no Chemical Abstracts
IARC - International Agency for Research on Câncer
ACGIH - American Conference of Governmental Hygienists ()

BSF - Benzene Soluble Fraction
GC - cromatografia à gás
CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência
F.I.D. - ionização em chama
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
LD – Limite de detecção
LQ – Limite de quantificação
XAD-2 - Resina de estireno divinilbenzeno
MP – Material particulado
UV - Ultravioleta
FL – Fluorescência
 R^2 - Coeficiente de correlação
A – Coeficiente Linear
B – Coeficiente Angular
Ppt – Partes por trilhão

TABELAS

<i>Tabela 1: Limites máximos de emissão de poluentes regulamentados pela Resolução 264 do CONAMA:</i>	25
<i>Tabela 2: Limites máximos de emissão de efluentes atmosféricos regulamentados pela CETESB</i>	27
<i>Tabela 3: Nomes e abreviaturas dos HPA indicados pela EPA e pelo NIOSH.</i>	35
<i>Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos HPA.</i>	37
<i>Tabela 5: Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA</i>	41
<i>Tabela 6: Padrões de exposição ocupacional e classificação segundo a ACGIH.</i>	44
<i>Tabela 7: Características dos padrões sólidos de HPA utilizados.</i>	55
<i>Tabela 8: Faixa de concentração utilizada para realização do estudo de linearidade em 10 níveis de concentração.</i>	59
<i>Tabela 9: Níveis de concentração utilizados para elaboração da curva analítica.</i>	60
<i>Tabela 10: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA I, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)</i>	96
<i>Tabela 11: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA II, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)</i>	96
<i>Tabela 12: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA III, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)</i>	97
<i>Tabela 13: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA IV, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)</i>	98
<i>Tabela 14: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA V, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)</i>	99
<i>Tabela 15: Detecção dos HPA proposta pelo método NIOSH.</i>	104
<i>Tabela 16: Comprimentos de ondas utilizados no detector de fluorescência.</i>	105
<i>Tabela 17: Concentração dos HPA no estudo das condições cromatográficas.</i>	108
<i>Tabela 18: Tempos de retenção e desvios obtidos na curva analítica.</i>	112
<i>Tabela 19: Coeficientes de correlação linear e angular obtidos no estudo de linearidade dos HPA, na faixa de concentração estudada.</i>	113
<i>Tabela 20: Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) obtidos na determinação de HPA</i>	120
<i>Tabela 21: Comparação do LD e LQ obtidos no método proposto com os expressos no método 5506 da NIOSH.</i>	121
<i>Tabela 22: Precisão das análises em três níveis de concentração.</i>	122
<i>Tabela 23: Massa injetada ao XAD-2 e ao filtro de Teflon para os testes de otimização da metodologia de extração.</i>	123
<i>Tabela 24: Massa injetada ao XAD-2 e ao filtro de Teflon para o teste de recuperação.</i>	126
<i>Tabela 25: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estocagem de resíduos – ponto estático.</i>	135
<i>Tabela 26: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estocagem de resíduos – ponto móvel – funcionário 1.</i>	136
<i>Tabela 27: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estocagem de resíduos – ponto móvel – funcionário 2.</i>	137
<i>Tabela 28: Resultados obtidos de concentração de HPA do forno 1 – Sem adição de resíduos.</i>	140

<i>Tabela 29: Resultados obtidos de concentração de HPA do forno 2 – Com adição de resíduos.</i>	<i>___ 141</i>
<i>Tabela 30: Resultados obtidos de concentração de HPA da torre de pré-calcinação.</i>	<i>_____ 143</i>
<i>Tabela 31: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de moagem do clínquer.</i>	<i>_____ 145</i>
<i>Tabela 32: Resultados obtidos de concentração de HPA no setor de ensacamento do cimento.</i>	<i>___ 147</i>
<i>Tabela 33: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estoque do coque.</i>	<i>_____ 150</i>

FIGURAS

Figura 1: Localização das indústrias de cimento no Brasil.	24
Figura 2: Estrutura química dos HPA indicados pela EPA e NIOSH	36
Figura 3: Distribuição dos HPA na fase vapor e partícula dependendo da pressão de vapor.	38
Figura 4: Mecanismo de formação do benzo[a] pireno.	39
Figura 5: Fluxograma do procedimento de otimização de extração do filtro de teflon.	63
Figura 6: Fluxograma do procedimento de otimização de extração do XAD .	64
Figura 7: Estoque de pneus picados para o co-processamento.	70
Figura 8: Área de entrada de resíduos manual do forno.	72
Figura 9: Entrada de pneus picados por esteira automática.	73
Figura 10: Forno de clínquer.	73
Figura 11: Estoque de pneus.	75
Figura 12: Acúmulo de água e inseticida no pneu.	75
Figura 13: Forno de clínquer e seus arredores.	79
Figura 14: Tanques de armazenamento de resíduos	80
Figura 15: Bomba de recebimento de resíduos.	80
Figura 16: Vista aérea do estoque de resíduos.	82
Figura 17: Suporte para a disposição dos tambores e retiradas dos resíduos.	83
Figura 18: Local de mistura dos resíduos.	83
Figura 19: Resíduos sólidos que serão encaminhados para a moega.	84
Figura 20: Resíduos sólidos moídos.	85
Figura 21: Tanques de armazenamento dos blends.	85
Figura 22: Baía para estocagem de resíduos sólidos.	89
Figura 23: Composição da fase móvel para separação dos 17 analitos	102
Figura 24: Cromatogramas obtidos nos detectores de fluorescência (vermelho) e ultravioleta (azul).	103
Figura 25: Cromatograma obtido com detector de Fluorescência em comprimento de onda fixo (excitação 340 nm e emissão 425 nm).	106
Figura 26: Cromatogramas obtidos com detecção por Fluorescência utilizando diferentes programações comprimentos de onda: o cromatograma em vermelho foi obtido utilizando comprimentos de onda de excitação e emissão fixos (Método NIOSH 5506); o cromatograma em verde foi obtido com a programação de comprimentos de onda de excitação e emissão mostrados na Tabela 2 (Método Proposto). Ambos os cromatogramas foram obtidos em condições idênticas de volume injetado e concentração do HPA na mistura.	107
Figura 27: Cromatograma obtido no detector de Arranjo de Diodos em comprimento de onda fixo de 228 nm.	109
Figura 28: Curva analítica do Naftaleno e avaliação da linearidade.	114
Figura 29: Curva analítica do Acenaftileno e avaliação da linearidade.	114
Figura 30: Curva analítica do Acenafteno e avaliação da linearidade.	114
Figura 31: Curva analítica do Fluoreno e avaliação da linearidade.	115

Figura 32: Curva analítica do Fenantreno e avaliação da linearidade	115
Figura 33: Curva analítica do Antraceno e avaliação da linearidade	115
Figura 34: Curva analítica do Fluoranteno e avaliação da linearidade.	116
Figura 35: Curva analítica do Pireno e avaliação da linearidade.	116
Figura 36: Curva analítica do Benzo[a]antraceno e avaliação da linearidade.	116
Figura 37: Curva analítica do Benzo[a]antraceno e avaliação da linearidade.	117
Figura 38: Curva analítica do Benzo[e]pireno e avaliação da linearidade.	117
Figura 39: Curva analítica do Benzo[a]acefenantrileno e avaliação da linearidade.	117
Figura 40: Curva analítica do Benzo[k]fluoranteno e avaliação da linearidade.	118
Figura 41: Curva analítica do Benzo[a]pireno e avaliação da linearidade.	118
Figura 42: Curva analítica do Dibenzo[a,h]antraceno e avaliação da linearidade.	118
Figura 43: Curva analítica do Benzo[g,h,i]perileno e avaliação da linearidade.	119
Figura 44: Curva analítica do indeno[1,2,3-cd]pireno e avaliação da linearidade.	119
Figura 45: Recuperação dos HPA voláteis na extração do XAD-2 com diferentes solventes	124
Figura 46: Recuperação do HPA na extração do filtro de Teflon com diferentes solventes.	125
Figura 47: Recuperação obtida para os HPA analisados no XAD-2.	127
Figura 48: Recuperação obtida para os HPA analisados no filtro de Teflon.	128
Figura 49: Cromatograma obtido com amostra coletada em tubo de XAD-2 do ponto estático da área de resíduos.	134
Figura 50: Cromatograma obtido amostra do filtro de Teflon do ponto estático da área de resíduos.	134
Figura 51: Cromatograma obtido da amostra coletada no tubo de XAD-2 do forno 1.	138
Figura 52: Cromatograma obtido para amostra do filtro de Teflon do forno 1.	139
Figura 53: Cromatograma obtido para amostra coletada no tubo de XAD-2 na torre de pré-calcinação.	142
Figura 54: Cromatograma obtido para amostra coletada no filtro de Teflon na torre de pré-calcinação.	143
Figura 55: Cromatograma obtido da amostra coletada no tubo de XAD-2 da área de estoque de coque.	149
Figura 56: Cromatograma obtido para amostra coletada do filtro de Teflon da área de estoque de coque.	149

SUMÁRIO

1	Introdução	16
1.1	A indústria de Cimento	16
1.2	Fabricação de Cimento	17
1.3	Fontes de energia para fabricação de cimento no Brasil	19
1.3.1	Histórico do uso de combustíveis alternativos em fornos de clínquer	19
1.4	Co-processamento de Resíduos	22
1.4.1	Co-processamento no Brasil	22
1.5	Legislação	25
1.6	Resíduos Perigosos	29
1.6.1	Blends – Manipulação de resíduos	30
1.7	Poluentes na Indústria de cimento	32
1.8	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPA	34
1.8.1	Propriedades físico – químicas	37
1.8.2	Formação de HPA	38
1.8.3	Toxicidade	39
1.8.4	Exposição Ocupacional	41
1.8.4.1	Padrões de Exposição	42
1.9	Determinação de HPA	45
1.9.1	Técnicas para a determinação de HPA	45
1.9.2	Método para análise de HPA em ambiente ocupacional - 5506 da NIOSH	46
1.9.3	Validação de métodos analíticos	47
1.10	Estratégia de amostragem	49
2	Objetivo	52
2.1	Objetivo Geral	52
2.2	Objetivos Específicos	52
3	Materiais e Métodos	53
3.1	Materiais, Equipamentos e Reagentes utilizados.	53
3.1.1	Materiais	53
3.1.2	Equipamentos	53
3.1.3	Reagentes, Solventes e Padrões	54
3.2	Lavagem das vidrarias	55
3.3	Preparo das soluções	55
3.4	Condições Cromatográficas	56
3.4.1	Resolução dos HPA – Fase móvel	57
3.4.2	Deteção dos HPA – Fluorescência	57
3.4.3	Deteção dos HPA – Ultravioleta	58
3.4.4	Curvas Analíticas – Quantificação	58
3.5	Coleta de amostras	61

3.6	Metodologia de Extração	61
3.6.1	Otimização da extração	62
3.6.1.1	Teflon	62
3.6.1.2	XAD	63
3.7	Avaliação dos parâmetros de análise	64
3.7.1	Determinação do Limite de Detecção (LD)	64
3.7.2	Determinação do Limite de Quantificação (LQ)	65
3.7.3	Precisão das análises	65
3.7.4	Exatidão do método	65
3.7.5	Precisão do método	65
3.8	Estratégia de amostragem	66
4	Resultados e Discussão	67
4.1	Metodologia de estudo	67
4.2	Visitas Preliminares	69
4.2.1	Cimenteira I	69
4.2.2	Empresa I – Unidade Picotagem de pneus	74
4.2.3	Cimenteira II	76
4.2.4	Empresa II – Unidade de mistura de resíduos	81
4.2.5	Cimenteira III	86
4.2.6	Cimenteira IV	89
4.2.7	Cimenteira V	92
4.2.8	Resíduos co-processados nas Cimenteiras avaliadas e formação de HPA	94
4.3	Justificativa da escolha da Cimenteira estudada – CIMENTEIRA II	100
4.4	Método NIOSH – Determinação de HPA	101
4.5	Condições Cromatográficas	101
4.5.1	Resolução dos 17 HPA	101
4.5.2	Fluorescência	103
4.5.3	Ultravioleta	109
4.6	Avaliação dos parâmetros de validação do método proposto	110
4.6.1	Seletividade do método	110
4.6.2	Linearidade do método	112
4.6.3	Limite de detecção e quantificação da análise cromatográfica	119
4.6.4	Precisão das análises	121
4.6.5	Exatidão	122
4.7	Metodologia de Extração	123
4.7.1	Extração de HPA no XAD-2	124
4.7.2	Extração de HPA no filtro de Teflon	125
4.7.3	Exatidão - Recuperação do método	126
4.8	Coleta de amostra	129
4.8.1	Dias de amostragem	129
4.8.2	Tempo de amostragem	131
4.9	Resultados obtidos - Concentração de HPA nos pontos avaliados	133
4.9.1	Área de estocagem dos Resíduos	133
4.9.2	Área do forno	138
4.9.3	Torre de pré-Calcinação	142

4.9.4	Moagem do Clínquer	144
4.9.5	Setor de ensacamento do cimento	146
4.9.6	Área de estoque do coque	148
4.9.7	Benzo[a]pireno	151
5	Conclusão	152
6	Destinação dos resíduos gerados	154
7	Referências Bibliográficas	155

1 INTRODUÇÃO

1.1 A INDÚSTRIA DE CIMENTO

O Brasil possui um conjunto de indústrias cimenteiras constituído por 48 fábricas de clínquer e cimento, sendo que cada unidade possui em seus arredores uma lavra de calcário e de extração de argilas; e 17 unidades de moagem de clínquer (SNIC, 2007). O cimento é comercializado ensacado ou a granel.

Em 2007, o Brasil teve uma produção recorde de 46,6 milhões de toneladas de cimento. O crescimento do consumo de cimento ocorreu em todas as regiões, mostrando que o aumento das construções foi em todo o país. Apesar de todo esse crescimento na produção e no consumo do cimento no Brasil, os custos com a fabricação têm aumentando muito nos últimos anos. Os preços dos combustíveis e das tarifas de energia elétrica, itens responsáveis por mais de 50% do custo direto de produção do cimento, vêm tendo significativos aumentos reais nos últimos cinco anos (SNIC, 2007).

A rentabilidade desse setor foi prejudicada considerando que não foi repassado ao preço do cimento o aumento do custo de sua produção. Ao final de 2007, os preços do cimento estavam, em algumas regiões do país, em níveis semelhantes aos praticados em 2002.

O preço do coque de petróleo importado, principal combustível utilizado para funcionamento dos fornos de cimento, elevou-se de 23 dólares em 2002 para 115 dólares em 2007, com um aumento de 402% no período. Nesse mesmo período, as tarifas de energia elétrica cresceram mais de 200%, conforme as tarifas da CEMIG, principal distribuidora de energia elétrica para a indústria do cimento (SNIC, 2007).

1.2 FABRICAÇÃO DE CIMENTO

O cimento está sob a forma de pó fino, com dimensões médias da ordem dos 50 μm , sendo um aglomerante obtido pela pulverização do clínquer com outras substâncias, tais como o gesso, alguns silicatos e aluminatos, e pequenas quantidades de cal livre e de magnésia (AMBRÓSIO, 1973).

O cimento comum é denominado Cimento Portland. Esta é a denominação que o distingue de outros tipos de cimentos como os naturais, pozolana, etc., utilizados pelos egípcios, gregos, romanos desde a antiguidade. O cimento foi chamado de Portland pelo inglês Joseph Aspdin em 1824, devido a sua semelhança com uma famosa pedra de construção oriunda da ilha de Portland, Inglaterra. (SHREVE & BRINK, 1977 apud CESTEY, 2000). O cimento Portland é constituído basicamente de óxido de cálcio (CaO), silício (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3) e outros elementos em menores proporções. As quantidades de cada constituinte dependem do tipo de aplicação e das características procuradas para o cimento Portland.

O clínquer, o principal constituinte do cimento, é produzido por transformação térmica a elevada temperatura em fornos apropriados, de uma mistura de material rochoso contendo aproximadamente 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e quantidades menores de outros constituintes, como o ferro, o enxofre, etc. A matéria prima é misturada e moída finamente, e submetida a um processo de aquecimento que leva à produção final do clínquer (FORMOSINHO, 1999).

Em suma, o processo de fabricação do cimento procede-se com as seguintes etapas:

- Mineração: Extração e remoção das matérias primas constituintes do cimento - calcário e argila.
- Britagem: Processo de fragmentação da matéria prima para granulometria apropriada para o processo.
- Pré-homogeneização: Mediante o conhecimento prévio da composição físico-química e mineralógica das matérias-primas determina-se a quantidade de cada constituinte.
- Moagem da matéria – prima: Consiste no processo de moagem e secagem das matérias primas (calcário, argila e outros materiais corretivos, alimentados no moinho), o produto desta moagem é conhecido como “farinha”.
- Clinquerização: Nessa etapa ocorre a formação do clínquer. Nos fornos de clínquer, entre temperaturas de 500-900 °C procede-se à decarbonatação do material calcário, que consiste na calcinação, com produção de óxido de cálcio (CaO) e liberação de CO₂ gasoso. Em temperaturas entre os 850 e os 1250 °C dá-se a sinterização, reação entre o óxido de cálcio e as substâncias silico-aluminosas, com a formação do produto final, o clínquer, constituído por silicatos dicálcicos (2CaO.SiO₂), aluminatos tricálcicos (3CaO.Al₂O₃) e ferro-aluminatos tetracálcicos (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) (AMBRÓSIO, 1973; FORMOSINHO, et al. 1999).

1.3 FONTES DE ENERGIA PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO NO BRASIL

A energia necessária para os fornos de clínquer processarem a secagem, calcinação e sinterização do clínquer é obtida pela queima de diversos combustíveis, entre eles, o coque de petróleo, o carvão mineral, o óleo combustível e outros. O tipo e a quantidade de energia necessária para a produção de cimento no Brasil passaram por várias mudanças até a atual situação com o uso de coque de petróleo, carvão mineral e combustíveis alternativos.

O uso de combustíveis alternativos utilizando resíduos, o co-processamento, é o foco deste estudo. Sendo assim, faz-se importante o entendimento dos processos de mudança, por meio de um histórico dessa situação.

1.3.1 *HISTÓRICO DO USO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS EM FORNOS DE CLÍNQUER*

Em 1979 a indústria brasileira de cimento utilizava óleo combustível para suprir 92,7% de suas necessidades de energia para fins térmicos (BEN, 1995 apud SANTI, 1999). Em 19 de setembro de 1979, as Indústrias de Cimento assinaram o “Protocolo de Redução e Substituição do Consumo de Óleo Combustível na Indústria Cimenteira”, se comprometendo a atingir até o final de 1984, a substituição total do óleo combustível, utilizando carvão mineral nacional e adotando medidas de conservação de energia (SANTI, 2003).

Em 1980, a indústria já havia substituído cerca de 15% do óleo combustível consumido em 1979, e em 1985, havia substituído quase 95%. Além disso, as

medidas de conservação de energia levaram à redução de mais de 20% no consumo de energia térmica no período 1980 – 1995 (SANTI, 2003).

As medidas adotadas para redução de energia térmica foram principalmente através da melhoria da preparação da matéria-prima crua e no resfriamento do clínquer. Os gases quentes do forno são aproveitados para secagem da matéria – prima, e assim a conversão dos processos por via úmida para os processos por via seca, pela utilização de sistemas de pré-aquecimento e de pré-calцинаção (SANTI, 2003).

Atualmente, os processos mais comuns empregados nas cimenteiras brasileiras são denominados “processos por via seca”, com sistemas de pré-aquecimento e pré-calцинаção. Esses processos consistem na secagem das matérias-primas (cru) durante a moagem com o auxílio dos gases expelidos do forno. Após a secagem os gases são despoeirados em precipitador eletrostático e lançados na atmosfera através de chaminés.

Mesmo com todas essas reduções no uso de combustíveis, as indústrias de cimento sofrem com a sustentabilidade do mesmo. A partir, aproximadamente de 1990, as Indústrias de Cimento acrescentaram em seus fornos de clínquer, o uso de resíduos renováveis (vegetais da agroindústria) e o uso dos resíduos industriais e de sucatas, vários deles classificados como perigosos. Desde então, a cada ano se intensifica o uso de combustíveis alternativos nesses fornos, o que muitas vezes é bastante rentável para todos os setores. As empresas que fornecem os resíduos ganham com uma destinação com menor custo dos mesmos, e as indústrias de cimento lucram com o benefício do aproveitamento do poder calorífico desses resíduos, além de na maioria das vezes serem remuneradas pela aceitação dos mesmos. O problema que surge com essa situação é o impacto ambiental e

ocupacional que pode ser gerado com a manipulação e queima dessa variedade de resíduos.

1.4 CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS

Um grande problema ambiental e social que ocorre hoje no Brasil e em todo o mundo é a destinação de resíduos gerados nas mais variadas atividades. Tendo em vista esse problema, cresce a cada dia a procura de estudos científicos por empresas e pela sociedade em geral visando desenvolver alternativas de tratamento/destinação para esses resíduos.

Entre os vários tratamentos de resíduos existentes pode-se citar o co-processamento em fornos de clínquer. Essa alternativa de destinação de resíduos consiste em substituir combustíveis ou matérias-primas usados na fabricação do clínquer, por diversos resíduos que apresentem poder calorífico e propriedades similares.

O co-processamento é realizado e amplamente difundido na Europa, Estados Unidos e Japão desde a década de 1970. No Brasil, as primeiras práticas se deram a partir dos anos 1990, tendo sido regulamentada em âmbito nacional em 1999, pela Resolução CONAMA 264.

1.4.1 CO-PROCESSAMENTO NO BRASIL

No Brasil há 48 fábricas de cimento, sendo que 30 realizam o co processamento de resíduos nos fornos de clínquer, estando licenciadas pelos órgãos de Proteção Ambiental Estaduais. A Figura 1 apresenta a localização das mesmas no país (SNIC, 2005; SNIC, 2007).

O Brasil gera em torno de 3 milhões de toneladas de resíduos industriais por ano, oriundos dos mais diversos segmentos industriais. A indústria do cimento co-processou em 2005, cerca de 700 mil de toneladas destes resíduos (ABETRE,

2006). Somente em 2007 foram incinerados em fornos de cimento cerca de 90 mil toneladas de pneus velhos, correspondentes a aproximadamente 32 milhões de unidades (BRUNO, 2008).

