

---

# **PARECER TÉCNICO**

**FORMULAÇÃO DE MICRONUTRIENTES COM RESÍDUOS  
INDUSTRIAIS PERIGOSOS**

---

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 – Considerações iniciais

O presente documento tem como objetivo demonstrar que as indústrias de micronutrientes vêm utilizando resíduos industriais perigosos na formulação de seus produtos finais, causando sérios riscos ao meio ambiente e à saúde pública devido ao uso dos micronutrientes na agricultura brasileira, contendo poluentes tóxicos e carcinogênicos.

A análise técnica foi conduzida com base na revisão bibliográfica de documentos existentes no Ministério Público do Estado de São Paulo, IBAMA – Regional Santos, Legislação Estadual, Federal, literaturas pertinentes e nas constatações das inspeções técnicas realizadas nas indústrias de micronutrientes e fertilizantes.

### 1.2 – Informações sobre os elementos essenciais na agricultura

Os termos micronutrientes ou microelementos foram utilizados no passado para designar elementos minerais presentes nos tecidos animais e vegetais em concentrações tão pequenas que tornavam difícil ou impossível sua determinação pelos métodos laboratoriais então conhecidos.

No século XIX, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre e ferro, bem como água e CO<sub>2</sub>, eram considerados essenciais para o desenvolvimento de plantas e animais.

Hoje para um elemento ser considerado essencial, ele deve satisfazer a três critérios propostos por ARNON & STOUT (1939):

- a) na ausência do elemento a planta não completa seu ciclo de vida;
- b) o elemento não pode ser substituído por nenhum outro;
- c) **o elemento deve estar diretamente envolvido no metabolismo da planta, como constituinte de um composto essencial, ou ser necessário para adoção de um sistema enzimático.**

Baseado nestes critérios, os seguintes elementos químicos são hoje considerados essenciais para as plantas;

C (carbono), H (hidrogênio), O (oxigênio)

### Macronutrientes

N (nitrogênio), P (fósforo), K (potássio), Ca (cálcio), Mg (magnésio), S (enxofre)

### Micronutrientes

B (boro), Cl (cloro), Co (cobalto), Cu (cobre), Fe (ferro), Mn (manganês), Mo (molibdênio), Ni (níquel) e Zn (zinco).

Obs.: evidência, ainda que limitada permitiria a entrada do sódio(Na) e do silício(Si) na lista dos micronutrientes.

No elenco dos elementos micronutrientes supra citados dois não são metais( boro e cloro); os demais( Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn) têm densidade acima de 5g/cm<sup>3</sup> e são considerados **metais pesados**.

**TABELA 1 - FAIXA DE VARIAÇÃO DOS TEORES TOTAIS E DISPONÍVEIS DE MICRONUTRIENTES NA CAMADA SUPERFICIAL DOS SOLOS.**

<i>ELEMENTO</i>	<i>BRASIL</i>		<i>OUTROS PAÍSES</i>	
	<i>total</i>	<i>disponível</i> <i>(ppm)</i>	<i>total</i>	<i>disponível</i> <i>(ppm)</i>
<i>B</i>	31 - 54	0,06 - 0,32	14 - 54	0,1 - 11
<i>Cl</i>	-	0,4 - 34	-	-
<i>Mo</i>	0,06 - 6	0,01 - 1,4	0,35 - 4,1	0,02 - 24
<i>Cu</i>	2 - 335	0,1 - 6	12 - 60	0,06 - 7,5
<i>Fe</i>	1,1 - 29	-	-	-
<i>Mn</i>	10 - 2200	0,1 - 140	243 - 840	- 1250
<i>Zn</i>	4 - 263	0,1 - 45	34 - 81	0,05 - 27
<i>Co</i>	-	-	1 - 17	0,006 - 3,7
<i>Ni</i>	-	-	10 - 40	0,09 - 14

## **SISTEMAS OU FILOSOFIAS DE ADUBAÇÃO**

Na adubação com Micronutrientes três sistemas ou filosofias principais têm sido adotados: adubação de correção de deficiência conhecida; adubação de segurança ou de prevenção de possível deficiência; adubação de restituição.

### **Adubação de correção**

É utilizada para eliminar uma ou mais deficiências conhecidas de micronutrientes. Idealmente a quantidade máxima a ser utilizada deve ser aquela que proporcione as máximas eficiências econômicas, considerando-se também seus efeitos.

### **Residuais**

Essa adubação, também chamada de adubação de receita (MORTVEDT, 1985) é o sistema ideal do ponto de vista econômico, de segurança para o agricultor e de **uso racional de recursos naturais, como são os micronutrientes**. Contudo, para sua utilização é necessária uma sólida base experimental referente à seleção, desenvolvimento e de métodos de análises de solos ou de plantas. A não ser em situações isoladas, esta base experimental ainda é incompleta ou **inexistente no Brasil** e, conseqüentemente, o sistema em seus aspectos mais positivos praticamente não é utilizado.

### **Adubação de segurança**

Essa adubação, provavelmente a mais utilizada no Brasil, visa corrigir uma possível e até provável deficiência em função de necessidades especiais das culturas, ou de ocorrência freqüente de deficiências na região ou em certas classes de solos.

Análises de solos ou de plantas não são utilizadas neste sistema de adubação. O sistema de adubação de segurança deverá ser, paulatinamente, substituído pelo de adubação de correção, à medida que as pesquisas sobre métodos de análises e respostas das culturas à adubação forem se desenvolvendo.

## **Adubação de restituição**

Esta adubação visa restituir ao solo as quantidades de micronutrientes retiradas pelas colheitas, e assim, evitar que se esgote ou que se torne deficiente. Como as quantidades retiradas são pequenas, muitos solos inicialmente **bem supridos podem ser cultivados por décadas** antes que deficiências de micronutrientes apareçam. Neste caso, o uso da **adubação de restituição é, no mínimo, discutível**, pois caracteriza, em curto prazo, um desperdício de recursos. A adubação de restituição, às vezes, se confunde com a de segurança, apesar desta última utilizar geralmente quantidades maiores de micronutrientes.

Os micronutrientes geralmente são comercializados na forma sólida de pó ou cristais. Para misturar aos macronutrientes (adubos/fertilizantes), às vezes são encontrados fontes granuladas de micronutrientes.

Os teores de micronutrientes se referem aos produtos de boa qualidade (grau técnico de pró análise). *Algumas dessas fontes entram no mercado como subprodutos industriais e podem ter teores dos elementos de interesse bem menores do que o necessário, devido à presença de impurezas. Um exemplo é o óxido de zinco, que às vezes apresenta até menos de 50% de Zinco, contra os 78% dos demais elementos (demais elementos de interesse ou não da planta)*

## **Os silicatos complexos (FRITAS)**

Silicatos complexos são obtidos pela fusão de silicatos fosfatados com uma ou mais fontes simples de micronutrientes, a aproximadamente 1000°C, seguida de resfriamento rápido com água, secagem e moagem. Em Inglês são chamados de "**frited trace elements**" origem da sigla FTE e do termo aportuguesado Fritas. Aparentemente, estes materiais não são fabricados no Brasil, sendo os produtos comercializados resultantes de importação.

O Decreto n.º 86955 de fevereiro de 1982, regulamenta a lei n.º 6894 de 16 de Dezembro de 1980, alterada pela Lei 6934 de 13 de julho de 1981, que dispõe sobre a Inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e pelo Decreto lei n.º 1899, de 1981, que institui taxas relativas ao Ministério da Agricultura.

Para efeitos desse Decreto, considera-se:

**I - FERTILIZANTE** – substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais ***nutrientes da planta***.

- a) Fertilizante Simples – fertilizantes formados por um composto químico, contendo um ou mais nutrientes das plantas.
- b) Fertilizante Misto – fertilizantes resultante da mistura de dois ou mais fertilizantes simples
- c) Fertilizante Orgânico – fertilizante de origem vegetal ou animal contendo um ou mais nutrientes das plantas
- d) Fertilizante Organomineral – fertilizante procedente da mistura ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos;
- e) Fertilizante composto – fertilizante obtido por processo bioquímico, natural ou controlado com ***mistura de resíduo vegetal ou animal***
- f) Fertilizante complexo – fertilizante contendo dois ou mais ***nutrientes***, resultante de ***processo tecnológico*** em que se formem dois ou mais compostos químicos.