Localização das Indústrias de Cimento no Brasil - 2005
Condição em Relação ao Co-processamento de Resíduos

Figura 1: Localização das indústrias de cimento no Brasil.

1.5 LEGISLAÇÃO

No Brasil, a resolução CONAMA n. 264, de 26 de agosto de 1999, regulamenta os procedimentos, critérios e aspectos técnicos e específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. Nessa Resolução do CONAMA excluem-se do co-processamento os resíduos domiciliares brutos, os resíduos de serviços de saúde, os radioativos, explosivos organoclorados, agrotóxicos e afins. Os limites estabelecidos para emissão atmosférica estão apresentados na Tabela 1 (CONAMA, 1999).

Tabela 1: Limites máximos de emissão de poluentes regulamentados pela Resolução 264 do CONAMA:

Poluente	Limites Máximos de Emissão
HCl	1,8kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂
CO*	100 ppmv, corrigido a 7% de O ₂
MP	70 mg/Nm ³ farinha seca, corrigido a 11% de O ₂
THC (expresso como propano)	20 ppmv, corrigido a 7% de O ₂
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂
(As+Be+Co+Ni+Se+T)	1,4 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	7,0 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂

Fonte: (CONAMA, 1999).

* valores expressos nas condições normais de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), base seca.

As indústrias cimenteiras que realizam o co-processamento que estão sendo analisadas estão situadas nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro.

No estado de São Paulo o co-processamento é regulamentado pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) através da Norma Técnica

P4.263 – Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer. Conforme essa norma, os critérios básicos para utilização de resíduos para o co-processamento em fornos de clínquer devem atender a pelo menos um dos seguintes critérios:

- Reaproveitamento de energia: Para que um resíduo seja utilizado como substituto de combustível para fins de reaproveitamento de energia, seu poder calorífico inferior, na base seca, deve ser superior a 2775 kcal/kg. Resíduos com poder calorífico inferior, na base seca menor que 2775 kcal/kg, devem ser estudados caso a caso.
- Reaproveitamento como substituto de matéria prima: Para que um resíduo seja utilizado como substituto de matéria-prima, ele deve apresentar composição química similar àquela normalmente empregada na produção de clínquer.

O co-processamento de resíduos em fornos de clínquer deve observar os limites máximos de emissão de efluentes atmosféricos fixados na Tabela 2, sendo que a avaliação dos parâmetros relacionados deve ser utilizada por metodologias adotadas pela CETESB (CETESB, 2003).

Tabela 2: Limites máximos de emissão de efluentes atmosféricos regulamentados pela CETESB

Parâmetro	Limites de Emissão*
Material Particulado	70 mg/Nm ³ a 11% de O ₂
SO _x	350 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
NO _x	800 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
Ácido Clorídrico	10,0 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
Ácido fluorídrico	4,0 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
Cd + Tl	0,05 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
Hg	0,04 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
Pb	0,275 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
As+Co+Ni+Se+Te+Be	1,0 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
Pb+As+Co+Ni+Se+Te+Be+Cr+Mn+Sb+Sn+Zn	5,0 mg/Nm ³ a 10% de O ₂
THC (expresso como propano)	20 ppmv
Dioxinas e furanos	0,1 ng/Nm ³ a 11% de O ₂

Fonte: (CETESB, 2003)

* valores expressos nas condições normais de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), base seca.

Observações:

O limite de CO seguirá a Resolução CONAMA 264/99. (CO - 100 ppmv, corrigido a 7% de O₂ (base seca)).

A exigência de análise para dioxinas e furanos será definida caso a caso, em função do resíduo a ser co-processado.

Para comprovação de Eficiência de Destruição e Remoção (EDR) deve ser obtida uma eficiência de 99,99% de remoção e destruição do PCOPs (Principais Compostos Orgânicos Perigosos) (CETESB, 2003).

Já para o estado do Rio de Janeiro não há uma norma específica para o co-processamento, porém a regulamentação para esse procedimento está descrita na Diretriz para Licenciamento de Processos de Destruição Térmica de Resíduos (DZ-1311.R-1), que estabelece diretrizes para o licenciamento de processos de

destruição térmica de resíduos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras - SLAP (FEEMA, 1993b).

Avaliando as regulamentações de cada estado (São Paulo e Rio de Janeiro) é possível concluir que as normas de regulamentação são bem diferentes, principalmente no que diz respeito aos limites de emissão. Os limites de emissão para o estado de São Paulo são mais rigorosos para a maioria dos efluentes. Outra divergência importante entre elas é a forma de aprovação do resíduo para ser co-processado. No estado de São Paulo a CETESB faz o licenciamento de cada resíduo e gerador, sendo os testes realizados considerando cada tipo de resíduo.

No estado do Rio de Janeiro a FEEMA faz o licenciamento da unidade de destruição de resíduos, ou seja, a mesma deve manter sempre os limites de emissão de poluentes regulamentados pela FEEMA. Realizando um controle contínuo dessas emissões, podem realizar o co-processamento de diversos resíduos, desde que não ultrapassem os limites estabelecidos (FEEMA, 1993b).

1.6 RESÍDUOS PERIGOSOS

A Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, utiliza um conjunto de normas para padronizar a classificação dos resíduos. Segundo essas normas as propriedades que aportam periculosidade a um resíduo são: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Assim, os resíduos são agrupados em três classes:

- a) Resíduo Classe I - perigoso;
- b) Resíduo Classe II - não inerte;
- c) Resíduo Classe III - Inerte.

Resíduos perigosos são os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública (ABNT, 1987).

O Brasil tem uma geração estimada de 2,7 milhões de toneladas de resíduos perigosos por ano. As indústrias químicas são responsáveis pela geração da maior quantidade dos resíduos Classe I, seguidas das indústrias de material de transporte, couro e peles, metalúrgica, minerais não metálicos e papel e papelão. Esses setores contribuem com cerca de 88% da quantidade total (Fiesp, 2002).

A destinação dos resíduos perigosos apresenta, geralmente, um custo muito alto, sendo um desafio enfrentado pelo setor industrial mundialmente. A destinação pode ser realizada por meio de incineração, disposição em aterros sanitários ou controlados e outros reaproveitamentos. O custo dessas destinações convencionais pode variar de R\$ 1.000,00 a R\$ 2.000,00 a tonelada (Fiesp, 2002).

Um grande desafio industrial hoje é encontrar alternativas com um menor custo para a destinação dos resíduos. O co-processamento em fornos de clínquer oferece um menor custo para destinação desses resíduos, sendo assim é uma alternativa tentadora para diversas indústrias.

1.6.1 *BLENDS – MANIPULAÇÃO DE RESÍDUOS*

Os resíduos (sólidos e líquidos), muito deles perigosos, são manipulados formando misturas que são chamadas de “blends”, para assim serem inseridos nos fornos de clínquer. Essas misturas são realizadas levando em conta as propriedades de cada resíduo (pH, %Cl, % água, poder calorífico). Os blends são formados com resíduos que resultem numa mistura com propriedades de acordo com a necessidade e compatibilidade do processo.

O processo de manipulação de resíduos para composição dos blends agrega novos riscos à cadeia de produção e uso de cimento. Nesse processo haverá a manipulação, moagem, peneiramento, mistura e o transporte de grandes quantidades de resíduos perigosos e de blends. Outro risco importante é a emissão de material particulado – constituído das matérias-primas convencionais e do resíduo em processamento – e de substâncias voláteis para o ambiente de trabalho e para a atmosfera.

Os empregados das fábricas de cimento e das unidades de pré-tratamento e mistura que trabalham nas áreas de recebimento, preparação, estocagem e transferência de resíduos estão sujeitos à exposição crônica aos vapores orgânicos, poeiras inaláveis, fluoretos, compostos de metais pesados, mercúrio na forma de particulado, e outras substâncias químicas perigosas que podem ser exaladas ou emitidas durante a manipulação dos materiais. Há também os riscos de acidentes

com vazamentos, derramamentos e os incêndios nos tanques de resíduos líquidos ou com sólidos inflamáveis, que podem causar lesões corporais graves, além de danos ao meio ambiente e à população (DANTAS, 2000 apud Santi, 2003).

1.7 POLUENTES NA INDÚSTRIA DE CIMENTO

A fabricação de cimento é um processo que apresenta elevado potencial poluidor. Em todas as etapas de fabricação há emissão de poluentes ao meio ambiente. Os níveis de poluição são dependentes das características do sistema operacional, da matéria prima utilizada e da composição química dos combustíveis. Os poluentes emitidos em maior quantidade pelas indústrias de cimento são: o material particulado, dióxido de carbono, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio. Há também a emissão dos vários poluentes perigosos, porém em menor concentração, tais como: dioxinas e furanos, os metais tóxicos como mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio e cromo, os produtos de combustão incompleta e os ácidos halogenados (Santi, 2003).

A emissão de material particulado é um problema crônico do ponto de vista ocupacional e ambiental, pois o ambiente de trabalho e as regiões do entorno dessas fábricas são visivelmente impactados por essa emissão. A exposição a esse material particulado possui efeitos toxicológicos e alterações graves à saúde como: enfermidades do aparelho respiratório, da pele e transtornos à visão (conjuntivite, queimadura nas córneas), além de gastrite, dermatites e bronquites crônicas associadas a enfisema pulmonar (PLUNKETT, 1974; BAPTISTA, 1995 apud Santi, 2003).

A produção do cimento envolve a descarbonatação de sua matéria prima, o que torna o processo um grande emissor de dióxido de carbono CO_2 . A emissão de óxidos de nitrogênio também é preocupante para o setor cimenteiro; o processo de geração ocorre pela fixação térmica do nitrogênio do ar e oxidação do nitrogênio contido no combustível.

Os metais pesados são também emitidos pelas indústrias cimenteiras; cerca de 1% do material particulado emitido são de metais pesados, dependendo da composição da matéria prima utilizada (Santi, 2003).

A emissão de compostos orgânicos tóxicos - dioxinas e furanos, hidrocarbonetos – é resultado da combustão incompleta dos combustíveis utilizados ou de produtos sintetizados durante a combustão. A co-incineração de resíduos constituídos de compostos orgânicos nos fornos de clínquer em condições operacionais inadequadas (tempo de combustão, temperatura, turbulência) pode elevar muito a emissão desses compostos poluentes perigosos para a atmosfera e principalmente para o ambiente de trabalho (Maringolo, 2006; Santi, 2003).

1.8 HIDROCARBONETOS

POLICÍCLICOS

AROMÁTICOS - HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são, por definição, compostos formados por carbono e hidrogênio com estrutura que consiste de pelo menos 2 anéis aromáticos condensados, de 5 ou 6 átomos de carbono. São poluentes orgânicos de grande persistência (POPs) ambiental e interesse toxicológico, pois muitos apresentam propriedades pré-carcinogênicas e/ou mutagênicas para o homem e animais (Boffeta, 1997; Netto, 2000; WHO, 1998).

A Environmental Protection Agency (EPA) estabeleceu uma lista de 16 HPA considerados prioritários para o monitoramento ambiental, enquanto que para investigação ocupacional, o NIOSH lista 17 HPA (Tabela 3). As respectivas estruturas químicas estão mostradas na Figura 2.

Tabela 3: Nomes e abreviaturas dos HPA indicados pela EPA e pelo NIOSH.

Nome	Abreviatura	EPA	NIOSH
Naftaleno	NAP	√	√
Antraceno	ACE	√	√
Pireno	APT	√	√
Criseno	FOR	√	√
Fenantreno	PHE	√	√
Benzo[a]pireno	ANT	√	√
Dibenzo[a,h]antraceno	FLU	√	√
Benzo[a]antraceno	PYR	√	√
Benzo[e]pireno	BaA		√
Benzo[g,h,i]perileno	CHR	√	√
Acenafteno	BeP	√	√
Acenaftileno	BbF	√	√
Fluoreno	BkF	√	√
Fluoranteno	BaP	√	√
Benzo[k]fluoranteno	DBA	√	√
Benzo[b]fluoranteno	BghiP	√	√
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	INP	√	√

Fonte: (EPA, 1998; NIOSH, 1994)

Figura 2: Estrutura química dos HPA indicados pela EPA e NIOSH

1.8.1 PROPRIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS

Os HPA apresentam alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor, são sólidos à temperatura ambiente. São solúveis em muitos solventes orgânicos, mas muito moderadamente solúveis em água, diminuindo a solubilidade com o aumento do massa molecular. A Tabela 4 apresenta as principais propriedades físico-químicas dos HPA estudados.

Na Figura 3 está apresentada a distribuição vapor-partícula dos 17 HPA estudados, que mostra que dependendo da pressão de vapor pode se avaliar a tendência do HPA se encontrar no material particulado ou fase vapor do ambiente.

Tabela 4: Propriedades físico-químicas dos HPA.

HPA	MM (g)	PF/ ^o C	PE/ ^o C	CAS RN
Naftaleno	128,17	80,2	218 (s)	91-20-3
Acenaftileno	152,20	92,5	280 (d)	208-96-8
Acenafteno	154,21	93,4	279	83-32-9
Fluoreno	166,22	115	295 (sv)	86-73-7
Fenantreno	178,23	99,2	340 (sv)	85-01-8
Antraceno	178,23	215	340 (s)	120-12-7
Fluoranteno	202,26	108	384 (s)	206-44-0
Pireno	202,26	151	404 (s)	129-00-0
Benzo(a)antraceno	228,29	167	435 (s)	56-55-3
Criseno	228,29	258	448 (s)	218-01-9
Benzo(e)pireno	252,32	178	311	192-92-2
Benzo(e)acefenantrileno	252,32	168		205-99-2
Benzo(k)fluoranteno	252,32	217	480	207-08-9
Benzo(a)pireno	252,32	177	495	50-32-8
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	270	524 (s)	53-70-3
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278	525 (s)	191-24-2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276,34	164	-	193-39-5

(ZAMPERLINI, 1997; NIOSH, 1998; EPA, 1999).

MM=Massa molecular; PF=ponto de fusão; PE= ponto de ebulição; CAS RN = Número de registro no *Chemical Abstracts*

(s) = sublima; (sv) = sublima a vácuo; (d) = decompõe;

Figura 3: Distribuição dos HPA na fase vapor e partícula dependendo da pressão de vapor.

As reações químicas e fotoquímicas são de grande importância, pois representam um modo de remover os HPA da atmosfera. Por outro lado, os produtos da reação podem ser mais perigosos à saúde humana do que os próprios HPA, como os nitro-HPA, por exemplo (Andrade, 2004).

Os HPA reagem por meio de reações de substituição de hidrogênio ou de adição nas insaturações, sendo que geralmente os sistemas de anéis são mantidos.

O fato de substâncias carcinogênicas reagirem com outras substâncias não necessariamente significa que estas se tornarão substâncias inativas como carcinógena, pelo contrário, muitos HPA substituídos são carcinogênicos mais poderosos que os compostos correspondentes não substituídos (ANDRADE, 2004).

1.8.2 **FORMAÇÃO DE HPA**

Os HPA podem ser formados durante a combustão incompleta por dois processos, a pirólise e a pirossíntese. Em altas temperaturas, compostos orgânicos são convertidos em moléculas pequenas não estáveis (pirólise). Estas e outros

radicais se recombinam para produzir moléculas maiores e mais estáveis de HPA (pirossíntese). Uma vez formados os HPA podem sofrer reações pirossintéticas, originando estruturas mais complexas com anéis altamente condensados, conforme mostrado na Figura 4 (ANDRADE, 2004).

Fonte: Andrade, 2004

Figura 4: Mecanismo de formação do benzo[a] pireno.

Os HPA podem ser gerados em atmosferas industriais por dois processos:

- Liberação dos HPA contidos em materiais durante o aquecimento.
- Formação de HPA durante combustão incompleta de materiais contendo carbono e hidrogênio.

Através desse estudo de formação de HPA, pode se concluir que todos os compostos orgânicos que contenham carbono e hidrogênio podem ser precursores dos HPA. Sendo assim, infere-se que há a possibilidade de incidência de HPA nos fornos de clínquer que praticam o co-processamento, considerando que nos mesmos há combustão de diversos tipos de resíduos constituídos por carbono e hidrogênio.

1.8.3 TOXICIDADE

Os HPA são compostos que apresentam um grande risco para saúde humana, sendo que compostos desta classe têm sido reconhecidos com agentes

carcinogênicos e mutagênicos (IARC, 2006; WHO, 1998). A Tabela 5 apresenta as características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA estudados e classificação de da IARC - International Agency for Research on Câncer – quanto ao potencial carcinogênico de cada HPA estudado.

A IARC classifica várias substâncias avaliando seu potencial carcinogênico nos seguintes grupos (IARC, 2006):

- Grupo 1: Carcinogênicos para humanos.
- Grupo 2A: Provável carcinogênico para humanos.
- Grupo 2B: Possível carcinogênico para humanos.
- Grupo 3: Não classificado como carcinogênico para humanos.
- Grupo 4: Provavelmente não carcinogênico para humanos.

No ser humano, os HPA são considerados a classe de substância química que mais freqüentemente causa câncer de origem ocupacional (Nadom, 1995; Mastrangelo, 1996 apud Pesquero, 2001). Vários estudos mostram um aumento da incidência de câncer de pulmão (Bertrand, 1987; Redmond, 1983; Loyd, 1971 apud Pesquero, 2001), pele (Fisher, 1953 apud Pesquero, 2001), bexiga (Hours, 1994; Doll, 1965 apud Pesquero, 2001), estômago (XU, 1996 apud Pesquero, 2001) e outros (Constantino, 1995; Redmond, 1983; Xu, 1996 apud Pesquero, 2001) entre trabalhadores de várias indústrias onde ocorre a exposição substancial a HPA.

Tabela 5: Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA

HPA	Mutagênico	Carcinogênico	IARC
Naftaleno	-	?	2B
Acenaftileno	?	Não estudado	n.c.
Acenafteno	?	?	3
Fluoreno	-	-	3
Fenantreno	?	?	3
Antraceno	-	-	3
Fluoranteno	+	+	3
Pireno	?	?	3
Benzo[a]antraceno	+	+	2B
Criseno	+	+	2B
Benzo[e]pireno	+	?	3
Benzo[e]acefenantrileno	+	+	2B
Benzo[k]fluoranteno	+	+	2B
Benzo[a]pireno	+	+	1
Dibenzo[a,h]antraceno	+	+	2A
Benzo[g,h,i]perileno	+	-	3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	+	+	2B

(WHO, 1998).

+ positivo, - negativo, ? questionável, n.c. não consta na lista IARC.

1.8.4 **EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL**

A saúde ocupacional do trabalhador é o ponto de grande importância nesse trabalho, sendo assim o conceito de Higiene Ocupacional se torna essencial para o desenvolvimento desse estudo.

O objetivo principal e fundamental da Higiene Ocupacional é a prevenção das doenças profissionais que podem ser originadas por agentes nocivos presentes no ambiente de trabalho. A prevenção é realizada através de ações destinadas a evitar precocemente qualquer alteração fisiológica que implique em alguma resposta danosa à saúde dos trabalhadores (Pesquero, 2001).

Para cumprir este objetivo, a Higiene Ocupacional está continuamente desenvolvendo e aperfeiçoando uma série de metodologias que, através da detecção, quantificação e controle dos possíveis contaminantes presentes no ambiente de trabalho, evitem o surgimento das doenças profissionais.

Conforme as considerações mencionadas sobre HPA e a possível geração dos mesmos nos fornos de clínquer que praticam o co-processamento, a incidência desses contaminantes no ambiente interno à Cimenteiras deve ser avaliada, assim como a exposição dos trabalhadores dessas fábricas a esses contaminantes. O estudo da exposição ocupacional a HPA em Cimenteiras tem o intuito de subsidiar a discussão com órgãos públicos que regulamentam o co-processamento, para assim viabilizar a inserção de parâmetros de monitorização do ambiente de trabalho e de vigilância da saúde dos trabalhadores. No Brasil, este tipo de avaliação tem forte participação da Fundacentro, um órgão vinculado ao Ministério do Trabalho e Emprego que tem como objetivos a realização de estudos, pesquisa e educação na área de segurança e saúde do trabalhador.

1 . 8 . 4 . 1 Padrões de Exposição

O estabelecimento de valores da exposição ocupacional a HPA é dificultado devido a diversos fatores, entre os quais se podem citar a relação entre o período de exposição e o aparecimento do câncer, o desconhecimento da relação dose resposta e os efeitos sinérgicos ou antagônicos dos HPA em misturas complexas. O material particulado contém um grande número de compostos individuais com diferentes atividades carcinogênicas e tais compostos podem interagir entre si aumentando ou diminuindo a atividade carcinogênica total (Bjørseth; Becher, 1986).

Sendo assim, os padrões de exposição para HPA foram praticamente inexistentes até 1967, quando a American Conference of Governmental Hygienists

(ACGIH) adotou um limite de exposição de $0,2 \text{ mg/m}^3$ de fração orgânica solúvel em benzeno (Benzene Soluble Fraction - BSF) para partículas coletadas em filtro por uma jornada de 8 horas de trabalho. Devido à toxicidade do benzeno, o NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) propôs a substituição do benzeno por ciclohexano. O limite de exposição permitido com este novo solvente passou a ser $0,1 \text{ mg/m}^3$ para a fração de material particulado solúvel em ciclohexano, determinada como concentração média para uma jornada de 8 horas de trabalho e 40 horas semanais.

No Brasil assim como em vários países não há legislação específica para HPA, porém alguns países estabeleceram limite de exposição para o Benzo[a]Pireno, usado como indicador de exposição ambiental à compostos carcinogênicos. Na Alemanha, o valor adotado é de $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (Popp, 1997 apud Pesquero, 2001), na Finlândia $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (IARC, 1983) e na Polônia $2,0 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (Mielzynska, 1997, Bieniek, 1998 apud Pesquero, 2001).

O Brasil adota os limites de tolerância da ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) para as substâncias para as quais não existe valor limite na legislação brasileira desde 1996.

A ACGIH classifica as substâncias quanto a carcinogenicidade nas seguintes categorias (ACGIH, 2007):

- A1 - Carcinogênico humano confirmado.
- A2 - Carcinogênico humano suspeito.
- A3 - Carcinogênico animal confirmado.
- A4 - Não classificável como carcinogênico humano.
- A5 - Não suspeito como carcinogênico humano.

A Tabela 6 apresenta os padrões de exposição e classificação para os HPA segundo a ACGIH.