**II - CORRETIVO** - Produto que contenha substâncias capazes de corrigir uma ou mais características do solo, ***desfavoráveis às plantas***:

- a) Corretivo de Acidez ou alcalinidade do solo, sem trazer nenhuma ***característica prejudicial***;
- b) Corretivo de Salinidade – produto que promova a diminuição de sais solúveis no solo;
- c) Melhorador e Condicionador do Solo – produto que promova a melhoria das propriedades físicas ou físico químicas do solo;
- d) Poder de Neutralização – conteúdo de neutralizantes contidos em corretivos de acidez, expresso em equivalente de carbonato de cálcio (  $\text{CaCO}_3$  );

**III - INOCULANTE** - substância que contenha microorganismos com atuação favorável ao desenvolvimento vegetal;

**IV - ESTIMULANTE OU BIOFERTILIZANTE** – produto que contenha princípio ativo ou agente capaz de atuar, direta ou indiretamente sobre o todo ou parte das plantas cultivadas, elevando a sua produtividade;

**V – NUTRIENTE** – elemento essencial para o crescimento e produção dos vegetais:

- a) Macronutrientes primários – o nitrogênio, fósforo e potássio, expressos nas formas de nitrogênio(N), pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>) e óxido de potássio(K<sub>2</sub> O);
- b) Macronutrientes Secundários – o cálcio, magnésio e enxofre, expressos nas formas de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S);
- c) ***Micronutrientes – o boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e cobalto, expressos nas formas de B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, e Co, respectivamente;***

**VI – CARGA** – qualquer material adicionado em misturas de fertilizantes que não interfira na ação dos nutrientes, **seja inócuo aos vegetais** e não ofereça garantias em nutriente, excetuado o material destinado ao revestimento de grânulos e a água, no caso de fertilizantes fluidos.

Observação:

Antes da utilização de resíduos perigosos os micronutrientes, eram formulados a partir de minérios existentes na natureza (zinco, cobre, manganês..) de acordo com a necessidade corretiva do solo.

Mais recentemente as empresas de micronutrientes visando ***diminuir os custos*** de aquisição de matérias primas, passaram a utilizar resíduos industriais perigosos na busca de elementos de interesse das plantas, primordialmente zinco e manganês.

Ocorre que esses resíduos industriais perigosos também apresentam outros elementos químicos inorgânicos e orgânicos que **não estão envolvidos diretamente no metabolismo das plantas** como arsênio, mercúrio, chumbo, cádmio, cromo, organoclorados / dioxinas e furanos, que acabam se acumulando na planta, no solo e sedimentos dos recursos hídricos.

### **1.3 – Conceito de resíduos sólidos industriais**

De acordo com a CETESB (1993), são considerados resíduos sólidos industriais os resíduos em estado sólidos ou semi-sólidos que resultam da atividade industrial, incluindo-se os lodos provenientes das instalações de tratamento de águas residuárias, aqueles gerados em equipamentos de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos d'água, ou exijam para isso, soluções economicamente inviáveis, em face da melhor tecnologia disponível.

### **1.4 – Conceito de resíduos perigosos**

De acordo com a CETESB (1995) são classificados como resíduos classe I ou perigosos, os resíduos sólidos ou misturas de resíduos sólidos, semi-sólidos ou pastosos, que em função das suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, concorrendo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças, ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

### **1.5 – Conceito de metal pesado**

Segundo MALAVOLTA (1994) a expressão metal pesado se aplica a elementos que têm peso específico maior que  $5 \text{ g/cm}^3$  ou que possuem um número



atômico maior que 20. A expressão engloba metais, semi-metais e mesmo não metais como o selênio.

## **1.6 – Informações sobre a toxicologia dos elementos**

### **Arsênico**

A linguagem popular consagrou o nome arsênico para designar os compostos de arsênico, especialmente o trióxido de arsênico e em toxicologia quando se fala de um envenenamento por arsênico fica entendido que se trata de envenenamento por compostos arsenical.

Os envenenamentos criminosos por arsênico ocorreram em proporções consideráveis até 1836, quando foi proposto por MARSH um aparelho com o qual se podia detectar os mais ligeiros traços do elemento em cadáveres.

Todavia os envenenamentos acidentais ou suicidas pelo arsênico ainda ocorrem, principalmente considerando-se que o anidrido arsenioso ( $As_2O_3$ ) é muito empregado na extinção de animais nocivos (aparece, por exemplo, como constituinte ativo na formulação de diversos raticidas). É importante também citar que a maioria dos inseticidas minerais apresenta um composto de arsênico na sua composição.