Tabela 6: Padrões de exposição ocupacional e classificação segundo a ACGIH.

HPA	ACGIH	
	Limite de exposição	Classificação
Naftaleno	10 ppm	A4
Acenaftileno	—	—
Acenafteno	—	—
Fluoreno	—	—
Fenantreno	—	—
Antraceno	—	—
Fluoranteno	—	—
Pireno	—	—
Benzo(a)antraceno	—	A2
Criseno	—	A3
Benzo(e)pireno	—	—
Benzo(e)acefenantrileno	—	A2
Benzo(k)fluoranteno	—	—
Benzo(a)pireno	—	A2
Dibenzo(a,h)antraceno	—	—
Benzo(g,h,i)perileno	—	—
Indeno(1,2,3-cd)pireno	—	—

ACGIH, 2007

Várias substâncias, inclusive alguns HPA, ainda não dispõem de dados de carcinogenicidade em seres humanos ou experimentos com animais, sendo assim ainda não possuem classificação fixada. Substâncias consideradas carcinogênicas pela ACGIH não possuem limite de exposição, isso porque essa instituição acredita que essas substâncias não devem ter contato algum, ou o mínimo possível com o ser humano (ACGIH, 2007).

1.9 DETERMINAÇÃO DE HPA

1.9.1 *TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HPA*

Os HPA são analisados rotineiramente pelas técnicas de cromatografia à gás (GC) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A cromatografia a gás é muito utilizada para análise de compostos orgânicos aromáticos, sendo uma técnica adequada para esses compostos e com um baixo custo de análise de rotina dos HPA. O detector mais utilizado é o de ionização em chama (F.I.D.) devido à universalidade da resposta. A detecção por espectrometria de massas tem sido muito utilizada por fornecer as massas molares e informações estruturais sobre os componentes da amostra. A espectrometria de massas com monitoramento seletivo de íons (MS-SIM) possui uma sensibilidade maior em relação à GC-FID (ESCRIVÁ, 1994).

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência é bastante utilizada para análise de HPA em amostras ambientais e ocupacionais. Nesta técnica, a melhor resolução é obtida através de fase reversa constituída de octadecilsilano (C_{18}). Para a separação dos 17 HPA considerados prioritários pela NIOSH e 16 da EPA são oferecidas várias marcas de coluna C_{18} específicas para esses métodos (Supelcosil LC PAH, Zorbax Eclipse PAH, Waters PAH Column, etc.) possibilitando a resolução dos pares críticos.

Espectrofotometria de absorção molecular na região ultravioleta (UV) e de emissão de fluorescência são as técnicas mais utilizadas para detecção em CLAE. As propriedades fortemente fluorescentes desses analitos possibilitam a essa técnica uma detecção com alta sensibilidade e seletividade. A detecção por fluorescência, além de aumentar a sensibilidade, aumenta também a seletividade da

análise, diminuindo a necessidade de clean-up em amostras ambientais (Escrivá, 1994).

Os HPA podem ser determinados por várias técnicas analíticas, sendo que para avaliação de exposição ocupacional, destaca-se a técnica que oferece uma melhor sensibilidade e seletividade ao método. Substâncias carcinogênicas ou mutagênicas, oferecendo um risco para saúde humana, devem ter o menor contato possível de exposição (ACGIH, 2006), sendo assim são necessários métodos com elevada detectabilidade para se avaliar a menor concentração de exposição possível, fazendo da técnica analítica utilizada um determinante no êxito da análise.

Os métodos de referência para determinação de HPA em ambientes de trabalho são estabelecidos pela NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH, 1994), e adotados em diversos países, inclusive o Brasil.

1.9.2 *MÉTODO PARA ANÁLISE DE HPA EM AMBIENTE OCUPACIONAL - 5506 DA NIOSH*

No presente trabalho as análises foram realizadas seguindo a metodologia apresentada pelo Manual of Analytical Methods (NMAM) Fourth Edition (NIOSH, 1994), para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. A NIOSH preconiza dois métodos de análise de HPA, sendo a principal distinção entre eles as técnicas de análise: Cromatografia a gás com detector FID (ionização de chama) (Method 5515-NIOSH) e Cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de Ultravioleta e fluorescência (Method 5506-NIOSH).

O método NIOSH deve ser otimizado e adequado às condições do laboratório e instrumentos de análise. Em função da necessidade de uma resposta do método com alta seletividade e sensibilidade, sua validação é imprescindível para garantir a

confiabilidade das análises. Cabe salientar ainda que é necessária a otimização do tratamento da amostra, uma vez que o método NIOSH apenas traz indicações genéricas, recomendando que o usuário do método otimize-o e valide-o de acordo com as condições de amostragem.

1.9.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

A validação de um método consiste numa avaliação dos seus principais parâmetros para a garantia da confiabilidade na sua aplicação. Segundo a ANVISA: “A validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados” (ANVISA, 2003).

É possível realizar dois tipos de validação: a validação completa e a validação no laboratório (Ribani, 2004).

A validação no laboratório avalia o desempenho do método dentro do laboratório, avaliando os principais parâmetros do método para garantir sua aplicação no próprio laboratório. Nessa validação não é possível a avaliação da reprodutibilidade, pois tal avaliação requer um estudo interlaboratorial, havendo assim a necessidade da participação de vários laboratórios (Ribani, 2004). A validação completa exige uma grande infra-estrutura que é essencial para avaliação de métodos oficiais.

Para a avaliação do desempenho de um método analítico dentro do mesmo laboratório, os principais parâmetros analíticos a serem estudados são (RIBANI, 2008):

- Seletividade. A seletividade avalia a capacidade de um método analítico distinguir o analito de interesse de todos os demais

componentes presentes na amostra. A avaliação da seletividade pode ser baseada nos principais parâmetros cromatográficos: Fator de retenção e Resolução. A detecção dos analitos em comprimentos de onda específicos e distintos entre si também colaboram para uma maior seletividade no método.

- Linearidade. A linearidade avalia capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito, dentro de uma determinada faixa de aplicação. Várias agências reguladoras indicam que a construção da curva analítica deve ter no mínimo 5 ou 6 níveis de concentração. (ANVISA, 2004; INMETRO, 2003)
- Precisão. A precisão do método demonstra a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões. Este tipo de avaliação também é conhecida como precisão intermediária, ou precisão determinada com variações dentro do mesmo laboratório (diferentes dias ou analistas ou equipamentos ou combinação de fatores), sendo suficiente para apresentação dos resultados obtidos.
- Exatidão. A exatidão avalia a concordância entre um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência certificados, comparações de métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão. O uso de materiais de referência certificados é o ideal para avaliação desse parâmetro, porém tais materiais, quando disponíveis, apresentam custo elevado.

- Limite de detecção: O limite de detecção, a menor concentração que pode ser detectada, mas não quantificada, pode ser detectado pelos métodos: visual, relação sinal-ruído e pelos parâmetros da curva analítica. O método baseado em parâmetros da curva analítica é um dos mais utilizados, pois apresenta maior confiabilidade estatística, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão. O LD neste caso é definido como a concentração mínima de uma substância que pode ser medida com 99% ou 95% de confiança (Ribeiro, 2008).
- Limite de quantificação: O limite de quantificação é a menor concentração que pode ser quantificada no método com confiabilidade estatística. O método para determinação da desse parâmetro baseia-se nos parâmetros analíticos da curva analítica, seguindo a análise feita anteriormente para o limite de detecção.

1.10 ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM

A estratégia de amostragem descreve como os instrumentos de medição devem ser usados para a avaliação da exposição ocupacional (de indivíduos ou grupos de indivíduos). Levando em conta considerações de onde amostrar, duração e frequência da coleta, a variabilidade no ambiente de trabalho bem como da dinâmica das atividades laborais desenvolvidas no local (LEIDEL, 1977).

As informações sobre os riscos ocupacionais específicos oferecidos pela exposição aos agentes estudados, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, e o estudo do processo e operações envolvidas serão complementadas pela visita ao local de trabalho. É nesse momento que o risco potencial pode ser identificado e se tem uma visão preliminar sobre as condições reais de exposição dos trabalhadores.

É importante que a visita ao local de trabalho envolva a observação da rotina dos trabalhadores com relação à execução de suas tarefas e a verificação de características do ambiente que possam influenciar a exposição dos trabalhadores aos efluentes gasosos e material particulado (LEIDEL, 1977).

Uma vez que, através da visita preliminar ao ambiente de trabalho foram identificados os riscos à saúde do trabalhador, inicia-se a etapa de planejamento da estratégia de amostragem, que consiste de:

Seleção do tipo de amostragem realizada:

- *Amostragem pessoal:* o dispositivo de amostragem é colocado na lapela do trabalhador, posicionado na zona respiratória (150 mm das narinas do trabalhador). No caso de amostragem pessoal, existe a necessidade de seleção dos trabalhadores para o uso dos dispositivos de amostragem, através do agrupamento de trabalhadores do mesmo grupo de risco.
- Amostragem de área, ambiental ou do ar geral (estática), onde o dispositivo de amostragem é colocado em um local fixo na área de trabalho. Este local deve ser aquele em que o trabalhador permanece durante seu ciclo de trabalho.

De modo geral, seguindo a terminologia comumente aceita, proposta pelo NIOSH, pode-se selecionar um dos seguintes tipos de amostragens:

- Amostragem com amostra única de período completo, onde uma só amostra cobre toda a jornada de trabalho de 8 horas.
- Amostragem com amostras consecutivas de período completo, onde ao longo de toda a jornada de trabalho de 8 horas se obtêm duas ou mais amostras de igual ou diferentes durações.

- Amostragem com amostras consecutivas de período parcial, onde amostras de igual ou diferentes durações cobrem parte do tempo de exposição dos trabalhadores. Neste caso, deve ser amostrado pelo menos 70% da jornada de trabalho diária e semanal, o que corresponde a 6 a 7 horas em um dia e 3 a 4 dias em uma semana.
- Amostragem com amostras pontuais, onde amostras de curta duração (menos de uma hora, em geral alguns minutos de duração) são tomadas aleatoriamente durante a jornada de trabalho.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

- Determinação de HPA em ambiente ocupacional de indústria de Cimento que co-processa resíduos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimização e adequação do método NIOSH para a determinação de HPA.
- Avaliação da metodologia para determinação de HPA em Indústrias cimenteiras.
- Avaliação preliminar da exposição ocupacional a HPA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E REAGENTES UTILIZADOS.

3.1.1 *MATERIAIS*

- Vidraria de uso comum em laboratório (béquer, erlenmeyer, pipeta, balão volumétrico, funil).
- Seringa de vidro de 2 e 5 mL.
- Micro seringas de vidro com capacidades de 50, 100, 250 e 500 μL , fabricadas pela HAMILTON.
- *Vials* de 1,8 mL e 4 mL.
- Filtro Millex (MILLIPORE) com 0,45 μm de poro e 13 mm de diâmetro.
- Coluna C_{18} (SUPELCOSIL LC PAH) com 150 mm de comprimento por 4,6 de diâmetro e tamanho de partículas de 5 μm .
- Resina de estireno divinilbenzeno (XAD-2) 100/50mg (marca: SUPELCO).
- Filtro de Teflon – (marca: SKC) – 2 μm de poro e 37mm de diâmetro.
- Suporte para filtro – Cassetes (marca: SKC) – 37 mm de diâmetro, opaco.

3.1.2 *EQUIPAMENTOS*

- Banho ultra-sônico – modelo nº FS-110 – Marca Fisher.
- Balança analítica: - Modelo: Explorer Pro - Marca:OHAUS.

- Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência (*Surveyor – Thermo Electron*) com detector de fluorescência (*FL 3000*) e detector de Arranjo de diodos (*PDA – Surveyor*).
- Amostrador automático (*Surveyor – Auto Sampler*) .
- Concentrador/Evaporador de amostras (com fluxo de gás nitrogênio) – TE 019 – Tecnal.
- Bomba de sucção de amostragem individual – modelo VSS-5 – marca Buck, calibradas com vazão de 2 L.min^{-1}

3.1.3 **REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES**

- Detergente alcalino Extran (MERCK).
- Diclorometano (grau HPLC), metanol (grau HPLC), acetonitrila (grau HPLC), ciclohexano (grau HPLC). Marcas: Merck e J.T.Backer.
- Água desionizada obtida do sistema Milli-Q plus (MILLIPORE).
- 17 padrões de HPA sólidos com as seguintes purezas e marcas expressas na Tabela 7.

Tabela 7: Características dos padrões sólidos de HPA utilizados.

	HPA	Pureza	Marca
1	Naftaleno	99%	Fluka
2	Acenaftileno	99%	Aldrich
3	Acenafteno	99,9%	Supelco
4	Fluoreno	99%	Aldrich
5	Fenantreno	99,5	Aldrich
6	Antraceno	99%	Fluka
7	Fluoranteno	99%	Aldrich
8	Pireno	99%	Fluka
9	Benzo[a]antraceno	98%	Fluka
10	Criseno	98%	Aldrich
11	Benzo[e]pireno	99,9%	Fluka
12	Benzo[e]acefenantrileno	98%	Aldrich
13	Benzo[k]fluoranteno		Supelco
14	Benzo[a]pireno	99,3%	Supelco
15	Dibenzo[a,h]antraceno	99,1%	Supelco
16	Benzo[g,h,i]perileno	99,1%	Supelco
17	Indeno[1,2,3-cd]pireno	98,7%	Supelco

3.2 LAVAGEM DAS VIDRARIAS

A lavagem das vidrarias foi realizada com o detergente alcalino Extran (MERCK), sendo as mesmas enxaguadas com água desionizada. A vidraria não volumétrica era seca em estufa, enquanto que a volumétrica era seca a temperatura ambiente, sendo posteriormente guardadas em armário fechado.

3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Soluções de referência de cada um dos 17 HPA estudados foram preparadas a partir de padrões analíticos sólidos. Utilizou-se uma balança analítica para a

pesagem de todos os padrões que foram dissolvidos em acetonitrila grau HPLC. A partir dessas soluções estoque de padrão individual foi feita uma solução mista com a mistura dos 17 HPA, estando cada HPA em concentração proporcional a sensibilidade apresentada no detector de fluorescência.

3.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As análises foram realizadas pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de fluorescência e ultravioleta, utilizando um Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência – CLAE - (*Surveyor – Thermo Electron*) com detector de fluorescência (*FL 3000*) e detector de Arranjo de diodos (*Surveyor - PDA*), Amostrador automático (*Surveyor – Auto Sampler*).

O método NIOSH propõe as seguintes condições cromatográficas:

- Volume de injeção de 25 μL .
- Fluxo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Fase móvel em gradiente – Acetonitrila/água
- Fase estacionária – Supelcosil LC PAH - coluna fase reversa C_{18} - com 150 mm de comprimento por 4,6 de diâmetro e tamanho de partículas de 5 μm

Para o desenvolvimento do presente trabalho a fase estacionária utilizada teve as mesmas especificações que as recomendadas pela NIOSH, ou seja, uma coluna em fase reversa C_{18} , com um comprimento de 150 mm.

Para a fase móvel, conforme as informações do método, foi necessário um estudo para definição do gradiente visando a separação dos 17 analitos.

3.4.1 **RESOLUÇÃO DOS HPA – FASE MÓVEL**

Para a separação dos 17 analitos utilizou-se uma solução contendo os 17 HPA com concentrações variadas, dependendo da resposta dos mesmos nos detectores de fluorescência e ultravioleta. A condição inicial de eluição foi aquela indicada pelo fabricante da coluna utilizada (Catálogo SUPELCO, 1997), a qual segue o esquema:

(40% ACN $\xrightarrow{5'}$ 40% ACN $\xrightarrow{25'}$ 100% ACN $\xrightarrow{18'}$ 100% ACN).

Para diminuir o tempo na resolução dos 17 analitos, mantendo uma resolução satisfatória entre os analitos, foram avaliados diversos gradientes em acetonitrila/água, conforme proposto no trabalho de Andrade (1998), considerando que os pares críticos dessa separação foram: Acenafteno/fluoreno e benzo[e]pireno/benzo[e]acefenantrileno. Após este estudo encontrou-se a seguinte condição no gradiente para a combinação de um menor tempo de análise e melhor resolução:

(50% ACN $\xrightarrow{5'}$ 50% ACN $\xrightarrow{25'}$ 100% ACN $\xrightarrow{10'}$ 100% ACN).

3.4.2 **DETECÇÃO DOS HPA – FLUORESCÊNCIA**

O método NIOSH propõe para a detecção por fluorescência a utilização de comprimentos de onda fixos de excitação e emissão durante toda a análise, especificamente 340 nm para a excitação e 425 nm para emissão. No equipamento de trabalho foi possível realizar mudanças nos comprimentos de onda de excitação e emissão durante a corrida cromatográfica. Sendo assim, realizou-se um estudo através dos espectros de excitação e emissão de cada HPA, para detectá-los nos comprimentos de onda máximos de excitação e emissão, e avaliando também o

ruído e a estabilização da linha base com as mudanças de comprimentos de onda durante análise. Com essa avaliação pode-se alcançar uma situação intermediária entre os comprimentos de onda máximos de excitação e emissão, combinados com a menor interferência das mudanças desses comprimentos de onda durante a análise.

A detecção por fluorescência foi possível apenas para 16 HPA, não sendo possível a detecção do acenaftileno, o qual não fluoresce com intensidade adequada para detecção, sendo o mesmo detectado com o auxílio do detector de arranjo de diodos (ultravioleta).

3.4.3 DETECÇÃO DOS HPA – ULTRAVIOLETA

O método NIOSH propõe um comprimento de onda de absorção de 254 nm para a detecção dos HPA. Considerando que a detecção por fluorescência foi adequada, permitindo a obtenção de detectabilidade e sensibilidade maiores do que aquelas obtidas por absorção molecular para 16 dos 17 HPA estudados, a utilização de absorção no ultravioleta fez-se necessária apenas para a detecção do acenaftileno. Avaliando-se o espectro de absorção do mesmo, observou-se o máximo de absorção em 228 nm, de modo que então esse comprimento de onda foi usado para a detecção do acenaftileno.

3.4.4 CURVAS ANALÍTICAS – QUANTIFICAÇÃO

A partir da solução estoque da mistura dos 17 HPA foram feitas variadas diluições para o estudo da linearidade para cada HPA, sendo avaliados 10 níveis de concentração em intervalos de concentração que estão expressos na Tabela 8 a seguir.

Considerando a necessidade do método em possuir uma grande sensibilidade foi utilizado o menor intervalo linear encontrado. As curvas analíticas foram feitas a partir de 7 níveis de concentração para cada HPA conforme a Tabela 9.

Tabela 8: Faixa de concentração utilizada para realização do estudo de linearidade em 10 níveis de concentração.

HPA	Faixa de Concentração $\mu\text{g.L}^{-1}$	
Naftaleno	0,300	16,64
Acenaftileno	1,44	80,00
Acenafteno	0,079	4,400
Fluoreno	0,311	17,28
Fenantreno	0,222	12,32
Antraceno	0,051	2,850
Fluoranteno	0,310	17,20
Pireno	0,109	6,080
Benzo[a]antraceno	0,202	11,20
Criseno	0,467	25,92
Benzo[e]pireno	0,605	33,60
Benzo[e]acefenantrileno	0,378	21,00
Benzo[k]fluoranteno	0,046	2,560
Benzo[a]pireno	0,100	5,544
Dibenzo[a,h]antraceno	0,540	30,00
Benzo[g,h,i]perileno	0,882	49,00
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,440	80,00

Tabela 9: Níveis de concentração utilizados para elaboração da curva analítica.

HPA	Concentração						
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	Nível 6	Nível 7
Naftaleno	0,333	0,666	1,33	2,50	4,99	8,32	13,3
Acenaftileno	1,60	3,20	6,40	12,0	24,0	40,0	64,0
Acenafteno	0,088	0,176	0,352	0,660	1,32	2,20	3,52
Fluoreno	0,346	0,691	1,38	2,59	5,18	8,64	13,8
Fenantreno	0,246	0,493	0,986	1,85	3,70	6,16	9,86
Antraceno	0,057	0,114	0,228	0,428	0,855	1,43	2,28
Fluoranteno	0,344	0,688	1,38	2,58	5,16	8,60	13,8
Pireno	0,122	0,243	0,486	0,912	1,82	3,04	4,86
Benzo[a]antraceno	0,224	0,448	0,896	1,68	3,36	5,60	8,96
Criseno	0,518	1,04	2,07	3,89	7,78	13,0	20,7
Benzo[e]pireno	0,672	1,34	2,69	5,04	10,1	16,8	26,9
Benzo[e]acefenantrileno	0,420	0,840	1,68	3,15	6,30	10,5	16,8
Benzo[k]fluoranteno	0,051	0,102	0,205	0,384	0,768	1,28	2,05
Benzo[a]pireno	0,111	0,222	0,444	0,832	1,66	2,77	4,44
Dibenzo[a,h]antraceno	0,600	1,20	2,40	4,50	9,00	15,0	24,0
Benzo[g,h,i]perileno	0,980	1,96	3,92	7,35	14,7	24,5	39,2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,60	3,20	6,40	12,0	24,0	40,0	64,0

3.5 COLETA DE AMOSTRAS

As amostras foram coletadas, como recomendado pelo NIOSH (1994), com filtros de Teflon de 2 μ m de porosidade e 37 mm de diâmetro, para assim reter o material particulado do ar amostrado. Esses filtros foram acondicionados em suportes com as mesmas dimensões – cassetes – que são acoplados em tubos contendo 100 mg da resina XAD - 2 (estireno divinilbenzeno) na porção analítica e 50 mg no controle, para a coleta de amostra dos HPA na fase vapor.

O cassete acoplado ao tubo foi conectado a uma bomba de sucção de amostragem individual, calibradas na vazão de 2,0 L/min. As amostras consecutivas parciais foram coletadas durante aproximadamente 4 horas.

3.6 METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

A extração do filtro de Teflon foi realizada com a mistura de solvente diclorometano e metanol na proporção de 3:1. Adicionou-se a cada filtro 4 mL do extrator e levou-se ao banho de ultrassom por 30 minutos. Devido ao aquecimento do mesmo, realizou-se o resfriamento até temperatura ambiente com adição de gelo ao banho. Realizou-se a filtragem desse extrato com filtro Millex (MILLIPORE) com 0,45 μ m de poro e 25 mm de diâmetro. O extrato filtrado foi levado à secura com auxílio de um evaporador de amostra com fluxo de gás nitrogênio, sendo ressuspenso com 2,00 mL de acetonitrila e, em seguida, levado para a análise cromatográfica.