Os sais solúveis de arsênico são absorvidos por todas as mucosas e locais de administração parenteral. A quase totalidade do arsênico absorvido se localiza inicialmente na fração eritrocitária do sangue. O elemento deixa rapidamente a corrente sanguínea e se deposita nos tecidos principalmente no fígado rins e pulmões. É depositado no cabelo sendo que esta deposição ocorre cerca de duas semanas após a administração, permanecendo neste local durante anos. É também depositado nos ossos por onde fica durante longos períodos.

Sua ação tóxica pode ser explicada por um ataque ao sistema responsável pela descarboxilação oxidativa dos ácidos cetônicos, especialmente o ácido perúvico.

Como conseqüência tem-se o acúmulo de ácido perúvico no sangue e alterações na formação de Acetilcolina A, resultando em alterações no sistema nervoso central, particularmente sensível a todas perturbações desta natureza.

Estudos epidemiológicos indicam uma relação causal entre câncer de pele e a exposição severa por compostos inorgânicos de arsênico através de medicação

prolongada, do contato com águas de nascente contaminadas ou exposição ocupacional. Existe também uma correlação entre cancer pulmonar e a exposição a poeiras arsenicais.

Efeitos teratogênicos têm sido demonstrados após a administração de concentrações relativamente altas (6 à 10 mg de As/kg de peso) de arseniato de sódio em cobaias grávidas.

Um aumento de incidência de anormalidades cromossômicas tem sido observado nos linfócitos de indivíduos expostos ocupacionalmente ao arsênico, anormalidade estas resultantes da interferência do arsênico nos processos de restauração normal do DNA.

## **Mercúrio**

Os envenenamentos criminais com compostos de mercúrio não são freqüentes, pois estes compostos apresentam um sabor fortemente metálico e desagradável; porem, o cloreto de mercúrio, o cianeto de mercúrio, o oxicianeto de mercúrio e outros compostos são empregados pelo suicidas.

Por outro lado, devido a sua volatilidade, altas concentrações de mercúrio podem ser encontradas em ambientes de trabalho onde se localiza o referido metal, e o risco de mercurialismo em tais trabalhadores se constitui num sério problema de saúde ocupacional.

O mercúrio se liquefaz a 38,9º , e sua volatilidade aumenta com a elevação da temperatura ambiental podendo esse aumento ser de até oito vezes quando a temperatura se eleva de 25ºC a 50ºC.

A biotransformação do mercúrio em pequenas cadeias de alquil mercúrio, por bactérias é a responsável pelos elevados teores do mesmo no meio ambiente, principalmente nos peixes. Nesta biotransformação (ciclo do mercúrio) o metal é encontrado no sedimento (lodo) sob a forma de  $Hg^{++}$  em equilíbrio com a forma  $Hg_2^{++}$ .

Na forma  $Hg^{++}$  sofre a ação da bactéria sendo convertido em:

a) mercúrio metálico pouco volátil que permanece no sedimento;

- b) dimetil mercúrio, que abandonado o sedimento é convertido sob a ação dos raios ultravioleta em metano, etano e mercúrio metálico, o qual retorna ao sedimento;
- c) metil-mercúrio, muito tóxico e que se acumula na cadeia alimentar. Essa transformação do íon mercúrio em metil mercúrio se faz por intermédio de processos metabólicos que colocam obrigatoriamente em jogo a vitamina B12. As bactérias metanogênicas permitem a transferência do grupamento metil da vitamina B12 ao mercúrio. A concentração de metil mercúrio no sedimento é função da natureza da matéria orgânica e do pH (ótimo 4,55). Sua liberação a partir do sedimento depende bastante do conteúdo de enxofre. Em presença de elevado teor de enxofre, a tendência do metil - mercúrio é ficar retido no sedimento e, em caso contrário, será liberado à água sob a forma de cátion metil mercúrio ( $\text{CH}_3 \text{Hg}^+$ ), que será assimilado diretamente pela fauna aquática. Ainda sob a influência de bactérias redutoras, é convertido em mercúrio metálico e metano. No homem o mercúrio orgânico absorvido, ligado a grupamentos sulfidílicos de proteínas de peixes, sofre a ação do suco gástrico, liberando metil mercúrio sob a forma de cloreto de metil - mercúrio sob a forma de cloreto de metil mercúrio, que sendo transportado localizar-se-á nos lípidos, células nervosas e particularmente no cérebro. O metil mercúrio produz enfermidades neurológicas, com ataxia e desartria.