A extração da resina XAD - 2 foi realizada com adição de 2 mL de acetonitrila, seguindo-se tratamento em banho de ultrassom por 10 minutos, mantendo-se o banho na temperatura ambiente. Para a filtragem do extrato utilizou-se o mesmo

procedimento descrito para o filtro de Teflon, sendo que o extrato filtrado foi levado imediatamente para análise cromatográfica.

3.6.1 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO

Seguindo a recomendação da NIOSH, o método de extração foi otimizado para avaliação dos melhores extratores e melhor tempo de extração, tanto para o filtro de Teflon, como para o XAD -2.

3.6.1.1 Teflon

Os filtros de Teflon foram transferidos para vials de 4 mL e adicionou-se a cada filtro 25 µL da solução estoque da mistura das soluções padrão de HPA. Os vials contendo os filtros foram deixados por 24 horas num dessecador ao abrigo da luz. Foram avaliados os extratores: acetonitrila, diclorometano, ciclo hexano e a mistura de solventes diclorometano e metanol (3:1), sendo adicionados 4 mL do extrator a cada vial. Cada extrator foi avaliado em triplicata, seguindo-se o procedimento de extração descrito anteriormente para extração de HPA dos filtros de Teflon.

Para avaliação do tempo de extração realizou-se o mesmo procedimento para otimização do melhor extrator, sendo variado o tempo no banho de ultrassom, que foi avaliado em 10 e 30 minutos.

Figura 5: Fluxograma do procedimento de otimização de extração do filtro de teflon.

3.6.1.2 XAD - 2

A resina XAD - 2 contida na porção analítica do tubo XAD - 2 foi levada a um vial de 4 mL e em seguida adicionou-se 25 µL da solução estoque da mistura das soluções padrão de HPA, os vials foram acondicionados em freezer a -5°C por 24 horas ao abrigo da luz. Foram avaliados os extratores: acetonitrila, diclorometano, ciclo hexano e a mistura de solventes diclorometano e metanol (3:1), sendo adicionados 4 mL do extrator a cada vial. Cada extrator foi avaliado em triplicata, seguindo o procedimento de extração descrito anteriormente para extração de HPA em resina XAD-2.

Para avaliação do tempo de extração realizou-se o mesmo procedimento descrito para otimização do melhor extrator, sendo variado o tempo no banho de ultrassom, que foi avaliado em 10 e 30 minutos.

Figura 6: Fluxograma do procedimento de otimização de extração do XAD-2 .

3.7 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE

3.7.1 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

O limite de detecção da análise cromatográfica foi calculado pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, $LD = 3,3 \times \frac{s}{S}$, onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta referente a 10 injeções da solução com o menor nível de concentração de HPA utilizada na curva analítica, e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

3.7.2 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O limite de quantificação foi calculado considerando $LQ = 3 \times LD$.

3.7.3 PRECISÃO DAS ANÁLISES

A dispersão dos resultados da análise cromatográfica foi avaliada por meio da avaliação da repetitividade das análises em 3 níveis de concentração, sendo injetadas 10 replicatas de cada nível. O resultado foi expresso por meio da estimativa do desvio padrão dos resultados. Os três níveis de concentração foram escolhidos, sendo o menor, o médio e o nível máximo de concentração da curva analítica (dentro da faixa de resposta linear).

3.7.4 EXATIDÃO DO MÉTODO

A exatidão do método foi avaliada pelas taxas de recuperação obtidas para o Teflon e para o XAD-2, sendo avaliada em três níveis de concentração dentro do intervalo de trabalho do método e em triplicata.

3.7.5 PRECISÃO DO MÉTODO

A precisão do método foi avaliada por meio do desvio padrão relativo dos resultados obtidos no estudo de recuperação, que envolveu, além da análise cromatográfica, as etapas de extração dos filtros de Teflon e XAD-2.

3.8 ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM

Os locais definidos como relevantes ao estudo, e, portanto, escolhidos como pontos de amostragens, foram os que apresentaram maior risco estimado de apresentar emissões de HPA. Avaliando a viabilidade de acesso até a Indústria cimenteira que fosse escolhida para a realização da amostragem, foi necessária a escolha de uma cimenteira de mais fácil acesso devido a necessidade de variadas amostragens para execução das análises. Os pontos de amostragem foram pontos estacionários e individuais, sendo 6 pontos de amostragem fixos e 2 pontos individuais.

As coletas de amostra de área para HPA foram consecutivas em período parcial devido às limitações do método de coleta. Além disso, amostragens de curta duração para tarefas específicas também foram realizadas.

A coleta de amostra foi realizada por 5 dias de amostragem não consecutivos, sendo amostrados em cada dia por períodos de 3 a 6 horas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 METODOLOGIA DE ESTUDO

Devido ao aumento tão rápido da utilização do co-processamento de resíduos no Brasil, a Fundacentro junto ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo desenvolveu esse estudo para analisar as indústrias que co-processam resíduos e avaliar a exposição ocupacional dos trabalhadores dessas indústrias.

A motivação desse estudo foi levantada devido à grande diversidade de resíduos co-processados por essas indústrias, considerando que são destinados nesse processo resíduos perigosos, como borras oleosas, borras de tintas, pneus, solventes, serragem de madeiras, solos contaminados, lodo de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e diversos resíduos de substâncias orgânicas e de metais.

Um passo primordial desse trabalho foi realizar um estudo detalhado das empresas que co-processam no Brasil, assim como um levantamento dos tipos de resíduos que são co-processados. Esse levantamento possibilitou ao estudo inferir os possíveis riscos aos quais estão expostos os trabalhadores dessas indústrias, permitindo também uma análise do processo para uma avaliação dos possíveis poluentes que podem ser gerados. O conhecimento desses dados evidenciou a importância do estudo do processo do ponto de vista da saúde e segurança ocupacional, fornecendo à sociedade informações para que a mesma seja capaz de compreender e julgar o co-processamento.

O levantamento de dados foi realizado por meio de visitas a essas indústrias. As primeiras visitas foram iniciadas no estado de São Paulo, que possuía apenas

duas indústrias licenciadas para realizar o co-processamento no ano de 2005. Elas estão situadas na micro-região de Registro e micro-região de Capão Bonito. (Cimenteira I e Cimenteira II). A seguir prosseguiu-se o levantamento no estado do Rio de Janeiro, onde foi visitada a região de Cantagalo-Cordeiro, que por sua vez possui três indústrias licenciadas a realizar o co-processamento (Cimenteira III, Cimenteira IV e Cimenteira V).

As visitas mostraram que a manipulação dos resíduos antes de chegar aos fornos é realizada por empresas prestadoras de serviços. No estado de São Paulo esses processos são realizados pela EMPRESA I, unidade que realiza a atividade “picotadora” de pneus, e pela EMPRESA II, que produz os “blends” (mistura de resíduos). Devido à importância das mesmas no processo estudado realizaram-se visitas também a essas empresas.

Para uma melhor análise da situação ocupacional e ambiental das empresas visitadas foram pedidos o PPRA (Programa de Prevenção de Riscos Ambientais), o PCMSO (Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional) e um questionário elaborado especificamente para análise das empresas visitadas.

O questionário elaborado para análise das indústrias cimenteiras visitadas fez um levantamento da situação ocupacional da mesma assim como um levantamento de dados sobre questões do co-processamento de resíduos na cimenteira.

4.2 VISITAS PRELIMINARES

O ponto inicial do trabalho foi realizar visitas em indústrias de cimento que co-processam resíduos nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro. A seguir será realizada uma descrição de cada empresa visitada e do processo para a fabricação do cimento utilizando o co-processamento de resíduos.

4.2.1 *CIMENTEIRA I*

A unidade visitada, situada na micro-região de Registro, no estado de São Paulo, começou a operar em dezembro de 1972, com uma produção de 400.000 toneladas/ano de clínquer e em 1998 houve a última ampliação da capacidade do forno para 2900 toneladas/dia.

O co-processamento está sendo realizado nesta unidade desde 2002, quando obteve a licença ambiental para o co-processamento de pneus picados. Essa unidade foi a primeira cimenteira do estado de São Paulo a obter a licença a partir da nova legislação ambiental (CETESB, 2003), pelo órgão ambiental responsável pelo licenciamento, a CETESB.

O co-processamento é realizado apenas com pneus picados. A CETESB licenciou o forno a realizar o co-processamento de 1,4 toneladas de pneus picados por hora e estocar um volume médio de 600 toneladas.

Figura 7: Estoque de pneus picados para o co-processamento.

Os pneus são picados (Figura 7) por uma Unidade de Picotagem de pneus – EMPRESA I – localizada na micro-região de Jundiaí, os pneus inteiros são entregues neste local através de um contrato com a Associação das Indústrias de Pneumáticos (ANIP). Após a picotagem o pneu é transportado por caminhões para a cimenteira para o co-processamento em forno de clínquer.

Os processos de fabricação do clínquer seguem as seguintes etapas:

Moagem da matéria prima – (Argila e calcário). Através de dosagens controladas e pré-estabelecidas, as matérias-primas são alimentadas aos moinhos de bolas e pêndulo em sistema fechado, sendo reduzidas a uma dimensão de 90 μm . O produto dessa moagem, a “farinha”, é armazenado e homogeneizado em silos com capacidade total de 8.000 toneladas.

Secagem da farinha – A secagem é realizada pelos gases quentes expelidos do forno numa temperatura média de 350°C.

Descarbonatação da matéria prima – Essa etapa ocorre no pré-calcinador, onde há um pré-aquecimento da matéria-prima a 850°C. O co-processamento é realizado nessa etapa: os pneus picados são misturados à farinha e aquecidos com

a mesma; a fonte de calor é o coque, e o pneu ajuda a alimentar esse calor reduzindo a quantidade de coque. No centro do pré-calcinador, onde é adicionado o pneu à temperatura em média de 1350°C, as cinzas do pneu são incorporadas à farinha e encaminhadas para a etapa de formação do clínquer.

Clinquerização – Formação do clínquer – Num forno rotativo de 55 m x 4,2 m de diâmetro a farinha é aquecida numa temperatura de 1450°C, permanecendo de 4 a 6 segundos, para a total formação do clínquer. Os gases expelidos nessa etapa são utilizados para a secagem da farinha, após o que são tratados por um eletrofiltro. Segundo a empresa o sistema de filtragem da chaminé retém 99,996% do material particulado.

A planta para a fabricação do cimento é operada com 9 trabalhadores, sendo exercidas as seguintes funções: Operador de moagem e forno (circula em toda a planta fazendo inspeção do processo e sendo auxiliado pela sala de controle), Operador de comando (opera a sala de controle), Supervisor de turno (controla a sala de controle), Eletroeletrônico (Manutenção), Mecânico e Analista de laboratório (analisa as matérias-primas, clínquer, coque e cimento). Na expedição são necessários três trabalhadores exercendo as seguintes funções: operador auto-pack (auxilia a máquina colocando os sacos), operador de ensacadeira (operação da máquina) e estoquista (armazenamento dos sacos de cimentos).

Pôde-se observar na visita que as áreas de maior interesse ao estudo que está sendo realizado são:

Entrada dos resíduos que serão co-processados. Na CIMENTEIRA I, além dos pneus picados, são levados ao forno também resíduos gerados pela própria fábrica, como botas, equipamentos de proteção inutilizados, etc. Esses resíduos são

inseridos ao forno manualmente pelos funcionários, sendo o compartimento de entrada dos mesmos está apresentado na Figura 8.

Figura 8: Área de entrada de resíduos manual do forno.

Inserção dos pneus picados na matéria – prima no pré-calcinador. Os pneus picados são inseridos diretamente na mistura de matéria-prima (calcário, argila e etc.) por uma esteira automática. Após a mistura do pneu picado com as matérias-primas, estes são levados ao pré-calcinador para início do aquecimento e depois encaminhado ao forno.

Figura 9: Entrada de pneus picados por esteira automática.

Proximidades do forno. Na Figura 10 pode-se observar o forno do clínquer, sendo que as áreas ao redor do mesmo são imprescindíveis para análise devido à maior possibilidade de emissões.

Figura 10: Forno de clínquer.

4.2.2 *EMPRESA I – UNIDADE PICOTAGEM DE PNEUS*

A unidade de picotagem de pneus visitada – EMPRESA I - fica situada na micro-região de Jundiaí, no estado de São Paulo. Nessa unidade são picados por dia uma faixa de 40 a 120 toneladas de pneus.

O processo consiste no recebimento dos pneus por caminhões terceirizados que fazem o transporte, os pneus são pesados na entrada e encaminhados a uma máquina que realiza o processo de picotagem. O pneu é colocado manualmente numa esteira automática que o conduz à picotagem. A máquina libera os pneus já picados no pátio, onde caminhões já são carregados para o transporte dos mesmos para as cimenteiras que irão realizar o co-processamento.

Segundo o responsável pelo processo, a unidade não tem necessidade de fazer estocagem do material, mas no dia da visita, em razão da manutenção da máquina picadora dos pneus, havia um grande estoque que pode ser observado Figura 11.

Para o controle de proliferação de insetos nos pneus, principalmente devido ao mosquito que transmite a Dengue, os mesmos são dedetizados constantemente, ocorrendo assim o acúmulo de água e inseticida nos pneus, o que pode ser observado na Figura 12.

Figura 11: Estoque de pneus.

Figura 12: Acúmulo de água e inseticida no pneu.

Nessa unidade, o problema que pode ser atribuído, considerando o objetivo deste estudo, é o intenso uso de inseticida que necessita ser adicionado aos pneus. Os mesmos são levados aos fornos e os resíduos desses inseticidas podem ser incorporados em todo o processo, podendo emitir diversas substâncias tóxicas ao ambiente de trabalho.

Para a picotagem do pneu eles precisam ser colocados pelos trabalhadores em uma esteira. Levando em conta o acúmulo de inseticida nos mesmos, quando os

trabalhadores exercem essa função eles se molham com o inseticida, ficando em contato com o mesmo em toda sua jornada de trabalho.

Outro problema observado é o processo de picotagem dos pneus, pois o aquecimento causado por atrito pode decompor a borracha e emitir substâncias tóxicas ao ambiente de trabalho.

As áreas avaliadas de maior risco dessa empresa são:

Proximidades da máquina picadora

Estoque de pneus

4.2.3 CIMENTEIRA II

O co-processamento é realizado nessa indústria de cimentos desde 1996. Os primeiros contatos com o co-processamento foram realizados em 1994, antes de ser elaborada a norma regulamentadora da CETESB, que só foi implantada em 1998. Os primeiros testes para o licenciamento do co-processamento foram realizados em 1996, sendo o licenciamento concedido no mesmo ano.

A manipulação dos resíduos para o co-processamento é realizada por uma empresa que realiza a mistura de resíduos (EMPRESA II). Na EMPRESA II, na região de Sorocaba, são preparados os blends, que são misturas de diversos tipos de resíduos (no estado sólido, líquido com ou sem partículas sólidas). Logo os resíduos são manuseados e estocados apenas por essa empresa. O resíduo, segundo a empresa, é recebido diariamente, sendo armazenado em pequena quantidade.

O processo de fabricação do cimento é realizado com um forno longo sem pré-calcinador, o resíduo é adicionado diretamente no maçarico do forno. O

maçarico chega a uma temperatura de 2000°C e o forno a 1350°C com um tempo de permanência 5 a 6 segundos.

A primeira fase do processo inicia-se com a *britagem* da matéria-prima (calcário, argila e minério de ferro).

A segunda fase é a *moagem da matéria-prima* e homogeneização dos constituintes em proporções estabelecidas. A matéria-prima obtida do moinho de bolas de 60 a 80 mm é peneirada numa malha de 170 mm e o produto é chamado de farinha.

A terceira etapa do processo é constituída por três fases:

Pré-aquecimento da farinha e descarbonatação pelos gases expelidos pelo forno. A descarbonatação dos constituintes da farinha é feita pelos gases quentes provenientes do forno, que entram em contato com a farinha numa temperatura de 400° a 900° C, sendo então enviados para chaminé numa temperatura de 90 °C.

Clinkerização: Aquecimento da farinha para formação do clínquer. A clinkerização se processa num sistema de forno rotativo de via seca. A farinha é alimentada no pré-aquecedor a uma temperatura de 400° a 900° na medida que avança na contra corrente dos gases quentes expelidos pelo forno, sendo enviada ao forno que alcança temperaturas em média de 1450° para ocorrência das reações de clinkerização.

Resfriamento do clínquer: sistema de ventilação tipo satélite, são ventiladores que ficam ao redor do forno, resfriando o clínquer.

A última etapa consiste na moagem do clínquer e adição dos constituintes do cimento. Os gases antes de serem liberados, do pré-calcinador, pela chaminé são tratados num filtro eletrostático, processo que se inicia pelo umedecimento da

poeira; a corrente que é passada no filtro atrai essa poeira umedecida que volta para o processo, e assim os gases são expelidos pela chaminé.

Na saída da chaminé são medidos os seguintes parâmetros: Material particulado (MP), CO, THC, NO_x e O₂, sendo que, segundo a empresa, em qualquer anomalia nas concentrações desses parâmetros o forno desliga interrompendo o processo.

A área operacional é composta por 65 trabalhadores divididos em três turnos, e 14 trabalhadores na área de manutenção da empresa. A EMPRESA II destina 3 trabalhadores na área de resíduos da empresa.

A área de ensacamento do cimento é ocupada por 5 trabalhadores. O processo de ensacamento do cimento é automático, e o produto também é vendido a granel.

A empresa tem uma capacidade de produção de clínquer de três mil toneladas por dia, sendo que para a produção de uma tonelada de cimento são necessários 800 kg de clínquer. O mercado consumidor da empresa é São Paulo, Norte do Paraná e Porto Alegre.

Analisando os diversos setores desta unidade, pôde-se enfatizar as áreas de maior interesse para serem estudadas nesse trabalho: arredores dos fornos de clínquer, setor de armazenamento dos resíduos, área de moega e ensacamento.

Nas proximidades do forno de clínquer trabalham cinco operadores do forno. Eles operam o sistema de alimentação de combustíveis dos fornos, acompanhando a temperatura, pressão do óleo e nível de material dentro do forno.

Figura 13: Forno de clínquer e seus arredores.

O setor de armazenamento dos resíduos que serão co-processados é de suma importância ao atual estudo, considerando a intensa exposição do trabalhador a esses rejeitos. Cabe salientar que os trabalhadores desse setor não são contratados pela cimenteira, sendo eles funcionários da empresa que fornece o resíduo. Observe na Figura 14 os tanques de armazenamento de resíduos e na Figura 15 as bombas de recebimento de resíduos.

A área da moega e ensacamento também é uma área de possível risco aos trabalhadores, logo de interesse nesse estudo, levando em conta a grande quantidade de material particulado e a possibilidade dos HPA estarem adsorvidos na poeira do cimento.

Figura 14: Tanques de armazenamento de resíduos

Figura 15: Bomba de recebimento de resíduos.

4.2.4 EMPRESA II – UNIDADE DE MISTURA DE RESÍDUOS

O Grupo que a EMPRESA II faz parte cuida especificamente de serviços ambientais ligados a resíduos urbanos e industriais na área de coleta, transporte, reciclagem, tratamento e destinação final de resíduos. Esse grupo está presente em mais de 35 países. No Brasil o mesmo está presente há quase 10 anos, com duas unidades.

A unidade visitada foi a da micro-região de Sorocaba, sendo considerada uma empresa prestadora de serviços, com a função de manipular e destinar os resíduos gerados por outras empresas.

No caso do co-processamento, essa empresa prepara os resíduos para enviá-los às indústrias cimenteiras. Conforme a legislação vigente do estado de São Paulo, os resíduos recebidos são licenciados pela CETESB, sendo esse licenciamento realizado por resíduo e por gerador.

Os resíduos ao serem recebidos são analisados em relação ao poder calorífico, %Cl₂, % H₂O e pH. Os resíduos sólidos devem ser triturados. Os resíduos são misturados, formando os chamados blends, que são misturas de resíduos líquidos, líquidos com sólidos em suspensão ou sólidos. Tais blends são analisados para prévia avaliação da sua constituição, poder calorífico e possíveis emissões. As análises realizadas são: % Cl₂, pH, Cr, S, Pb, Cu e poder calorífico. O poder calorífico dos blends tem que estar na faixa de 4 a 5 mil Kcal/kg. A porcentagem de Cl₂ não deve exceder a 1%, em razão dos danos que o cloro pode causar na estrutura dos fornos de cimento. O limite estabelecido pelo licenciamento da

CETESB para Cl_2 é de 2%, porém os blends mandados para as cimenteiras, segundo a EMPRESA II, não ultrapassam 0,8%, devido às exigências das mesmas.

Os resíduos são recebidos pela empresa em tambores ou em caminhões tanques; os tambores são estocados em um galpão, ficando todos empilhados, sem nenhuma separação dos tipos de resíduos ou compatibilidade química. Na Figura 16 pode-se visualizar a disposição dos tambores contendo os resíduos, e a diversidade de resíduos no local, assim como a presença de vazamentos nos tambores, dos quais muitos estão mal conservados; estando todo o ambiente em contato com diversas substâncias constituintes dos resíduos, que na maioria das vezes são tóxicas.

Figura 16: Vista aérea do estoque de resíduos.

Os resíduos são analisados e após sua caracterização são misturados para o preparo do blend. Para a realização da mistura os resíduos são adicionados num grande recipiente com o auxílio dos trabalhadores; eles abrem os tambores e ajudam na retirada manual dos resíduos de dentro dos mesmos com uma pá. A

Figura 17 mostra os suportes utilizados para os tambores, enquanto a Figura 18 mostra o compartimento onde realiza-se a mistura de resíduos.

Figura 17: Suporte para a disposição dos tambores e retiradas dos resíduos.

Figura 18: Local de mistura dos resíduos.

Os resíduos sólidos são triturados numa moega e encaminhados para o preparo dos blends, o transporte desse resíduo é feito em esteiras automáticas abertas, ficando esses resíduos em contato com o ambiente. Os resíduos sólidos quase sempre estão contaminados por óleos e solventes que evaporam, contaminando o ambiente. Baías de resíduos sólidos, antes de serem moídos e após a moagem, são mostradas nas Figura 19 e Figura 20, respectivamente.