É importante ressaltar que o envenenamento por mercúrio incluem como sintomas iniciais tremores ligeiros das mãos quando estendidas, perda da visão lateral, ligeira perda da coordenação, especialmente ao executar a prova de tocar o nariz com os dedos, com os olhos fechados. A irritabilidade e o mau caráter são freqüentes. Algumas vezes o quadro mental evolui até o estado de coma. São fortes irritantes da pele e podem produzir flictemas e outras dermatites.

O limite biológico de exposição para o mercúrio é caracterizado com valor de 35 $\mu\text{g/g}$  de creatinina. Concentração de até 5 $\mu\text{g/g}$  de creatinina constitui em nível normal de mercúrio na urina.

## **Chumbo**

Na avaliação dos riscos ambientais associados ao chumbo, é necessário extrapolar para além dos estudos laboratoriais, e partir em direção aos estudos ao nível de ecossistema. Este tipo de avaliação deve ser feito com extrema precaução pelas seguintes razões:

1 - Os organismos podem vir a acumular altas cargas de chumbo.

2 - Variáveis ambientais como temperatura, pH e composição química da água, tipo de solo e geologia tem demonstrado, em alguns estudos com algumas espécies, afetar a absorção e os efeitos derivados do chumbo.

3 - Existem poucos dados de estudos experimentais controlados sobre efeitos de misturas de metais. Os organismos no ambiente são expostos a misturas de poluentes. A chuva ácida, por exemplo, pode liberar vários metais para o ambiente.

4 - Poucos trabalhos experimentais tem sido desenvolvidos sobre espécies ou comunidades que são, ou representativas, ou elementos chave de comunidades naturais ou ecossistemas. Os estudos não têm considerado todas as interações entre as populações e todos os fatores ambientais que afetam estas populações.

É provável que ocorram danos sutis ou tênues às comunidades a partir de concentrações menores do que aquelas sugeridas e caracterizadas pelos estudos de laboratório, para efeitos agudos. A maioria da informação disponível sobre a toxicidade do chumbo é baseada em exposições de curta duração. Isto torna difícil a extrapolação dos resultados para as condições de campo. Os impactos tendem a ser subestimados.

O chumbo pode entrar no ambiente aquático através das enxurradas que escoam superficialmente ("Runoff") e deposição seca através do transporte aéreo.

A absorção e acumulação de chumbo por organismos aquáticos a partir da água e dos sedimentos são influenciadas por inúmeros fatores ambientais. Estes fatores devem ser levados em conta necessariamente na avaliação de risco de contaminação ambiental por chumbo. A toxicidade de chumbo para organismos aquáticos varia consideravelmente dependendo da disponibilidade, absorção, e sensibilidade da espécie. Geralmente os estágios iniciais de vida são mais vulneráveis. O chumbo interfere em parâmetros bioquímicos, fisiológicos, morfológicos e comportamentais.

O chumbo pode ser incrementado em comunidades terrestres por deposição atmosférica. Embora os solos retardem o movimento do chumbo através dos ecossistemas terrestres, parte do chumbo pode ser lixiviado de solos altamente contaminados. Parte do chumbo do solo é absorvido pelas plantas e passa aos animais, sendo que parte pode se acumular na superfície das células radiculares.

Alguns dos fatores que determinam a disponibilidade para as plantas são pH, matérias orgânicas e tipos de solo. Os animais são expostos ao chumbo através da água, do alimento, do solo e da poeira. Em todos os casos, as concentrações nos animais são relacionadas às concentrações no ambiente, e na maioria dos casos, o chumbo parece se acumular preferencialmente em tecidos calcificados.

No ser humano, o chumbo pode ter uma ampla variedade de efeitos biológicos segundo nível e a duração à exposição. Têm -se observado efeitos no plano sub-celular que vão desde a inibição de enzimas até a produção de pronunciadas mudanças morfológicas e até a morte. Por razões neurológicas metabólicas e comportamentais, as crianças são mais vulneráveis aos efeitos do chumbo do que os adultos.