Figura 19: Resíduos sólidos que serão encaminhados para a moega.

Figura 20: Resíduos sólidos moídos.

Os blends líquidos com partículas em suspensão são estocados em tanques, como mostrado na Figura 21, e encaminhados para os fornos das cimenteiras por caminhões tanques. Estes são descarregados em tanques das cimenteiras para serem encaminhados diretamente para os fornos de clínquer.

Figura 21: Tanques de armazenamento dos blends.

As áreas de interesse desta empresa para o estudo de exposição ocupacional dos trabalhadores são:

Estoque de resíduos. Na área de estoque de resíduos há uma grande quantidade dos mesmos, todos estocados sem prévia separação considerando a constituição; há presença de tambores mal conservados, podendo assim haver vazamentos dos resíduos. O local apresenta odores fortes, o que evidencia a presença de diversas substâncias no ambiente interno da empresa.

Galpão onde são realizadas as misturas de resíduos. Nesse local há o contato direto dos trabalhadores com uma variedade de resíduos.

Áreas próximas às esteiras que transportam os resíduos. As esteiras são abertas expondo os resíduos livremente ao ambiente, havendo assim grande evaporação de substâncias, muitas vezes prejudiciais ao homem, no ambiente interno da empresa.

A área de compartimentos de mistura de resíduos líquidos e suspensões. Esses resíduos são misturados em recipientes abertos, deixando-os livres para evaporação.

Área de trituração dos resíduos sólidos. Evaporação de várias substâncias no momento do trituração.

Baias de estoque dos blends sólidos (mistura de resíduos). Nessa área há uma grande evaporação de substâncias presentes nas misturas de resíduos sólidos.

4.2.5 CIMENTEIRA III

O Grupo da CIMENTEIRA III é atualmente o maior produtor mundial de cimentos e telhas, possuindo 150 unidades produtoras de cimento no mundo, destacando-se também no Brasil, sendo o maior produtor de cimentos, com 6 fábricas de cimentos distribuídas no estado do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo.

A unidade visitada neste trabalho foi a da região de Cantagalo-Cordeiro, no estado do Rio de Janeiro. Esta unidade foi escolhida devido à proximidade e também por fazer parte da região de Cantagalo que possui três cimenteiras muito próximas umas das outras. O processo de fabricação do cimento nesta unidade se dá nas seguintes etapas:

Extração e britagem das matérias-primas. Consiste na extração de argila e calcário diretamente da lavra, com auxílio de perfurações e explosivos.

Moagem de Cru. Diminuição mais intensa da granulometria da matéria-prima para a formação da farinha.

Cozimento. Consiste na transformação da farinha moída em clínquer, essa etapa também é conhecida como clinquerização. A farinha é alimentada no forno numa taxa de 100 a 165 toneladas por hora. Após a alimentação, a farinha sofre um aquecimento progressivo na torre de ciclones com o auxílio dos gases quentes oriundos do forno. Em seguida este material, em processo contínuo, é conduzido ao interior do forno onde ocorre clinquerização (formação dos cristais de clínquer). Após essa etapa, o clínquer sofre um resfriamento brusco para estabilizar suas características físico-químicas e mineralógicas. A temperatura alcançada no forno varia de 1250 °C a 2000°C, sendo a temperatura na chama de 2000°C e a temperatura no final do forno de 1250°C.

Moagem do Cimento. Essa etapa consiste na moagem do clínquer, com matérias primas para constituição do cimento como: gesso, escória metalúrgica e aditivos.

A inserção dos resíduos na produção do cimento nessa unidade fabril pode ser realizada em dois pontos:

- Queimador Principal – Segundo as empresas, neste ponto são injetados resíduos sólidos ou líquidos, sendo que os resíduos sólidos necessitam ter tamanho de partícula menor que 10,0 mm. Estes resíduos são transportados até o ponto de injeção, passando por uma peneira rotativa e depois por uma balança, permitindo assim controlar a quantidade injetada no forno.
- Pré-calcinador – Neste ponto são injetados resíduos sólidos ou líquidos. Os resíduos sólidos necessitam ter tamanho de partículas menor que 100 mm. A mistura de resíduos é transportada até o ponto de injeção por correia transportadora, passando então por uma moega e depois por uma balança, permitindo assim controlar a quantidade injetada no pré-calcinador.

Os resíduos sólidos são estocados em baias (Figura 22) e transportados com auxílio de tratores para a moega para serem triturados até a granulometria necessária.

Os resíduos co-processados por essa Unidade são encaminhados por várias empresas que preparam blends, e também por outras empresas que geram resíduos.

Figura 22: Baia para estocagem de resíduos sólidos.

Avaliando as áreas e os riscos nos diversos setores de trabalho, as áreas de interesse para esse estudo são:

Manipulação de resíduos sólidos.

Proximidades do forno.

Proximidades do pré-calcinador.

Área de recebimento de resíduos líquido.

Área da moega do cimento e ensacamento.

4.2.6 CIMENTEIRA IV

O co-processamento é realizado pela mesma desde 1995. A CIMENTEIRA IV tem uma divisão que realiza a mistura de resíduos, que atua na área de prestação de serviços de destinação final de resíduos, com foco no co-processamento de resíduos. A manipulação de resíduos para o co-processamento é realizada apenas por essa divisão, situada dentro da cimenteira, que além de fornecer os resíduos (já

manipulados na forma de blends) para as unidades da CIMENTEIRA IV, também fornece para outras cimenteiras.

O processo de fabricação de cimento dessa unidade segue as seguintes etapas:

Atividades de mineração. Extração da matéria prima (calcário e argila).

Britagem. Essa etapa consiste na redução das partículas do calcário para tamanhos menores de 25 mm.

Dosagem. O calcário, a argila e esporadicamente o minério de ferro e areia, são alimentados numa ponte rolante aberta, em compartimentos específicos, onde são dosados em constituição já definida pelo laboratório.

Moagem da matéria-prima. Nessa etapa, as matérias primas são enviadas ao moinho de bolas, onde é realizada a moagem, a secagem e a mistura das matérias-primas. A secagem é realizada com temperaturas que variam de 300 a 350⁰C, sendo o calor proveniente dos gases quentes do forno.

Clinkerização. Consiste numa etapa da formação do clínquer por meio de fornecimento de altas temperaturas. O processo se inicia com a condução da farinha para um trocador de calor, uma torre de ciclones, onde a mesma é aquecida com os gases provenientes do forno. Após essa etapa a farinha segue para o forno rotativo, onde ocorre a conclusão da clinkerização, sendo alcançada uma temperatura na zona de queima de 1400⁰C. São utilizados vários tipos de combustíveis, os sólidos (coque e carvão) são moídos e soprados para dentro do forno através do maçarico principal, sendo que no início da queima é auxiliado por óleo combustível.

Os resíduos industriais sólidos são misturados, triturados e classificados pela divisão de mistura e resíduos da própria CIMENTEIRA IV, unidade esta que faz a manipulação de resíduos. Os resíduos que possuem granulometria menor que 10

mm são injetados no maçarico principal, e os resíduos com granulometria menor que 40 mm e maior que 10 mm são inseridos na câmara de fumaça na entrada do forno e saída do pré-calcinador. Os resíduos combustíveis líquidos são bombeados diretamente da carreta para o maçarico do forno. Já os resíduos líquidos não combustíveis (ex. lodo ETE - estação de tratamento de esgoto e águas contaminadas) são descarregados em tanques e bombeados para a entrada do forno, após a câmara de fumaça.

Resfriamento. O clínquer sai do forno a uma temperatura de 1300 a 1500°C e sofre um brusco choque térmico no resfriador de grelhas, onde sua temperatura é reduzida a 200°C. Após o resfriamento o clínquer é transportado e estocado em silo de concreto.

Moagem do cimento. A formação do cimento se dá pela mistura e moagem do clínquer com as demais matérias-primas do cimento (gesso, escória metalúrgica e calcário).

Essa cimenteira apresenta o diferencial de ser composta por uma unidade de mistura de resíduos no seu interior, tendo assim um maior contato com os resíduos, pois os mesmos são destinados para outras cimenteiras, além de abastecer os fornos da mesma. Esse fato faz com que os trabalhadores sejam expostos a mais riscos. Isso porque além da exposição prevista na queima dos resíduos nos fornos, os mesmos ainda manipulam os resíduos diretamente.

Os procedimentos realizados na mistura de resíduos nessa unidade são bem semelhantes aos praticados pela EMPRESA II em São Paulo, sendo apenas diferente o processo para o licenciamento, uma vez que este segue a legislação do Rio de Janeiro.

As áreas de interesse desta unidade para o presente estudo são:

Galpão onde são realizadas as misturas de resíduos. Nesse local há o contato direto dos trabalhadores com uma variedade de resíduos.

Estoque de resíduos. Na área de estoque de resíduos há uma grande quantidade dos mesmos, todos estocados sem prévia separação considerando a constituição.

Baias de estoque dos blends sólidos (mistura de resíduos), nessa área há uma grande evaporação de substâncias presentes nas misturas de resíduos sólidos.

Tanques de mistura de resíduos líquidos. Os resíduos líquidos são misturados em tanques abertos, condição favorável à evaporação.

Proximidades do forno de cimento.

Compartimentos de entrada de resíduos na fabricação do cimento.

Área da moega do cimento. Material Particulado em grande quantidade.

Área de ensacamento. Material Particulado em grande quantidade.

4.2.7 CIMENTEIRA V

O Grupo da CIMENTEIRA V possui 20 unidades espalhadas pelo Brasil sendo um dos líderes na produção de cimento e seus derivados. Esse Grupo possui 12 unidades de fábricas de cimento que realizam o co-processamento de resíduos.

No processo de fabricação de cimento são usadas as seguintes matérias-primas: calcário, argila e minério de ferro, sendo que o calcário contribui com maior parte, cerca de 90%.

As matérias-primas são moídas e dosadas no moinho de bola, após a moagem elas são secas e homogeneizadas e posteriormente levadas para o forno de clínquer. No forno ocorre a clínquerização em consequência do aquecimento das matérias-primas a elevadas temperaturas (aproximadamente 1500°C). O clínquer é

dosado e levado ao moinho do cimento, sendo acrescentado o gesso, matéria prima que regula o tempo de endurecimento do cimento, calcário e aditivos (dependendo do tipo de cimento é adicionada escória metalúrgica).

O co-processamento é realizado com a substituição de combustível no forno e na pré-câmara de aquecimento.

São co-processados resíduos de diversos tipos, sendo os blends enviados por empresas que fazem mistura de resíduos. Também é realizado o co-processamento de pneus inteiros e diversos resíduos líquidos que são comprados diretamente dos clientes.

Os resíduos com alto poder calorífico são injetados diretamente no forno, sendo adicionados 4 mil toneladas de coque para cada 2 mil toneladas de resíduos. Outros blends com menor poder calorífico e pneus inteiros são adicionados no pré-calcinador junto com a matéria-prima. Os resíduos líquidos são adicionados diretamente no maçarico do forno, sendo adicionadas aproximadamente 200 toneladas de resíduos mensalmente. Os resíduos líquidos são transportados em caminhões e descarregados diretamente em tanques apropriados, onde são estocados.

Esta unidade apresenta também uma diversidade de resíduos co-processados, sendo eles blends, enviados de várias unidades de misturas de resíduos, pneus e resíduos diversos obtidos diretamente com o gerador.

Os resíduos são estocados em baias dentro de um galpão impermeabilizado e com cobertura. A capacidade de estocagem dos resíduos sólidos é de 700 toneladas. As esteiras que transportam os resíduos sólidos para o forno ou para a pré-câmara são abertas, deixando os resíduos expostos ao meio-ambiente.

O diferencial desta unidade é realizar o co-processamento de pneus inteiros.

As áreas desta unidade pertinentes ao estudo deste trabalho são:

Compartimentos de entrada de resíduos no processo de fabricação do cimento.

Proximidades do forno de clínquer.

Estoque de resíduos sólidos.

Estoque de resíduos líquidos.

Área de moega e ensacamento do cimento.

4.2.8 *RESÍDUOS CO-PROCESSADOS NAS CIMENTEIRAS AVALIADAS E FORMAÇÃO DE HPA*

Nas Tabelas 10, 11, 12, 13 e 14 podem ser avaliados os resíduos co-processados nas indústrias de cimento visitadas. Sendo conhecidas as condições do processo com que esses resíduos sofrem combustão nos fornos de clínquer, é possível estimar as possibilidades que os mesmos possuem de formar ou liberar HPA nos processos estudados.

A partir do conhecimento dos possíveis processos de formação de HPA e a presença de substâncias orgânicas na composição da maioria dos resíduos co-processados, como pode ser avaliado nas Tabelas 10, 11, 12, 13 e 14, concluem-se evidências concretas que ocorra a formação de HPA nos fornos de clínquer, principalmente analisando as seguintes considerações:

- Os fornos de clínquer foram projetados, na maioria das vezes, para a queima das matérias – primas do cimento (Calcário, argila e aditivos) utilizando combustíveis de alto poder calorífico. Logo, a combustão de diversos tipos de resíduos com propriedades (principalmente, granulometria e poder calorífico incompatíveis) diferentes daquelas

para os quais foram projetados, pode gerar uma combustão incompleta desses resíduos.

- Os fornos de clínquer possuem grandes dimensões, média de 60 metros de comprimento, o que implica em alta variação de temperatura no interior do mesmo, de aproximadamente 700°C a 1500°C. A adição de grandes quantidades de matérias-primas e resíduos dificulta a manutenção de uma temperatura constante e uniforme por toda extensão do forno, além de um tempo de residência muito curto, possibilitando assim a combustão incompleta de diversas substâncias que podem ser precursoras de HPA.
- Como pode ser verificado nas tabelas de resíduos co-processados, muitos resíduos são constituídos de cinzas, óleos ou graxas usados, ou materiais que sofreram algum processo de aquecimento ou combustão, podendo haver a liberação de HPA que fazem parte da composição do resíduo.

Em face de todas as considerações, evidencia-se a potencial existência de HPA no ambiente de manipulação do resíduo e a potencial formação do mesmo no co-processamento em fornos de clínquer. Com isso é imprescindível a monitoração dessas substâncias em tais processos. Também é importante que todos os órgãos responsáveis regulamentem limites máximos de emissão de HPA na atmosfera e principalmente nos ambientes ocupacionais, considerando que os trabalhadores são os que sofrem a maior exposição.

Tabela 10: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA I, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)

Resíduo Co-Processado	Composição	Estado Físico	Etapa do Processo
Pneu	Enxofre (S) 1,2 %, Carbono (C) 87,38 %, Hidrogênio (H) 5,68 % e Nitrogênio (N) 0,18 %.	sólido	No calcinador do forno de clinquerização

Tabela 11: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA II, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)

Resíduo Co-Processado	Composição	Estado Físico	Etapa do Processo
Mistura Química (Blend)	Mistura heterogênea de líquidos com e sem poder calorífico provenientes de Indústrias automobilísticas, químicas e tintas, dentre outras. Carbono (C) 87,38, % Hidrogênio (H) 5,68 % e Nitrogênio (N) 0,18 %.	Líquido	Queima no forno de clinquerização

**Tabela 12: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA III, pela unidade.
(Dados obtidos do questionário aplicado)**

Resíduo Co-Processado	Composição	Estado Físico	Etapa do Processo
AFR 10	Solventes usados, solos contaminados com óleo, borras de tintas, borras oleosas, resina química exaurita, embalagens contaminadas, plásticos, lodo de Estação de Tratamento de Efluentes – ETE	sólido (granulometria 10mm)	Maçarico Principal
AFR 40	Solventes usados, solos contaminados com óleo, borras de tintas, borras oleosas, resina química exaurita, embalagens contaminadas, plásticos, lodo de Estação de Tratamento de Efluentes – ETE	sólido (granulometria 40mm)	Pré - calcinação
CSS 10	Solventes usados, solos contaminados com óleo, borras de tintas, borras oleosas, resina química exaurita, embalagens contaminadas, plásticos, lodo de Estação de Tratamento de Efluentes – ETE	sólido	Maçarico Principal
Enerplast	Solventes usados, solos contaminados com óleo, borras de tintas, borras oleosas, resina química exaurita, embalagens contaminadas, plásticos, lodo de Estação de Tratamento de Efluentes – ETE	sólido	Maçarico Principal
Blend sem poder Calorífico	Borra Oleosa	Líquido	Maçarico Principal

Blend com Calorífico	Líquido poder	Borra Oleosa	Líquido	Pré - calcinação
Blend sem Calorífico	Líquido poder	Pneu	Pneus(borracha) inteiros	Pré - calcinação

Tabela 13: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA IV, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)

Resíduo Co-Processado	Composição	Estado Físico	Etapa do Processo
Lodo de fundo de bacia	PCS = 9514Kcal/kg, Cloreto = 0,06 %, Enxofre = 11,09%, Cinzas = não se aplica, Umidade = 0,0%.	Líquido	Clinquerização
Resíduos contaminados com óleo	PCS = 2786Kcal/kg, Cloreto = 0,15 %, Enxofre = 0,24 %, Cinzas = 7,97 %, Umidade = 0,0%.	Sólido	Clinquerização
Diamina + Triamina	PCS = 7546Kcal/kg, Cloreto = 0,0 %, Enxofre = 0,0 %, Cinzas = não se aplica, Umidade = 0,0%.	Líquido	Clinquerização
Torta SB + PVA	PCS = 2024Kcal/kg, Cloreto = 0,06 %, Enxofre = 3,1 %, Cinzas = 16,66 %, Umidade = 32,1 %.	Sólido	Clinquerização
Água mãe	PCS = 0 Kcal/kg, Cloreto = 0,08 %, Enxofre = 2,09 %, Cinzas = não se aplica, Umidade = 88 %.	Lodos/ Lamas	Clinquerização
Lodo da ETDI	PCS = 0 Kcal/kg, Cloreto = 0,07 %, Enxofre = 0,15 %, Cinzas = não se aplica, Lamas Umidade = 90,2 %.	Lodos/ Lamas	Clinquerização
Varreduras Diversas	PCS = 92 Kcal/kg, Cloreto = 0,0 %, Enxofre = 0,095 %, Cinzas = 72,92 %, Umidade = 1,3 %.	Sólido	Clinquerização
Sobras de Produtos Químicos	PCS = 5957 Kcal/kg, Cloreto = 0,08 %, Enxofre = 0,5 %, Cinzas = 29,82 %, Umidade = 0,0%.	Sólido	Clinquerização
Borra Oleosa	PCS = 7206 Kcal/kg, Cloreto = 0,0 %, Enxofre = 3,82 %, Cinzas = não se aplica, Umidade = 0,0%.	Pastoso	Clinquerização
Borra de Fosfato	PCS = 0 Kcal/kg, Cloreto = 0,17 %, Enxofre = 0,1 %, Cinzas = 76,64 %, Umidade = 68,0 %.	Sólido	Clinquerização
Borra Retífica	PCS = 3142 Kcal/kg, Cloreto = 0,2 %, Enxofre = 0,52 %, Cinzas = 86,28 %, Umidade = 8,3 %.	Sólido	Clinquerização
Óleo Contaminado	PCS = 10641 Kcal/kg, Cloreto = 0,23 %, Enxofre = 1,74 %, Cinzas = não se aplica, Umidade = 0,0%.	Líquido	Clinquerização
Lama da ETE	PCS = 3063 Kcal/kg, Cloreto = 0,17 %, Enxofre = 0,43 %, Cinzas = 52,48 %, Umidade = 48,2 %.	Sólido	Clinquerização

Tabela 14: Resíduos co-processados, segundo a CIMENTEIRA V, pela unidade. (Dados obtidos do questionário aplicado)

Resíduo Co-Processado	Composição	Estado Físico	Etapas do Processo
Resíduos Líquidos	Resíduo líquido de produção de ácido láctico por fermentação	Líquido	Pré - Calcinador e Queimador Principal
Óleo de Perfuração de Petróleo com água	Resíduo de óleo de perfuração contaminado com água e solo	Líquido	Pré - Calcinador e Queimador Principal
Blend de Resíduos Industriais	Borras oleosas, Plásticos, Borras de tintas, Lodo de ETE, Solo contaminado com óleo, Solventes usados, Embalagens Contaminadas, Medicamentos Vencidos, Lodo Galvânico, Cinzas de Caldeira, Borra de solventes.	Sólido	Pré - Calcinador e Queimador Principal
Pneus Inservíveis	Pneus, borrachas de pneus, restos de câmara de ar, resto de borracha de raspagem de pneus	Sólido	Pré - Calcinador
Solo Contaminado	Solo contaminado com óleos (baixo PCI)	Sólido	Misturado as matérias primas
Resíduos Internos	Papel e Plástico.	Sólido	Pré - Calcinador

4.3 JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DA CIMENTEIRA ESTUDADA – CIMENTEIRA II

Entre as cimenteiras visitadas, realizou-se um levantamento das possíveis emissões de HPA ocorridas na CIMENTEIRA II – situada na micro-região de Capão Bonito – no estado de São Paulo, devido à diversidade de resíduos industriais co-processados, os blends, e principalmente considerando sua localização no estado de São Paulo. Analisando apenas os riscos de emissão de cada indústria, a região de Cantagalo no Rio de Janeiro seria um alvo de estudo muito promissor, devido à existência de três unidades de produção de cimento que realizam o co-processamento e a diversidade de resíduos co-processados por todas as unidades. Porém, a distância dessa região poderia inviabilizar o trabalho, considerando que as amostragens necessitam de várias idas ao local. Sendo assim, a CIMENTEIRA II foi avaliada nesse estudo, pois ela co-processa os blends, que representam também uma diversidade de resíduos.

4.4 MÉTODO NIOSH – DETERMINAÇÃO DE HPA

O método apresentado pelo NIOSH é um método oficial e tradicional para análise de HPA, porém os parâmetros podem ser otimizados para uma melhor eficácia dos resultados obtidos, ou mesmo uma adaptação do método às condições oferecidas pelo laboratório. O método apresenta várias opções e condições que devem ser otimizadas para aplicação. A avaliação do seu desempenho é essencial para garantir sua confiabilidade analítica.

4.5 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

4.5.1 *RESOLUÇÃO DOS 17 HPA*

A fase estacionária utilizada foi uma coluna em fase reversa C₁₈, específica para análise de HPA, Supelcosil LC PAH, a qual possibilita uma separação bem eficiente para esses analitos. Entretanto, um estudo prévio foi necessário para viabilizar a separação dos principais pares críticos (Acenafteno/fluoreno e benzo[e]pireno/benzo[e]acefenantrileno) que ocorrem na eluição dos 17 HPA.

Para a fase móvel, realizou-se inicialmente o gradiente de eluição indicado pelo método NIOSH, seguido de um estudo para definição do gradiente ótimo que permitisse a separação dos 17 analitos na coluna empregada. A condição inicial de eluição foi aquela indicada pelo fabricante da coluna (Catálogo SUPELCO, 1997).

Para a separação dos 17 analitos mantendo uma resolução satisfatória entre os analitos sem aumentar significativamente o tempo de análise, foram avaliados diversos gradientes em acetonitrila/água, conforme proposto no trabalho de Andrade (1998), considerando que os pares críticos dessa separação foram Acenafteno/fluoreno e benzo[e]pireno/benzo[e]acefenantrileno. A melhor condição

de eluição que permitiu atingir esses objetivos está esquematizada na Figura 23. Com essa condição obteve-se a separação dos 17 HPA. A Figura 24 apresenta os cromatogramas obtidos com os detectores de fluorescência e ultravioleta, mostrando uma resolução $> 1,5$ para os 17 HPA.

Figura 23: Composição da fase móvel para separação dos 17 analitos

Figura 24: Cromatogramas obtidos nos detectores de fluorescência (vermelho) e ultravioleta (azul).

4.5.2 FLUORESCÊNCIA

O método NIOSH propõe a detecção dos analitos com dois detectores (Ultravioleta e Fluorescência) em série, utilizando comprimentos de onda fixos durante toda análise. Para o detector de Fluorescência são indicados comprimentos de onda de excitação de 340 nm e emissão de 425 nm; para a detecção por absorção no ultravioleta o comprimento de onda sugerido é de 254 nm. A Tabela 15 indica o tipo de detecção de cada HPA proposto pelo método NIOSH.

Tabela 15: Detecção dos HPA proposta pelo método NIOSH.

HPA	Detecção
Naftaleno	UV
Acenaftileno	UV
Acenafteno	UV
Fluoreno	UV
Fenantreno	UV
Antraceno	UV
Fluoranteno	FL
Pireno	FL
Benzo[a]antraceno	FL
Criseno	UV
Benzo[e]pireno	FL
Benzo[e]acefenantrileno	FL
Benzo[k]fluoranteno	FL
Benzo[a]pireno	FL
Dibenzo[a,h]antraceno	FL
Benzo[g,h,i]perileno	FL
Indeno[1,2,3-cd]pireno	FL

(NIOSH, 1994)

FL = Detecção por fluorescência; UV = Detecção por absorção no ultravioleta

As análises foram realizadas num detector de fluorescência que permite a mudança de comprimentos de onda durante a análise. Sendo assim, realizou-se um estudo através dos espectros de excitação e emissão de cada HPA, para detectá-los nos comprimentos de onda máximos de excitação e emissão, avaliando também o ruído e a estabilização da linha base com as mudanças de comprimentos de onda durante análise. A avaliação dos espectros de excitação e de emissão de cada HPA analisado mostrou os comprimentos de onda ótimos, porém também houve a necessidade de combinar as mudanças de comprimentos de onda durante análise com o intervalo de tempo de estabilização dessas mudanças. Com essa avaliação pode-se alcançar uma situação intermediária entre os comprimentos de onda ótimos de

excitação e emissão combinados com a menor interferência das mudanças desses comprimentos de onda durante a análise. A Tabela 16 apresenta as oito faixas de comprimentos de onda utilizados no detector de fluorescência.

Tabela 16: Comprimentos de ondas utilizados no detector de fluorescência.

HPA	Excitação (nm)	Emissão (nm)
Naftaleno	220	320
Acenafteno		
Fluoreno		
Fenantreno	240	368
Antraceno	240	400
Fluoranteno	240	430
Pireno	240	400
Benzo[a]antraceno	250	400
Criseno		
Benzo[e]pireno		
Benzo[e]acefenantrileno		
Benzo[k]fluoranteno		
Benzo[a]pireno		
Dibenzo[a,h]antraceno	296	404
Benzo[g,h,i]perileno		
Indeno[1,2,3-cd]pireno	248	460

Com essas variações de comprimentos de onda durante a corrida cromatográfica foi possível aumentar com bastante intensidade a sensibilidade de detecção para cada analito, uma vez que eles foram detectados próximos aos seus comprimentos de onda de máxima excitação e emissão. Na Figura 25 está apresentado o cromatograma obtido com as condições de comprimento de onda fixo proposta pela NIOSH.

Figura 25: Cromatograma obtido com detector de Fluorescência em comprimento de onda fixo (excitação 340 nm e emissão 425 nm).

A Figura 26 apresenta uma comparação de dois cromatogramas obtidos no detector de Fluorescência, um com o comprimento de onda fixo, como recomendado pelo método NIOSH, e o outro com a variação dos comprimentos de onda durante a análise. O ganho de sensibilidade é notável para todos os HPA, possibilitando a detecção por fluorescência para quase todos os HPA priorizados pela NIOSH

Figura 26: Cromatogramas obtidos com detecção por Fluorescência utilizando diferentes programações comprimentos de onda: o cromatograma em **vermelho foi obtido utilizando comprimentos de onda de excitação e emissão fixos (Método NIOSH 5506); o cromatograma em **verde** foi obtido com a programação de comprimentos de onda de excitação e emissão mostrados na Tabela 2 (Método Proposto). Ambos os cromatogramas foram obtidos em condições idênticas de volume injetado e concentração do HPA na mistura.**

A sensibilidade do método também foi favorecida nesse estudo devido os padrões analíticos de HPA serem individuais, o que permitiu a manipulação das concentrações de cada um dos 17 HPA na mistura. Ou seja, os valores de concentração de cada HPA na mistura foram proporcionais à resposta de cada um no detector, para a produção de um cromatograma com os analitos com intensidades de sinal próximas. Assim foi possível trabalhar com a menor faixa de concentração linear para cada HPA. As concentrações dos HPA nos estudos das condições cromatográficas estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17: Concentração dos HPA no estudo das condições cromatográficas.

HPA	$\mu\text{g.L}^{-1}$
Naftaleno	16,64
Acenaftileno	80,00
Acenafteno	4,400
Fluoreno	17,28
Fenantreno	12,32
Antraceno	2,850
Fluoranteno	17,20
Pireno	6,080
Benzo[a]antraceno	11,20
Criseno	25,92
Benzo[e]pireno	33,60
Benzo[e]acefenantrileno	21,00
Benzo[k]fluoranteno	2,560
Benzo[a]pireno	5,544
Dibenzo[a,h]antraceno	30,00
Benzo[g,h,i]perileno	49,00
Indeno[1,2,3-cd]pireno	80,00

Na Tabela 16 é possível observar que apenas estão apresentados 16 HPA, não sendo mencionado o acenaftileno, que por não apresentar intensidade de fluorescência para ser detectado na análise, será detectado com o detector espectrofotométrico de absorção no ultravioleta.

4.5.3 *ULTRAVIOLETA*

O cromatógrafo utilizado apresenta um detector de arranjo de diodos, o qual possibilitou uma avaliação do máximo de absorbância do acenaftileno. O comprimento de onda de maior absorbância foi de 228 nm, no qual se registrou o cromatograma mostrado na Figura 27.

Figura 27: Cromatograma obtido no detector de Arranjo de Diodos em comprimento de onda fixo de 228 nm.

4.6 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO

A garantia da confiabilidade analítica do método depende de dois parâmetros: a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no processamento. Uma forma de assegurar a confiabilidade na aplicação de um método é realizando a avaliação dos principais parâmetros de validação do método de análise, ou principais figuras de mérito como: seletividade, linearidade, sensibilidade, detectabilidade representada pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão, exatidão e robustez. A avaliação dos parâmetros de análise nesse estudo não é considerada uma validação completa, porém os parâmetros avaliados já satisfazem a avaliação do desempenho do método, para a avaliação desejada nesse estudo.

4.6.1 SELETIVIDADE DO MÉTODO

A seletividade do método foi avaliada pelos tempos de retenção e resolução dos picos para cada HPA. A detecção dos HPA em comprimentos de onda específicos e distintos entre si também colaborara para uma maior seletividade no método.

A avaliação da seletividade comumente é feita comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz enriquecida com esta substância (padrão), sendo que, nesse caso, nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de interesse, que deve estar bem separada dos demais compostos presentes na amostra. Para amostras ambientais, do ambiente ocupacional avaliado, esse procedimento não pode ser realizado devido a impossibilidade em conseguir

coletar duas amostras iguais num ambiente com tantos fatores variáveis (vento, temperatura, tipo de resíduo, poluentes emitidos, matéria-prima, etc.).

O método foi empregado às amostras sempre com a avaliação diária da análise de um branco, amostras de filtro de Teflon e XAD-2 sem interação com o ambiente, sendo realizados todos os procedimentos de tratamento de amostra. Assim foi possível verificar que o cromatograma não possuía nenhum pico interferente nos tempos de retenção dos analitos de interesse diariamente.

Outro procedimento importante foi realizar diariamente análise da curva analítica, assim os padrões analíticos sempre davam referências diárias dos tempos de retenção. As amostras eram avaliadas por meio desses tempos de retenção atualizados dentro dos desvios obtidos, que nas análises realizadas sempre foram obtidos com desvios baixos (desvio padrão relativo menor que 1%) o que dava confiabilidade na identificação dos picos. Na Tabela 18 estão apresentados os tempos de retenção e seus desvios para uma dada curva analítica realizada em triplicata.

Tabela 18: Tempos de retenção e desvios obtidos na curva analítica.

	HPA	Tempo de retenção	DPR*(%)
1	Naftaleno	10,37	0,13
2	Acenaftileno	12,11	0,09
3	Acenafteno	14,56	0,08
4	Fluoreno	15,24	0,07
5	Fenantreno	16,99	0,07
6	Antraceno	18,71	0,05
7	Fluoranteno	20,47	0,05
8	Pireno	21,80	0,06
9	Benzo[a]antraceno	26,18	0,03
10	Criseno	27,28	0,05
11	Benzo[e]pireno	29,98	0,05
12	Benzo[e]acefenantrileno	30,62	0,05
13	Benzo[k]fluoranteno	32,30	0,03
14	Benzo[a]pireno	33,65	0,02
15	Dibenzo[a,h]antraceno	35,88	0,01
16	Benzo[g,h,i]perileno	37,53	0,01
17	Indeno[1,2,3-cd]pireno	39,03	0,02

*Desvios padrão relativo – análise em triplicata.

4.6.2 *LINEARIDADE DO MÉTODO*

O estudo de linearidade possibilitou a utilização da menor faixa linear para cada HPA. A Tabela 19 mostra os valores de coeficiente de correlação (R^2), linear (A) e angular (B) obtidos.

Os resultados mostram que o método apresenta uma linearidade satisfatória dentro das exigências dos principais órgãos regulamentadores, uma vez que todos os coeficientes de correlação estão próximos a 1, e com valores superiores a 0,999; a ANVISA recomenda um valor acima de 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (Ribani, 2004).

Para cada curva analítica se realizou um estudo da linearidade avaliando a dispersão dos resultados com uma variação de $\pm 5\%$. As figuras a seguir mostram as curvas analíticas e o estudo da linearidade para cada um dos 17 HPA estudados.

Tabela 19: Coeficientes de correlação linear e angular obtidos no estudo de linearidade dos HPA, na faixa de concentração estudada.

HPA	Faixa de concentração $\mu\text{g. L}^{-1}$		R^2	A (10^3)	B ($10^3 \cdot \text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)
Naftaleno	0.333	13.3	0,9994	2 ± 13	131 ± 2
Acenaftileno	1.60	64.0	0,9997	$-0,2 \pm 1,4$	$2,85 \pm 0,04$
Acenafteno	0.088	3.52	0,9996	-3 ± 9	345 ± 5
Fluoreno	0.346	13.8	0,9998	5 ± 5	$789,3 \pm 0,7$
Fenantreno	0.246	9.86	0,9999	-1 ± 3	$131,6 \pm 0,9$
Antraceno	0.057	2.28	0,9992	6 ± 10	506 ± 9
Fluoranteno	0.344	13.8	0,9997	6 ± 3	$53,5 \pm 0,7$
Pireno	0.122	4.86	0,9999	$0,6 \pm 3$	252 ± 1
Benzo[a]antraceno	0.224	8.96	0,9996	$0,9 \pm 6$	152 ± 2
Criseno	0.518	20.7	0,9998	$-0,1 \pm 4$	$64,1 \pm 0,6$
Benzo[e]pireno	0.672	26.9	0,9992	8 ± 10	$42,2 \pm 0,9$
Benzo[e]acefenantrileno	0.420	16.8	0,9999	6 ± 3	$62,3 \pm 0,4$
Benzo[k]fluoranteno	0.051	2.05	0,9999	-6 ± 3	560 ± 4
Benzo[a]pireno	0.111	4.44	0,9999	6 ± 2	262 ± 2
Dibenzo[a,h]antraceno	0.600	24.0	0,9992	3 ± 11	76 ± 2
Benzo[g,h,i]perileno	0.980	39.2	0,9995	$-0,4 \pm 7$	$38,9 \pm 0,6$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	3.20	64.0	0,9999	-1 ± 3	$14,9 \pm 0,1$

Figura 28: Curva analítica do Naftaleno e avaliação da linearidade.

Figura 29: Curva analítica do Acenafileno e avaliação da linearidade.

Figura 30: Curva analítica do Acenafteno e avaliação da linearidade.

Figura 31: Curva analítica do Fluoreno e avaliação da linearidade.

Figura 32: Curva analítica do Fenantreno e avaliação da linearidade

Figura 33: Curva analítica do Antraceno e avaliação da linearidade

Figura 34: Curva analítica do Fluoranteno e avaliação da linearidade.

Figura 35: Curva analítica do Pireno e avaliação da linearidade.

Figura 36: Curva analítica do Benzo[a]antraceno e avaliação da linearidade.

Figura 37: Curva analítica do Benzo[a]antraceno e avaliação da linearidade.

Figura 38: Curva analítica do Benzo[e]pireno e avaliação da linearidade.

Figura 39: Curva analítica do Benzo[a]acefenantrileno e avaliação da linearidade.

Figura 40: Curva analítica do Benzo[k]fluoranteno e avaliação da linearidade.

Figura 41: Curva analítica do Benzo[a]pireno e avaliação da linearidade.

Figura 42: Curva analítica do Dibenzo[a,h]antraceno e avaliação da linearidade.

Figura 43: Curva analítica do Benzo[g,h,i]perileno e avaliação da linearidade.

Figura 44: Curva analítica do indeno[1,2,3-cd]pireno e avaliação da linearidade.

4.6.3 LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A detecção simultânea por fluorescência, em 8 faixas distintas durante a análise, e ultravioleta no comprimento de onda de máxima absorção possibilitou um ganho na detectabilidade do método, sendo possível detectar os analitos em

concentrações menores que o método convencional da NIOSH. Na Tabela 20 pode-se observar os valores determinados de limite de detecção e quantificação da análise, em concentrações em ppt (ng.L^{-1}).

Tabela 20: Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) obtidos na determinação de HPA

HPA	LD ng.L^{-1}	LQ ng.L^{-1}
Naftaleno	28	85
Acenaftileno	688	2086
Acenafteno	24	72
Fluoreno	62	189
Fenantreno	38	117
Antraceno	15	44
Fluoranteno	105	318
Pireno	34	104
Benzo[a]antraceno	38	115
Criseno	56	169
Benzo[e]pireno	127	386
Benzo[e]acefenantrileno	99	300
Benzo[k]fluoranteno	11	34
Benzo[a]pireno	16	48
Dibenzo[a,h]antraceno	77	234
Benzo[g,h,i]perileno	166	503
Indeno[1,2,3-cd]pireno	452	1368

A Tabela 21 mostra a comparação dos limites de detecção e quantificação do método adaptado nesse trabalho com os limites indicados no método NIOSH. O ganho de detectabilidade no método apresentado nesse trabalho variou de 2 a 1000 vezes, dependendo analito.

Tabela 21: Comparação do LD e LQ obtidos no método proposto com os expressos no método 5506 da NIOSH.

HPA	LD (ng por amostra)*		LQ (ng por amostra)*	
	Proposto	NIOSH 5506	Proposto	NIOSH 5506
Naftaleno	0,28	200	8,40	390
Acenaftileno	6,90	90	21,0	280
Acenafteno	0,24	200	0,72	580
Fluoreno	0,62	30	1,90	99,0
Fenantreno	0,38	7,0	1,10	23,0
Antraceno	0,15	1,0	0,45	23,0
Fluoranteno	1,00	2,0	3,00	6,60
Pireno	0,34	1,0	1,00	3,60
Benzo[a]antraceno	0,38	1,0	1,10	4,20
Criseno	0,56	7,0	1,70	23,0
Benzo[e]pireno	1,30	6,0	3,90	2,0
Benzo[e]acefenantrileno	0,99	3,0	3,00	11,0
Benzo[k]fluoranteno	0,11	2,0	0,33	5,40
Benzo[a]pireno	0,16	2,0	0,48	5,10
Dibenzo[a,h]antraceno	0,77	4,0	2,30	14,0
Benzo[g,h,i]perileno	1,70	3,0	5,10	11,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	4,50	9,0	14,0	27,0

* LD e LQ em termos da massa de HPA por amostra (XAD-2 ou filtro de Teflon) extraída de um volume total de 10 mL, de acordo com o procedimento descrito no método NIOSH 5506 (NIOSH 1994).

4.6.4 PRECISÃO DAS ANALISES

A precisão das análises foi avaliada em três níveis de concentração diferentes, sendo que as análises para cada concentração foram realizadas em triplicata. Na Tabela 22 pode-se observar valores de massa injetada no filtro de Teflon e no XAD-2, e o desvio padrão relativo obtido na análise.

Tabela 22: Precisão das análises em três níveis de concentração.

HPA	Massa injetada (ng)					
	Nível inferior	DPR	Nível médio	DPR	Nível superior	DPR
Naftaleno	0,416	3,0	3,12	0,82	6,24	1,1
Acenaftileno	2,00	8,5	15,0	1,2	30,0	0,78
Acenafteno	0,110	9,8	0,825	1,1	1,65	0,68
Fluoreno	0,432	6,2	3,24	1,2	6,48	0,91
Fenantreno	0,308	5,3	2,31	1,1	4,62	1,2
Antraceno	0,0713	6,6	0,534	0,37	1,07	0,46
Fluoranteno	0,430	9,2	3,23	1,9	6,45	1,0
Pireno	0,152	9,8	1,14	1,7	2,28	1,7
Benzo[a]antraceno	0,280	5,9	2,10	1,1	4,20	0,76
Criseno	0,648	3,8	4,86	0,56	9,72	0,77
Benzo[e]pireno	0,840	6,6	6,30	0,91	12,6	1,1
Benzo[e]acefenantrileno	0,525	8,7	3,94	1,3	7,88	1,6
Benzo[k]fluoranteno	0,0640	7,4	0,48	0,70	0,960	0,78
Benzo[a]pireno	0,139	4,1	1,04	1,0	2,08	0,86
Dibenzo[a,h]antraceno	0,750	4,5	5,63	0,75	11,3	1,7
Benzo[g,h,i]perileno	1,23	6,8	9,19	0,53	18,4	0,93
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2,00	3,2	15,0	2,8	30,0	2,7

4.6.5 EXATIDÃO

Esse item será discutido no tópico 4.7.3.

4.7 METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

A otimização da metodologia de extração possibilitou a utilização dos melhores extratores e tempo de extração. Considerando cada matriz, XAD-2 e o filtro de Teflon, foi possível adequar o método para as menores perdas possíveis, principalmente considerando a volatilidade e fotodegradação dos HPA. Foram injetados ao XAD-2 e ao filtro de Teflon uma solução da mistura de HPA para o estudo do melhor extrator. As concentrações dos mesmos estão apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23: Massa injetada ao XAD-2 e ao filtro de Teflon para os testes de otimização da metodologia de extração.

HPA	Massa injetada (ng)
Naftaleno	20.8
Acenaftileno	100
Acenafteno	5.50
Fluoreno	21.6
Fenantreno	15.4
Antraceno	3.56
Fluoranteno	21.5
Pireno	7.60
Benzo[a]antraceno	14.0
Criseno	32.4
Benzo[e]pireno	42.0
Benzo[e]acefenantrileno	26.3
Benzo[k]fluoranteno	3.20
Benzo[a]pireno	6.93
Dibenzo[a,h]antraceno	37.5
Benzo[g,h,i]perileno	61.3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	100

4.7.1 EXTRAÇÃO DE HPA NO XAD-2

Os HPA voláteis são coletados no XAD-2 e a volatilidade dos mesmos diminui sua recuperação. A extração para esses analitos seguiu o procedimento indicado pelo método NIOSH, por meio do banho ultrassônico, sendo estudados o solvente extrator e o tempo de extração. Os solventes avaliados foram: acetonitrila, diclorometano, ciclo hexano e a mistura de solventes diclorometano e metanol (3:1).

A utilização de qualquer outro solvente de extração diferente da acetonitrila traria a necessidade de substituir esse solvente pela acetonitrila previamente à análise cromatográfica. No caso de solventes diferentes da acetonitrila, a evaporação do solvente extrator foi realizada com nitrogênio ao abrigo da luz. Porém, esse procedimento de evaporação seguido de ressuspensão em acetonitrila diminuía a recuperação e aumentava consideravelmente o tempo de preparo da amostra.

Figura 45 mostra as taxas de recuperação obtidas com os diferentes solventes estudados como extratores.

Figura 45: Recuperação dos HPA voláteis na extração do XAD-2 com diferentes solventes

4.7.2 EXTRAÇÃO DE HPA NO FILTRO DE TEFLON

A extração dos HPA no filtro de Teflon também foi realizada utilizando o método proposto pelo NIOSH, utilizando o banho ultrassônico e estudando o melhor solvente extrator, sendo avaliados os seguintes solventes: acetonitrila, diclorometano, ciclo hexano e a mistura de solventes diclorometano e metanol (3:1).

A Figura 46 mostra as taxas de recuperações obtidas para os solventes avaliados. O ciclo hexano e a mistura de solventes diclorometano e metanol (3:1) apresentaram os melhores resultados de recuperação, sendo utilizada a mistura de solventes diclorometano e metanol (3:1), que apresentou valores mais próximos de 100%.