No que diz respeito a exposição profissional, sabe-se que no organismo a absorção dos compostos inorgânicos de chumbo se faz por via pulmonar e gastrointestinal. A absorção pulmonar é a via mais importante no que se refere à exposição profissional.

O grau de absorção das vias respiratórias depende das diferenças de solubilidade dos distintos compostos, da forma, do tamanho e da distribuição das partículas na atmosfera do local de trabalho e outros fatores tais como o hábito de fumar ou a presença de uma enfermidade respiratória crônica específica.

Calcula-se que de 5 a 10% do chumbo ingerido é absorvido pelo trato gastro-intestinal. O chumbo absorvido passa para corrente sanguínea a partir da qual

se distribuem aos órgãos dos sistemas. A redistribuição se produz em função da afinidade relativa de cada tecido pelo chumbo.

O chumbo pode passar facilmente através da placenta e sua concentração no sangue do feto é quase a mesma que no sangue materno.

Os efeitos tóxicos conhecidos podem ser exemplificados como segue: efeitos hematológicos (inibição da síntese de hemoglobina, encurtamento da vida das hemáceas circundantes, ambos provocando anemia), efeitos neurológicos, encefalopatia com sintomas como coma e convulsões, efeitos sobre o sistema nervoso central, efeitos psicológicos, efeitos renais (nefropatia em caso de exposição prolongada), mutagenicidade (pode provocar anomalias cromossômicas) e efeitos sobre a reprodução.

Uma das medidas de saúde pública indicada pelas publicações da organização mundial de saúde, no sentido da redução e prevenção da exposição ao chumbo, é a eliminação de qualquer uso do chumbo ou compostos de chumbo.

## **Cádmio**

Na avaliação dos riscos ambientais associados ao cádmio, é necessário extrapolar para além dos estudos laboratoriais, e partir em direção aos estudos ao nível de ecossistema. Este tipo de avaliação deve ser feito com extrema precaução pelas seguintes razões:

1 - Os organismos podem vir a acumular altas cargas de cádmio.

2 - Variáveis ambientais como temperatura, pH e composição química da água, tipo de solo e geologia tem demonstrado em alguns estudos com algumas espécies, afetar a absorção e os efeitos derivados do cádmio.

3 - Existem poucos dados de estudos experimentais controlados sobre efeitos de misturas de metais. Os organismos no ambiente são expostos a misturas de poluentes. A chuva ácida, por exemplo, pode liberar vários metais para o ambiente.

4 - Poucos trabalhos experimentais tem sido desenvolvidos sobre espécies ou comunidades que são, ou representativas, ou elementos chave de comunidades naturais ou ecossistemas. Os estudos não têm considerado todas interações entre as populações e todos os fatores ambientais que afetam estas populações.

A entrada de cádmio no ambiente aquático pode se dar através da descarga de resíduos industriais, escoamento superficial das águas e deposição seca (transporte de partículas pelo ar). Ele é fortemente adsorvido aos sedimentos e ao solo.

A taxa de obtenção e o impacto tóxico do cádmio nos organismos aquáticos são extremamente afetados por fatores físico-químicos como temperatura, concentração iônica e conteúdo de matéria orgânica.

O cádmio pode ser translocado por plantas aquáticas e concentrar-se nas raízes e folhas. Ele também é capturado por vários organismos animais. A toxicidade do cádmio para os organismos de água doce varia consideravelmente dependendo da duração da exposição, espécie de organismo e estágio de vida. Os estados iniciais de vida e os sistemas reprodutivos são os mais vulneráveis. O cádmio é, quando comparado aos demais, um dos metais pesados mais tóxicos para o ambiente de água doce. Manifestação de respostas de certos organismos ao cádmio são observadas a uma concentração ambiental menor que 1 ppm (partes por milhão).

As entradas de cádmio no ambiente terrestre variam tendo como fonte, por exemplo, a mineração, produção de metais não-ferrosos, fertilizantes de fosfato, lodos de esgoto e adubos. A redução da decomposição do folheto que se acumula sobre chão e da reciclagem de nutrientes tem sido atribuída a poluição por este tipo de metal no campo. O cádmio parece ser o mais potente metal na inibição do processo de decomposição de folhas em ecossistemas. O efeito seria associado à redução das populações de microrganismos, os quais seriam responsáveis pelos estágios finais deste processo de decomposição foliar.