Figura 46: Recuperação do HPA na extração do filtro de Teflon com diferentes solventes.

4.7.3 EXATIDÃO - RECUPERAÇÃO DO MÉTODO

O estudo de recuperação do método foi realizado com a adição da mistura dos 17 HPA em filtros de Teflon e tubo XAD-2 em três níveis de concentração. As massas injetadas estão expressas na Tabela 24.

Os três níveis de massa injetados foram calculados para que as concentrações obtidas na análise fossem representativas para as faixas de concentrações da curva analítica. As injeções foram realizadas em triplicatas obtendo assim os desvios para cada recuperação obtida.

Tabela 24: Massa injetada ao XAD-2 e ao filtro de Teflon para o teste de recuperação.

HPA	Massa injetada – (ng)		
	Nível Inferior	Nível Intermediário	Nível Superior
Naftaleno	0,416	3,12	6,24
Acenaftileno	2,00	15,0	30,0
Acenafteno	0,110	0,825	1,65
Fluoreno	0,432	3,24	6,48
Fenantreno	0,308	2,31	4,62
Antraceno	0,071	0,534	1,07
Fluoranteno	0,430	3,23	6,45
Pireno	0,152	1,14	2,28
Benzo[a]antraceno	0,280	2,10	4,20
Criseno	0,648	4,86	9,72
Benzo[e]pireno	0,840	6,30	12,6
Benzo[e]acefenantrileno	0,525	3,94	7,88
Benzo[k]fluoranteno	0,064	0,480	0,96
Benzo[a]pireno	0,139	1,04	2,08
Dibenzo[a,h]antraceno	0,750	5,63	11,3
Benzo[g,h,i]perileno	1,23	9,19	18,4
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2,00	15,0	30,0

Os valores de recuperação obtidos para o XAD-2 referem-se aos HPA voláteis, sendo que na Figura 47 estão apresentados os HPA que foram analisados no XAD-2. Para alguns desses analitos, como o fenantreno e o antraceno, os valores obtidos de recuperação foram menores de 70%, o que pode ser explicado por perdas ocorridas devido a elevada volatilidade destes compostos. Outra justificativa é que o método de extração com acetonitrila, que apesar de simplificar a extração, não tem uma grande eficiência para esses compostos. Porém as recuperações obtidas para esses analitos voláteis são aceitáveis, principalmente num estudo que analisa um grupo de 17 substâncias diferentes.

Figura 47: Recuperação obtida para os HPA analisados no XAD-2.

No filtro de Teflon foi possível analisar os HPA de maiores massas molares, sendo que a Figura 48 apresenta os HPA e as recuperações obtidas. Os valores de

recuperação para os HPA estão mais próximos de 100% para os HPA mais pesados e, assim, menos voláteis.

Figura 48: Recuperação obtida para os HPA analisados no filtro de Teflon.

Com o método de extração apresentado foi possível a obtenção de valores de recuperação de 60 a 100% para três níveis de concentração, com desvios padrões relativos menores de 20%. Os intervalos aceitáveis de recuperação (indicados pelos principais órgãos regulamentadores) geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$ (RIBANI, 2003).

4.8 COLETA DE AMOSTRA

Os pontos de amostragens foram determinados seguindo o critério dos locais de maior interesse para esse estudo, considerando os possíveis pontos de maior possibilidade de emissões e maior contato do trabalhador com os resíduos. Foram avaliados pontos fixos, ou seja, no local de maior permanência do trabalhador durante sua jornada de trabalho. Apenas na área de armazenamento de resíduos, foi avaliado um ponto móvel, ou seja, a amostragem individual num funcionário da área. Foram avaliados os seguintes setores:

- Setor de armazenamento dos resíduos que serão co-processados.
Ponto estático e ponto móvel nos funcionários do setor.
- Forno de clínquer. Área próxima ao maçarico.
- Pré-calcinador. Torre de pré-calcinação e compartimento manual entrada dos resíduos no forno.
- Moagem do clínquer.
- Área de ensacamento de cimentos.
- Área de armazenamento do coque.

A coleta de amostra foi realizada por 5 dias de amostragem não consecutivos, sendo amostrados em cada dia períodos de 3 a 6 horas.

4.8.1 ***DIAS DE AMOSTRAGEM***

Os cinco dias de amostragens foram realizados em dois ciclos, ou seja, numa primeira semana realizaram-se os dois primeiros dias de amostragem e numa segunda semana realizaram-se três dias amostragens. O primeiro ciclo de amostragem indicou vários problemas que puderam ser corrigidos para o segundo

ciclo de amostragem. Outro fator importante foi a permanência no local do trabalho que evidenciou problemas não detectados na visita preliminar, e assim analisados para uma correção no segundo ciclo.

Na visita preliminar apenas um dos fornos da cimenteira estava funcionando, ao passo que na realização das amostragens estavam operando os dois fornos, sendo que apenas um realizava o co-processamento, fato muito importante para o estudo, de modo que um ponto de coleta adicional foi colocado no segundo forno.

O excesso de material particulado no ambiente amostrado ocorreu em alguns pontos de coleta e dias, sendo que dependendo do dia a cimenteira não realizava certos tipos de processos que aumentavam o material particulado. Durante o segundo ciclo várias vezes ocorreram defeitos no filtro eletrostático, parando seu funcionamento durante a jornada de trabalho avaliada, e assim, além do excesso de material particulado no ambiente, todo o processo produtivo foi interrompido, inclusive o funcionamento do forno.

A área de resíduos também teve dias bastante diversificados, os resíduos chegaram para estocagem em alguns dias apenas, e em horários diferentes. Os funcionários faziam rodízios de funções; logo, não repetiam as funções em dias diferentes. Os resíduos, como já se esperava, possuíam constituição bem diferenciada uns dos outros.

Enfim, os dias de amostragem tiveram variações constantes em todos os setores analisados e a cimenteira como um todo operou com variações bastante significativas desde a visita preliminar aos dias de coleta. A variação nos resultados obtidos já era esperada num ambiente ocupacional, porém nesse estudo a variação foi ainda maior, devido o funcionamento da cimenteira ter variado em todos os processos.

Os problemas apresentados na amostragem foram: a saturação dos filtros de Teflon e migração do analito no XAD-2, passando da porção analítica para o controle do tubo XAD-2. Uma característica da cimenteira avaliada, bem como da maioria das cimenteiras, é a grande concentração de poeiras na atmosfera. Assim, com o tempo de coleta de aproximadamente 4 horas a uma vazão de $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, pode ter ocasionado a saturação dos filtros. Para a resolução desse problema passou-se a realizar a troca dos sistemas de amostragem (XAD-2/Teflon) a cada 1 hora, durante a amostragem. A migração dos HPA avaliados no XAD-2, ou seja, os HPA de maior volatilidade, foi significativamente diminuída com esse procedimento, mas ainda constatou-se esse problema para algumas amostras. Um outro procedimento corretivo seria a diminuição da vazão da bomba, que deve ser otimizada para as condições dos ambientes analisados. Sendo assim, algumas amostras foram prejudicadas devido à migração de alguns HPA voláteis, principalmente naftaleno e fenantreno.

4.8.2 *TEMPO DE AMOSTRAGEM*

O tempo de amostragem no primeiro ciclo foi em média de 5 horas durante a jornada, porém problemas com o excesso de material particulado e migração dos compostos mais leves do sistema de amostragem foram observados.

O excesso de material particulado, além de saturar os filtros de Teflon também interrompia o funcionamento das bombas de amostragem.

Os compostos mais leves, como o naftaleno, foram determinantes para o tempo de amostragem, pois foram encontrados na porção de controle do tubo XAD-2, ou seja, em várias amostras estes compostos migraram da porção analítica para o controle. Nesse trabalho se considerou um valor de segurança a migração de no

máximo 30% da concentração da porção analítica para a porção controle. Logo, valores acima de 30% foram determinados como amostra perdida, considerando uma migração do analito para o ambiente.

O tempo de amostragem no segundo ciclo foi em média de 4 horas, porém para pontos com problemas de saturação do Teflon, devido ao excesso de material particulado, foram realizadas trocas do sistema de amostragem a cada uma hora. Todos os tubos XAD-2 do sistema de coleta, para evitar a migração dos analitos para a porção de XAD-2 controle, foram trocados a cada uma hora.

4.9 RESULTADOS OBTIDOS - CONCENTRAÇÃO DE HPA NOS PONTOS AVALIADOS

4.9.1 *ÁREA DE ESTOCAGEM DOS RESÍDUOS*

Esse ponto de coleta representa a área mais importante analisada nesse trabalho, pois concentra a estocagem dos resíduos e a área das bombas que envia os resíduos ao forno para serem co-processados.

O período de recebimento e estocagem dos resíduos expunha os trabalhadores ao contato direto com esses resíduos, e se caracterizava pelo período de maior exposição dos trabalhadores.

Os resultados obtidos dessa área mostraram a presença de vários compostos orgânicos voláteis. Os cromatogramas obtidos com o detector de fluorescência, apesar de seletivo, apresentaram vários interferentes aos picos de HPA para algumas amostras.

Como discutido na seletividade do método, os picos foram identificados através dos tempos de retenção, e análises diárias dos padrões analíticos possibilitaram as comparações dos tempos de retenção no cromatograma. Os picos não identificados por meio dos tempos de retenção também foram avaliados pelos seus espectros de absorção, que estavam sempre dispostos no detector de arranjo de diodos.

Nesse setor avaliou-se um ponto estático da área de estocagem e dois pontos móveis, em dois funcionários. Os valores e cromatogramas tiveram o mesmo perfil, sugerindo a presença dos mesmos HPA.

Figura 49: Cromatograma obtido com amostra coletada em tubo de XAD-2 do ponto estático da área de resíduos.

Figura 50: Cromatograma obtido amostra do filtro de Teflon do ponto estático da área de resíduos.

A concentração de HPA voláteis, encontrados no XAD-2, foi consideravelmente maior em comparação com as outras áreas, tanto nos pontos móveis (funcionários) como no ponto estático.

Nas Tabelas 25, 26 e 27 estão apresentadas as concentrações obtidas nos ponto estático, funcionário 1 e funcionário 2, respectivamente. Com exceção do Naftaleno, todos os outros HPA encontrados nesse ponto de coleta apresentaram

valores muito próximos ao limite de quantificação. A faixa de concentração encontrada para Naftaleno nessa área foi de 0,055 a 5,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Em comparação com os demais HPA, a concentração do Naftaleno foi a maior, porém 5,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ é uma concentração muito menor do que o limite de exposição preconizado pelos órgãos de saúde ocupacional (NIOSH, 1994; ACGIH, 2007).

Tabela 25: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estocagem de resíduos – ponto estático.

HPA	Concentração ng.m^{-3}				
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	104 $\pm$ 2	55 $\pm$ 1	420 $\pm$ 156	563 $\pm$ 58	476 $\pm$ 7
ACE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
APT	3,6 $\pm$ 0,4	2,0 $\pm$ 0,2	14 $\pm$ 8	55 $\pm$ 41	17,2 $\pm$ 0,8
FOR	6,8 $\pm$ 0,5	6,3 $\pm$ 0,4	84 $\pm$ 35	146 $\pm$ 63	60 $\pm$ 2
PHE	10,7 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,1	48 $\pm$ 6	138 $\pm$ 33	88,6 $\pm$ 0,7
ANT	0,4 $\pm$ 0,2	0,3 $\pm$ 0,1	n.d.	0,39 $\pm$ 0,04	0,2 $\pm$ 0,2
FLU	n.d.	n.d.	n.d.	1,7 $\pm$ 0,6	7 $\pm$ 2
PYR	n.d.	0,43 $\pm$ 0,09	0,42 $\pm$ 0,07	1,4 $\pm$ 0,1	4,8 $\pm$ 0,4
BaA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CHR	1,8 $\pm$ 0,5	1,6 $\pm$ 0,4	0,55 $\pm$ 0,07	2,7 $\pm$ 0,1	0,64 $\pm$ 0,03
BeP	n.d.	n.d.	n.d.	1,20 $\pm$ 0,05	n.d.
BbF	n.d.	1,9 $\pm$ 0,4	0,12 $\pm$ 0,01	2,7 $\pm$ 0,4	0,077 $\pm$ 0,001
BkF	6,7 $\pm$ 0,5	0,49 $\pm$ 0,04	0,15 $\pm$ 0,02	0,81 $\pm$ 0,02	0,081 $\pm$ 0,02
BaP	4,4 $\pm$ 0,6	n.d.	0,18 $\pm$ 0,02	0,67 $\pm$ 0,05	0,187 $\pm$ 0,001
DBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	1,64 $\pm$ 0,01	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

Tabela 26: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estocagem de resíduos – ponto móvel – funcionário 1.

HPA	Concentração ng.m ⁻³				
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	140 ± 2	444 ± 1	4748 ± 3729	1154 ± 17	2371 ± 36
ACE	n.d.	236 ± 2	n.d.	19 ± 14.	n.d.
APT	5,6 ± 0,4	3,1 ± 0,4	29 ± 9	41,9 ± 0,8	33 ± 1
FOR	11,5 ± 0,5	9,2 ± 0,4	87 ± 23	102 ± 2	70 ± 2
PHE	18,7 ± 0,1	10,8 ± 0,1	143 ± 45	203 ± 2	175 ± 1
ANT	0,4 ± 0,2	0,22 ± 0,06	1,3 ± 0,5	3,9 ± 0,5	0,5 ± 0,3
FLU	n.d.	n.d.	n.d.	0,7 ± 0,1	n.d.
PYR	n.d.	0,19 ± 0,03	0,5 ± 0,1	0,74 ± 0,04.	0,8 ± 0,1.
BaA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,45 ± 0,01
CHR	n.d.	1,60 ± 0,04	0,66 ± 0,07	1,30 ± 0,07	0,74 ± 0,05
BeP	n.d.	n.d.	n.d.	1,8 ± 0,4.	n.d.
BbF	n.d.	1,92 ± 0,38.	n.d.	0,8 ± 0,1	n.d.
BkF	n.d.	0,50 ± 0,04	0,066 ± 0,005	0,363 ± 0,004	0,109 ± 0,006
BaP	0,6 ± 0,1	n.d.	0,32 ± 0,02.	0,678 ± 0,005	0,68 ± 0,03
DBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

Tabela 27: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estocagem de resíduos – ponto móvel – funcionário 2.

HPA	Concentração ng.m ⁻³		
	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	3315 ± 86	4733 ± 72	5758 ± 87
ACE	n.d.	n.d.	n.d.
APT	37, 7 ± 0,6	47,9 ± 0,9	19 ± 2
FOR	98, 7 ± 0,1	202 ± 2	51 ± 9
PHE	136 ± 3	183 ± 1	100 ± 2
ANT	1,2 ± 0,2	1,0 ± 0,4	40 ± 3
FLU	n.d.	1,4 ± 0,2.	n.d.
PYR	0,490 ± 0,002.	12,8 ± 0,4.	0,97 ± 0,01.
BaA	n.d.	0,42 ± 0,06	n.d.
CHR	n.d.	2,03 ± 0,05	n.d.
BeP	n.d.	2,9 ± 0,1	n.d.
BbF	n.d.	2,1 ± 0,1.	n.d.
BkF	0,038 ± 0,003	0,44 ± 0,05	0,128 ± 0,003
BaP	0,285 ± 0,008	0,997 ± 0,009	0,69 ± 0,02
DBA	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

4.9.2 ÁREA DO FORNO

O amostrador foi posicionado num corredor adjacente ao forno, próximo ao maçarico, onde trabalhadores entravam com certa frequência para avaliar os processos de entrada de combustíveis e resíduos no maçarico. No primeiro dia de amostragem foi coletada apenas amostra em um forno, o forno 1, que não recebia resíduos, apenas o coque, combustível convencional. Após o conhecimento da operação do segundo forno, e principalmente do fato de que nele ocorria o co-processamento, foram realizadas coletas nos dois fornos. O objetivo era comparar se a emissão dos HPA iria variar com inserção dos resíduos em apenas um dos fornos.

Os resultados mostraram valores muitos similares nos dois fornos, porém a localização dos mesmos também era próxima. O local era muito quente, o que pode ter prejudicado as amostragens. Mesmo com o aquecimento de todo sistema de coleta a temperatura média de 40 °C, os compostos voláteis apresentaram-se em maior concentração. O perfil dos cromatogramas obtidos também foram semelhantes para os dois fornos.

Figura 51: Cromatograma obtido da amostra coletada no tubo de XAD-2 do forno 1.

Figura 52: Cromatograma obtido para amostra do filtro de Teflon do forno 1.

As Tabelas 28 e 29 apresentam os resultados obtidos. Mesmo com a temperatura elevada nessa área, os HPA mais voláteis, principalmente o naftaleno, foram quantificados e apresentaram as maiores concentrações dessa área. As concentrações obtidas para os HPA no filtro de Teflon foram muito baixas, próximas aos limites de quantificação.

Tabela 28: Resultados obtidos de concentração de HPA do forno 1 – Sem adição de resíduos.

HPA	Concentração ng.m ⁻³				
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	69 ± 2	39 ± 1	46 ± 1	44 ± 1	57 ± 1
ACE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
APT	4,7 ± 0,4	3,4 ± 0,3	4,0 ± 0,2	3,7 ± 0,2	4,1 ± 0,2
FOR	11 ± 1	5,7 ± 0,4	8,1 ± 0,4	11,0 ± 0,5	8,8 ± 0,5
PHE	32,9 ± 0,4	18,7 ± 0,3	21,3 ± 0,2	21,8 ± 0,2	17,9 ± 0,2
ANT	3,6 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
FLU	3,9 ± 0,5	n.d.	0,5 ± 0,5	1,5 ± 0,1	n.d.
PYR	0,9 ± 0,1.	1,4 ± 0,7.	1,83 ± 0,09.	2,3 ± 0,1.	1,4 ± 0,2
BaA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CHR	n.d.	2 ± 0,4.	2,1 ± 0,4.	3,39 ± 0,03.	1,7 ± 0,4.
BeP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BbF	n.d.	2,2 ± 0,4.	0,583 ± 0,004	2,712 ± 0,007	0,182 ± 0,001
BkF	n.d.	0,49 ± 0,04.	0,297 ± 0,008.	0,951 ± 0,002	0,951 ± 0,001
BaP	n.d.	0,41 ± 0,06.	0,506 ± 0,005.	1,01 ± 0,02.	0,337 ± 0,005
DBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

Tabela 29: Resultados obtidos de concentração de HPA do forno 2 – Com adição de resíduos.

HPA	Concentração ng.m ⁻³			
	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	37 ± 2	79 ± 1	72 ± 1	150 ± 2
ACE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
APT	4,6 ± 0,4	3,1 ± 0,2	2,7 ± 0,2	5,4 ± 0,2
FOR	10 ± 1	8,2 ± 0,4	9,6 ± 0,5	13,0 ± 0,5
PHE	44,2 ± 0,4	4,30 ± 0,09	17,0 ± 0,2	19,0 ± 0,3
ANT	1,1 ± 0,3	0,06 ± 0,01	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1
FLU	n.d.	0,84 ± 0,08	2,5 ± 0,1	1,3 ± 0,4
PYR	3,8 ± 0,2	0,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,03 ± 0,09
BaA	n.d.	n.d.	0,59 ± 0,09	0,8 ± 0,3
CHR	4,2 ± 0,5	1,7 ± 0,4	4,9 ± 0,9	2,1 ± 0,8
BeP	n.d.	n.d.	3,2 ± 0,1	n.d.
BbF	2,6 ± 0,4	0,23 ± 0,03	4,58 ± 0,02	1,39 ± 0,3
BkF	n.d.	0,14 ± 0,04	1,18 ± 0,01	0,17 ± 0,04
BaP	1,79 ± 0,06	0,46 ± 0,05	0,27 ± 0,03	1,14 ± 0,06
DBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

4.9.3 TORRE DE PRÉ-CALCINAÇÃO

A importância desse ponto se dá devido aos gases expelidos do forno. Os gases são enviados para essa torre realizando o primeiro aquecimento da matéria prima e a sua descarbonatação. As concentrações de HPA nesse ponto foram relativamente baixas para maioria dos HPA, inclusive os HPA voláteis.

O HPA que se destacou nesse ponto foi o Benzo[a]pireno, o qual tem carcinogenicidade já comprovada (IARC, 2006), de modo que os valores de concentração obtidos para esse analito podem ser muito importantes para o trabalho de avaliação de exposição ocupacional. A faixa de concentração no ponto foi de 1,8 a 7,3 ng.m^{-3} , valores que serão discutidos posteriormente em um item específico para Benzo[a]pireno. As Figuras 53 e 54 apresentam os cromatogramas obtidos para esse ponto. Os resultados de concentração por sua vez estão apresentados na Tabela 30.

Figura 53: Cromatograma obtido para amostra coletada no tubo de XAD-2 na torre de pré-calcinação.

Figura 54: Cromatograma obtido para amostra coletada no filtro de Teflon na torre de pré-calcinação.

Tabela 30: Resultados obtidos de concentração de HPA da torre de pré-calcinação.

HPA	Concentração ng.m ⁻³				
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	10 ± 2	15 ± 1	26,5 ± 0,7	31,7 ± 0,8	45,5 ± 0,9
ACE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
APT	1,1 ± 0,2	2,1 ± 0,2	17,8 ± 0,3	1,6 ± 0,2	1,0 ± 0,2
FOR	n.d.	6,1 ± 0,5	n.d.	9,1 ± 0,5	4,9 ± 0,5
PHE	5,1 ± 0,2	11,8 ± 0,1	11,1 ± 0,1	8,6 ± 0,1	8,6 ± 0,1
ANT	n.d.	n.d.	0,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2	0,7 ± 0,1
FLU	n.d.	n.d.	n.d.	9,9 ± 0,9	7,5 ± 0,2
PYR	n.d.	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	7,2 ± 0,2	5,1 ± 0,1
BaA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,98 ± 0,09
CHR	n.d.	1,6 ± 0,4	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01	7,1 ± 0,6
BeP	n.d.	n.d.	n.d.	30 ± 7	n.d.
BbF	n.d.	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,4	14 ± 2	n.d.
BkF	n.d.	0,44 ± 0,05	0,171 ± 0,001	2,4 ± 0,2	1,21 ± 0,05
BaP	n.d.	n.d.	1,775 ± 0,002	7,3 ± 0,4	5,7 ± 0,8
DBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

4.9.4 MOAGEM DO CLÍNQUER

Este ponto de amostragem refere-se a um grande galpão que recebe o clínquer moído. Esse setor destacou-se pela alta concentração de material particulado no ambiente. O sistema de amostragem foi posicionado num corredor, na parte superior do galpão, onde os trabalhadores transitavam para acesso a uma cabine de operação do transporte do clínquer. O excesso de material particulado no ambiente quase impossibilitou a amostragem nesse local, pois os filtros saturavam rapidamente e as bombas até travavam com o excesso de material particulado. As trocas de filtro eram realizadas a cada hora e, mesmo com esse procedimento, muitas amostras apresentaram material particulado em excesso no filtro.

Nesse ponto os HPA apresentaram-se em concentrações relativamente baixas (Tabela 31) em comparação aos outros pontos amostrados. Ficou evidente que o problema nesse setor não é a emissão de HPA, e sim a grande emissão de material particulado que tornava impraticável qualquer trabalho no local.

Tabela 31: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de moagem do clínquer.

HPA	Concentração ng.m ⁻³				
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	20 ± 2	35 ± 2	398 ± 6	46,8 ± 0,9	40,0 ± 0,8
ACE	n.d.	n.d.	205 ± 3	n.d.	n.d.
APT	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	12,3 ± 0,2	n.d.	0,9 ± 0,2
FOR	4,4 ± 0,5	4,0 ± 0,4	8,9 ± 0,7	11,7 ± 0,4	7,3 ± 0,4
PHE	10,3 ± 0,2	13,4 ± 0,2	11,4 ± 0,2	14,2 ± 0,1	5,4 ± 0,2
ANT	0,5 ± 0,2	n.d.	0,026 ± 0,05	n.d.	n.d.
FLU	n.d.	1,3 ± 0,3	0,46 ± 0, 03	2,8 ± 0, 1	n.d.
PYR	0,7 ± 0,1	0,61 ± 0,09	0,73 ± 0,05	2,16 ± 0,01	n.d.
BaA	n.d.	n.d.	0,21 ± 0,09.	1,10 ± 0,01.	n.d.
CHR	n.d.	1,6 ± 0,4	1,6 ± 0,3	3,4 ± 0,1	n.d.
BeP	n.d.	n.d.	n.d.	6,4 ± 0,2	n.d.
BbF	n.d.	n.d.	n.d.	2,12 ± 0,02	n.d.
BkF	n.d.	0,42 ± 0,04	0,126 ± 0,003	0,696 ± 0,003	n.d.
BaP	n.d.	n.d.	0,5 ± 0,1	2,10 ± 0,05	n.d.
DBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

4.9.5 *SETOR DE ENSACAMENTO DO CIMENTO*

O ensacamento é a etapa final do processo e a importância desse ponto de coleta é dada pela presença do cimento no ambiente, de modo que eventuais emissões de HPA seriam provenientes do mesmo, como uma consequência dos processos que ocorreram no forno. O ensacamento é automatizado, havendo apenas alguns trabalhadores na operação e manutenção das máquinas.

O excesso de material particulado no ambiente também é visualmente percebido. A coleta de amostra também foi prejudicada devido ao excesso de material particulado.

Os HPA foram determinados em concentrações muito baixas, próximas aos limites de quantificação (Tabela 32). Assim como área de moagem do clínquer, o problema que sobrepõe a qualquer outro nessa área é o excesso de material particulado.

Tabela 32: Resultados obtidos de concentração de HPA no setor de ensacamento do cimento.

HPA	Concentração ng.m ⁻³				
	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	46 ± 2	68 ± 2	74, ± 1	87 ± 1	61 ± 1
ACE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
APT	1,3 ± 0,2	1,6 ± 0,2	2,0 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,5 ± 0,2
FOR	3,5 ± 0,5	5,0 ± 0,5	9,2 ± 0,4	23,1 ± 0,4	4,9 ± 0,4
PHE	13,1 ± 0,2	18,3 ± 0,2	10,3 ± 0,1	11,0 ± 0,1	11,4 ± 0,1
ANT	0,4 ± 0,2	n.d.	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	n.d.
FLU	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PYR	n.d.	0,64 ± 0,09	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,554 ± 0,001
BaA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CHR	n.d.	2,0 ± 0,04	n.d.	1,7 ± 0,3	0,64 ± 0,01
BeP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BbF	n.d.	n.d.	n.d.	1,68 ± 0, 04	n.d.
BkF	n.d.	0,25 ± 0,05	0,246 ± 0,006	0,47 ± 0,01	0,095 ± 0,005
BaP	n.d.	0,86 ± 0,06	0,50 ± 0,05	0,533 ± 0,005	0,34 ± 0,03
DBA	n.d.	5 ± 1	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

4.9.6 *ÁREA DE ESTOQUE DO COQUE*

O coque de petróleo era estocado diariamente e previamente moído. Os trabalhadores dessa área tinham o contato com o mesmo no recebimento e estocagem.

A determinação de HPA nessa área foi determinante para esse estudo, o coque é o combustível convencional para maioria das cimenteiras no país, logo a emissão dessa área representa a emissão que qualquer cimenteira pode possuir. Os resultados obtidos evidenciaram uma alta concentração dos HPA voláteis, principalmente o Naftaleno. Foi verificada a presença de outros picos cromatográficos intensos, sugerindo assim a presença de compostos orgânicos voláteis em concentração superiores aos HPA encontrados. Porém, esses compostos não foram identificados nesse trabalho. As concentrações dos HPA são apresentadas na Tabela 33, sendo que os compostos voláteis tiveram concentrações até 1000 vezes maiores que aquelas determinadas em outros pontos. O benzo[a]pireno também apresentou a maior concentração nesse ponto.

Com os resultados apresentados fica evidente que a área de estoque de coque emite vários compostos orgânicos ao ambiente das cimenteiras, e supera qualquer possível emissão após a queima dos resíduos e combustíveis nos fornos de clínquer.

As Figuras 55 e 56 apresentam os cromatogramas obtidos das amostras coletadas no tubo de XAD-2 e no filtro de Teflon, respectivamente, referentes ao ponto de amostragem na área de estoque do coque de petróleo.

Figura 55: Cromatograma obtido da amostra coletada no tubo de XAD-2 da área de estoque de coque.

Figura 56: Cromatograma obtido para amostra coletada do filtro de Teflon da área de estoque de coque.

Tabela 33: Resultados obtidos de concentração de HPA na área de estoque do coque.

HPA	Concentração ng.m ⁻³			
	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
NAP	337 ± 5	(11 ± 2) × 10 ³	(11,8 ± 2) × 10 ³	153 ± 2
ACE	n.d.	31 ± 10	74 ± 11	n.d.
APT	16,6 ± 0,4	(1,1 ± 0,1) × 10 ³	(2,5 ± 0,04) × 10 ³	12,1 ± 0,2
FOR	33,4 ± 0,8	(1,0 ± 0,1) × 10 ³	1050 ± 9	10,6 ± 0,1
PHE	53,0 ± 0,4	(2,8 ± 0,1) × 10 ³	(2,57 ± 0,02) × 10 ³	32,2 ± 0,2
ANT	0,7 ± 0,1	2,3 ± 0,7	n.d.	0,18 ± 0,02
FLU	n.d.	7,6 ± 0,7	7,9 ± 0,3	2,0 ± 0,1
PYR	0,87 ± 0,08	18 ± 2	41,4 ± 1,5	1,5 ± 0,5
BaA	n.d.	5,51 ± 0,04	3,8 ± 0,1	2,1 ± 0,2
CHR	4,8 ± 0,4	8,69 ± 0,05	13,9 ± 0,2	2,2 ± 1,3
BeP	n.d.	n.d.	16,9 ± 0,8	5,61 ± 0,06
BbF	n.d.	621 ± 10	11 ± 1	n.d.
BkF	n.d.	2,1 ± 0,2	31,7 ± 0,8	0,41 ± 0,08
BaP	n.d.	9,3 ± 0,7	5,6 ± 0,3	2,03 ± 0,03
DBA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	n.d.	11,5 ± 0,2	n.d.	1,3 ± 0,4
INP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Desvios obtidos da média de duas análises cromatográficas.

4.9.7 **BENZO[A]PIRENO**

Segundo a IARC (Agência Internacional para Pesquisas do Câncer) o Benzo[a]pireno é o HPA com maior poder carcinogênico, sendo o único classificado no grupo 1, ou seja, comprovadamente carcinogênico para humanos (IARC, 2006).

Assim a avaliação dos resultados obtidos para esse HPA é muito importante para avaliação do ambiente estudado quanto à carcinogenicidade. Os níveis de concentração encontrados para esse HPA nesse estudo foram relativamente baixos, na faixa de concentração de 0,4 a 9,3 ng/m³. Alguns estudos em centros urbanos reportaram concentrações para Benzo[a]pireno próximas à faixa de concentração encontrada. Em São Paulo, foi apresentado em 2003 uma concentração média de 0,28 ng.m⁻³ (Vasconcellos, 2003), e em Tubarão, no estado de Santa Catarina, foi encontrada uma faixa 8,61–20,30 ng.m⁻³ (Santos, 2004).

Os valores apresentados mostram que a faixa de concentração encontrada nessa avaliação preliminar nas indústrias de cimento é relativamente baixa, e está próxima aos valores encontrados em ambientes urbanos. Essa avaliação não evidencia alteração no ambiente em relação a benzo[a]pireno devido ao co-processamento, considerando que as concentrações encontradas estão próximas as concentrações de ambiente convencionais.

5 CONCLUSÃO

O co-processamento no Brasil e no mundo tornou-se uma solução cômoda e atraente de destinação de resíduos devido ao menor custo na destinação pelos geradores, bem como pelo aproveitamento energético obtido pelas cimenteiras que se beneficiam economizando combustíveis e matéria-prima. Porém, esse processo está ocorrendo sem prévia avaliação dos riscos que os trabalhadores estão sofrendo, principalmente na manipulação dos resíduos e no controle das emissões dos fornos, devido à diversidade de resíduos que são co-processados.

A diversidade de compostos presentes nos resíduos co-processados faz desse ambiente ocupacional uma atmosfera complexa, e a determinação de qualquer analito pode ser prejudicada devido às diferentes matrizes que podem ser coletadas nas cimenteiras. Sendo assim, existe a necessidade de realização de trabalhos futuros mais detalhados em cada ponto de amostragem, visando abranger emissões de uma grande variedade de possíveis resíduos que são incinerados e cuja quantidade e composição podem variar dia a dia, fatores que dependem da sua oferta.

O método para determinação de HPA foi implementado e avaliado para condições do laboratório, sendo possível identificar e quantificar os HPA com confiabilidade analítica. Com a adequação proposta, o método foi otimizado aumentando intensamente sua detectabilidade e sensibilidade, apresentando limites de quantificação expressos em ng.m^{-3} , considerando 4h de amostragem a 2 L min^{-1} , variando de 0,14 para benzo[k]fluoranteno a 8,7 para o acenaftileno.

Os resultados indicaram a presença de vários HPA no ambiente de trabalho estudado, porém numa concentração muita baixa e dentro da faixa de concentração encontrada em trabalhos em ambientes urbanos. Para avaliação da exposição

ocupacional de HPA na indústria avaliada serão necessárias mais análises e comparações, principalmente com outras cimenteiras que não realizem o co-processamento.

6 DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS

Os resíduos gerados foram encaminhados à Seção Técnica de tratamentos de resíduos e solventes do Instituto de Química.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos Sólidos: Classificação – NBR 10.004**, Rio de Janeiro, 1987.

ACGIH - AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENT INDUSTRIAL HYGIENISTS. **Threshold Limit Values for Chemical Substances and Biological Exposure Indices**. Cincinnati. TLVs and BEIs, 2007.

ALGUACIL J.; PORTA, M.; KAUPPINEN, T.; MALATS, N; KOGEVINAS, M.; CARRATO, A. Occupational exposure to dyes, metals, polycyclic, aromatic hydrocarbons and other agents and K-ras activation in human exocrine pancreatic cancer. **Int. J. Cancer**, v.107, p.635–641, 2003.

AMBRÓSIO, J. Perfil analítico do cimento. **DNPM Boletim-030**, Rio de Janeiro, 1973, 70p.

ANDRADE, S. J. **Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em urina**. Araraquara: 2000. 73 p. Dissertação de Mestrado em Química - Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista.

ANDRADE, S. J. **Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de PHAs em material particulado atmosférico**. Araraquara: 2004. 86 p. Tese de Doutorado em Química - Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para qualidade em química analítica: Uma Assistência a Acreditação. **Séries Temáticas**. v.1, 2004.

BJØRSETH, A., BECHER, G. **PAH in work atmospheres: Occurrence and determination**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986.

BJØRSETH, A.; RAMDAHL, T. **Handbook of Polycyclic Aromatic Hidrocarbons**, New York: Marcel Dekker, vol. 2, 1985.

BOFFETTA, P.; JOURENKOVA, N.; GUSTAVSSON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Cancer Causes & Control**, v.8, p. 444-472, 1997.

BRASIL. Portaria n. 3.214, de 08 de Junho de 1978. Aprova as Normas Regulamentadoras - NR - do Capítulo V, Título II, da Consolidação das Leis do Trabalho, relativas a Segurança e Medicina do Trabalho. **Ministro de Estado do Trabalho**, Brasília, Lei n. 6.514, 08 jun. 1978.

BRUNO, M. Pneu usado é co-processado. **Diário do Nordeste**, Fortaleza, 14 maio 2008. Negócios. Disponível em: <http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=537384%20>. Acesso em: 14 nov 2008.

CESTEH - Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana - 2000. As Indústrias Cimenteiras de Cantagalo que Realizam Co-Processamento de Resíduos Industriais. **Relatório Técnico**. Rio de Janeiro: CESTEh, Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **P4.263**: Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer. São Paulo, 2003. 19p.

CIMPOR – CIMENTOS PORTUGAL. Co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer. Seminário apresentado: **I Seminário Nordestino sobre Resíduos Sólidos**. Campina Grande – PB, jun. 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolve os procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento. **Resolução n. 264**. 26 de Ago. 1999. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html> Acesso em: 03 de set. 2004.

ENCYCLOPEDIA of occupational health and safety. **International Labour Office** Guide to chemicals: Hydrocarbons polyaromatics, vol. 4, 4 ed., 1998.

EPA - Environmental protection Agency - Method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). 78p. Washington, 1999.

EPA – Environmental protection Agency. Carcinogen assessment group evaluation and estimation of potential carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons. Cincinnati, 1998.

ESCRIVÁ, C., VIANA, E., MOLTÓ, J.C., PICÓ, J., MANES, J. Comparison of four methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. **J. Chromatog. A**, v.676, p.375-388, 1994.

FANG, G. C.; CHANG, K. F.; LU, C.; BAI, H. Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at urban, industry park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichung. **Chemosphere**, v.55, p.787-796, 2004.

FEEMA – Fundação estadual de engenharia do meio ambiente. **DZ-1314**: Diretriz para Licenciamento de Processos de Destruição Térmica de Resíduos. Rio de Janeiro, 1993b. Disponível em: <http://www.feema.rj.gov.br/incineracao.htm> Acesso em: 26 de fev. 2006.

FIESP - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo - A situação dos Resíduos Industriais no Estado de São Paulo. In: **II Seminário ADVB de Resíduos Sólidos: Gestão, Tendências e Tecnologias**. São Paulo, 2002.

FORMOSINHO, S. J.; PIO A.C.; BARROS J.H. Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos. **Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da co-incineração**, Aveiro-Portugal, maio de 1999. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~jotace/ci/Relatorio/Rcom.pdf>. Acesso em: 28 agos. 2007.

GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRADE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAN VAECK, L.; VAN GRIEKEN, R. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, v.027, p.49-53, 2004.

IARC - International Agency for Research on Cancer - Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans. **Complete List of Agents evaluated and their classification**. 2006. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>. Acesso em: 08 dez. 2008.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf. Acesso em: 14 jun 2006.

LAGE-YUSTY, M. A.; LÓPES-GONZÁLEZ, J.; SIMAL-LOZANO, J. Resolution of 13 polycyclic aromatic hydrocarbons by constant-wavelength synchronous spectrofluorometry. **Analytical Sciences**, v. 21, p.1203-1206, 2005.

LEIDEL, N. A.; BUSCH, K. A.; LYNCH, J. R. **Occupational exposure sampling strategy manual - NIOSH**. Cincinnati: Public Health Service, 1977, p. 150.

LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Editora Átomo, 1996. 120p.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v.19, n.5, p.497-515, 1996.

MIÈGE C.; DUGAYB J.; HENNIONB M.C. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v.995, p87–97, 2003.

MININNI G.; SBRILLI A.; GUERRIERO E.; ROTATORI, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons formation in sludge incineration by fluidised bed and rotary kiln furnace. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.154, p.3–18, 2004.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Química Nova**, v.23, n.6, p.765-773, nov. 2000.

NIOSH - NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Manual of analytical methods**: Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC, method 5515, 4 ed., 1994. Disponível em <<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5515.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2004.

NIOSH - NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Manual of analytical methods**: Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC, method 5506, 4 ed., 1994. Disponível em <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5506.pdf> Acesso em: 23 ago. 2004.

PESQUERO, C. R. **Avaliação ambiental de compostos orgânicos aromáticos presentes em atmosferas industriais**. São Paulo, 2001. 154 f. Tese de Doutorado – Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. R. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and metoxylated phenols in wood smoke emitted during production of charcoal. **Chromatographia**, v.55, n.7/8, p.475-481, 2002.

RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.39, p.2839–2850, 2005.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, vol.27, n.5. p.771-775, 2004.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, vol. 31, n.1. p.164-171, 2008.

ROMERO, R.; SIENRA, R.; RICHTER, P. Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago-Chile metropolitan urban area. **Atmospheric Environment**, v.36, p.2375-2381, 2002.

RUPERT SIMON, R.; PALME, S., ANKLAM, E. Validation (in-house and collaborative) of a method based on liquid chromatography for the quantitation of 15 European-priority polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke flavourings: HPLC-method validation for 15 EU priority PAH in smoke condensates. **Food Chemistry**, v.104, p.876–887, 2007.

SANTI, A. M. M. **Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer**. São Paulo, 2003. 151p. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ. A. O. F. Resíduos renováveis e perigosos como combustíveis industriais. Estudo sobre a difícil sustentação ambiental da fabricação de cimento no Brasil, anos 1990. In: **VIII Congresso Brasileiro de Energia**, 1999. Rio de Janeiro. Disponível em: www.fem.unicamp.br/~seva/oitoCBEresiduos_cimento.PDF Acesso em: 02 de mar. 2006.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination. **Analytica Chimica Acta**, vol.605, p.102–109, 2007.

SISINNO, C. L. S. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.19, n.2, p.671–676, março-abril, 2003.

SNIC – Sindicato da Indústria de Cimento – **Relatório anual 2005**. Disponível em: http://www.snic.org.br/25set1024/snic_rel2005-6.swf. Acesso em: 10 de outubro 2007.

SNIC – Sindicato da Indústria de Cimento – **Relatório anual 2007**. Disponível em: http://www.snic.org.br/25set1024/relat_2007-8.html. Acesso em: 17 novembro 2008.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. **Practical HPLC Method Development**. 2.ed., Wiley: New York, 1997.

SZABÓ, L.; HIDALGO, I.; CISCAR, J. C; SORIA, A. CO₂ emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case. **Energy Policy**, v.34, p.72-87, 2006

TONHI, E.; COLLINS, E. K.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE–FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Química Nova**, vol.25, n.4, p. 616-623, 2002.

VASCONCELLOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIOI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Química Nova**, v.21, n.4, p.385-393, 1998.

WANG, Z.; WANG J.; RICHTER H., HOWARD, J.; CARLSON J.; LEVENDIS Y. Comparative Study on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Light Hydrocarbons, Carbon Monoxide, and Particulate Emissions from the Combustion of Polyethylene, Polystyrene, and Poly(vinyl chloride). **Energy & Fuels**, v.17, p.999-1013, 2003.

WENZL T.; SIMON R.; KLEINER J.; ANKLAM E. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. **Trends in Analytical Chemistry**, v.25, n.7, p.716-825, 2006.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Environmental Health Criteria**, Geneva, 1998. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>. Acesso em: 26 ago. 2004.

YANG, H.; LEE, W.; CHEN, S.; LAI, S. PAH emission from various industrial stacks. **JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS**, v.60, p.159-174, 1998.

ZAMPERLINI, G.C.M. **Identificação da fuligem proveniente da cana-de-açúcar com ênfase nos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)**. Araraquara, 1997. 93p. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista.

SÚMULA CURRICULAR

Dados Pessoais

Nome: Renata Pinho da Silva

Local e data de nascimento: Osasco, 13 de fevereiro de 1981.

Educação

Escola Estadual Padre Antônio de Oliveira Godinho, Carapicuíba, 1998.

Ensino Médio

Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

Graduação em Química (Bacharelado)

Ocupação

Bolsista de Mestrado, CNPQ, abril de 2005 a abril de 2007.

Assistente Técnica Administrativa, Escola Técnica Estadual de Carapicuíba, janeiro de 2009 até o presente.

Publicações

Artigos completos publicados em periódicos

SILVA, R. P.; Masini, J. C.; Marchi, M. R. R; Cardoso, L. M. N.; Gerardo, M. R.; Pedreira, W. P. Improving the Fluorescence Detectability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Evaluation of Workplace Environments of Cement Industries Processing Organic Residues. **Analytical Letters**, v. 41, p. 2646-2657, 2008.

Resumos publicados em anais de congressos

1. SILVA, R. P.; MASINI, J. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Análise multivariada das concentrações de HPA medidas em indústria de cimento que co - processa resíduos. In: **31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, 2008.
2. SILVA, R. P.; CARDOSO, L. M. N.; MASINI, J. C. Adaptação de metodologia analítica para a determinação de HPAs em amostras ocupacionais. In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, 2007.
3. SILVA, R. P.; MASINI, J. C.; CARDOSO, L. M. N. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em ambiente de trabalho de indústria de cimento que co-processa resíduos. In: **14º Encontro Nacional de Química Analítica**, João Pessoa, 2007.
4. SILVA, R. P.; MARCHI, M. R. Estudo sobre a disponibilização de fósforo no solo a partir do tratamento com composto de resíduos sólidos urbanos (RSU). In: **XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ**, Salvador, 2004.