As plantas podem absorver cádmio, translocá-lo e acumulá-lo, isto vai depender de qual é a espécie e de inúmeras variáveis ambientais. Se isto eventualmente ocorrer em um alto nível de exposição (centenas de ppms), a redução do crescimento é o principal efeito para as plantas.

Os invertebrados terrestres variam muito em sua sensibilidade ao cádmio. Populações de alguns invertebrados terrestres podem ser afetadas adversamente em diferentes níveis de contaminação no ambiente. Isópodos e vermes são utilizados como bioindicadores de contaminação por cádmio. Invertebrados com altas acumulações de cádmio podem se tornar uma ameaça para seus predadores.

No que diz respeito a exposição profissional, sabe-se que na indústria, a exposição ao cádmio se estabelece principalmente por via pulmonar, mas em algumas circunstâncias também pode ocorrer a ingestão de pó de cádmio.

O cádmio pode ser ingerido diretamente a partir de mãos contaminadas (principalmente quando os trabalhadores comem e fumam no ambiente de trabalho), ou indiretamente através da expulsão de grandes partículas depositadas nas vias respiratórias superiores. O hábito de fumar faz com que aumente a quantidade de cádmio depositada no pulmão.

O cádmio é um agente tóxico acumulativo com uma vida média biológica de vários anos. A carga de cádmio no organismo aumenta com a idade sendo maior nos fumantes do que em não fumantes. As principais zonas de deposição são o fígado e os rins. A importância respectiva destas duas regiões de armazenamento depende da intensidade e da duração da exposição.

Em relação a este metal pesado são conhecidos efeitos tóxicos agudos como a aparição de transtornos gastro-intestinais após ingestão e neumonítes químicas após a inalação de óxidos de cádmio. Em animais a administração aguda de cádmio pode produzir efeitos tóxicos em muitas partes do organismo (rim, fígado, testículo, ovário, sistema nervoso, pâncreas, sistema cardiovascular e placenta). Também podem ser observados sarcomas e efeitos teratogênicos.

Quanto a efeitos crônicos, os principais, que são resultantes da exposição a longo prazo são a disfunção renal e transtornos pulmonares. Também se têm observado outras alterações como modificações ósseas e anemia leve.

Dados publicados pela Organização Mundial de Saúde recomendam, para eliminar efeitos ambientais nocivos, que o incremento de cádmio no ambiente proveniente das seguintes vias devem ser reduzidas ao máximo: fundições, incineradores, lodos de esgotos aplicados ao campo, fertilizantes de fosfato e adubos contendo cádmio.



## Dioxinas

Dioxinas e Furanos, não existem como produtos naturais, são subprodutos de processos industriais e de combustão incompleta. Os conhecimentos de exposição a estes produtos datam de 1940, na produção e uso de herbicidas. No início da década de 70, o grupo foi identificado no herbicida Agente Laranja, usado pelo exército Americano na guerra do Vietnã e que causou uma série de doenças e má formação genética. Esteve envolvido em outros acidentes, como o de Seveso na Itália em 1976 e anteriormente na BASF da Alemanha, em 1953. Nos acidentes citados na bibliografia sua presença é relacionada a produção de defensivos agrícolas, tendo como meio de veiculação o ar atmosférico.

### EFEITOS DAS DIOXINAS E FURANOS SOBRE A SAÚDE HUMANA

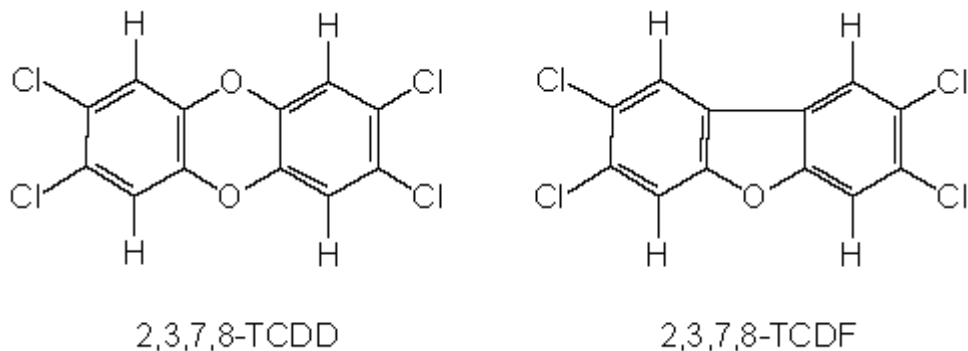


Figura 1 – Estrutura do 2,3,7,8 tetraclorodibenzodioxina e furano

O termo “dioxinas” é a denominação comumente usada, embora não seja a nomenclatura química correta para a classe química conhecida como dibenzo-p-dioxinas policlorados (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs).

O número de átomos de cloro nestes compostos varia entre 1 e 8, resultando em 75 diferentes PCDDs e 135 PCDFs possíveis. O congênera (membro do grupo) mais tóxico destes produtos químicos é o 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). Outro grupo de agentes químicos, os bifenilas-policlorados (PCBs) constituem

um grupo de 209 congêneres. Verificou-se que certos PCBs exercem toxicidade semelhantes ao TCDD e são conhecidos como PCBs dioxina-símiles. Outros grupos de produtos químicos relacionados que possuem toxicidade dioxina-símile são as dioxinas bromadas e cloro/bromadas.

Existe evidência que produtos químicos que causam toxicidade dioxina-símile exercem seus efeitos tóxicos através da ligação ao receptor celular conhecido como o receptor Aril Hidrocarboneto (Ah).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS):

***"... A natureza complexa das misturas de dibenzo-p-dioxina policlorada (PCDD), dibenzofurano (PCDF) e bifenil (PCB) complica a avaliação de risco para seres humanos. Com esta finalidade, foi desenvolvido o conceito de fatores de equivalência tóxica (TEFs), introduzido para facilitar a avaliação do risco e legislação de controle para a exposição a estas misturas."***

O sistema TEF é mais um meio de expressar a toxicidade combinada das misturas de PCDD/Fs e PCBs do que de apenas indicar as concentrações absolutas. (2,3) Neste sistema, o congêneres mais tóxico, 2,3,7,8-TCDD, é designado como dioxina de fator de equivalência tóxica (TEF) 1,0 (um). Aos outros congêneres é atribuído o valor do fator de equivalência tóxica (TEF) classificados em relação a este último. Para determinar o valor de TEQ de uma amostra ambiental, a concentração de cada congêneres é multiplicada pelo seu fator TEF. A toxicidade total (TEQ total) para uma mistura de PCDD/Fs e PCB pode então ser estabelecida através da soma dos valores dos congêneres individuais em conjunto.

Este sistema é baseado em um grande grupo de evidências científicas que demonstra que misturas binárias e complexas de congêneres dioxina-símiles de PCDD, PCDF e PCB interagem para causar toxicidade e não se desviam significativamente da aditividade de doses.

A OMS recentemente relatou que:

***"O uso de TCDD apenas, como a única medida da exposição a PCDDs, PCDFs e PCBs dioxina-símiles subestima gravemente o risco da exposição dos seres humanos"***

***a estas classes de compostos.*** Portanto, recomenda-se a abordagem **TEF** para expressar a ingestão diária de PCDDs, PCDFs, PCBs não-orto e PCBs mono-orto em unidades de equivalentes TCDD (TEQs) para comparar com a ingestão diária tolerável (TDI) de TCDD.”

Em 1990 a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendou uma Ingestão Diária Tolerável (TDI) para dioxinas e furanos de 10 picogramas TEQ por quilograma de peso corporal por dia (10 pg TEQ/kg/d).

Em 1998 a OMS reexaminou novos dados epidemiológicos, particularmente os efeitos sobre o desenvolvimento neurológico e sobre o sistema endócrino, e estabeleceu uma nova Ingestão Diária Tolerável da ordem de 1 a 4 picogramas/ kg de peso corporal. O anúncio da OMS à mídia sobre a decisão de diminuir a TDI fornece as seguintes motivações:

“Após amplo debate, os especialistas entraram em acordo sobre uma nova margem de Ingestão Diária Tolerável de 1 a 4 picogramas/kg de peso corporal. Entretanto, os especialistas reconhecem que efeitos sutis podem começar a ocorrer na população em geral dos países desenvolvidos nos atuais níveis ambientais de 2 a 6 picogramas/kg de peso corporal. Assim, eles recomendam que todo esforço deve ser feito para reduzir a exposição aos menores níveis possíveis.”

Os especialistas da OMS também salientaram que a margem superior da TDI de 4 pg TEQ/kg de peso corporal deve ser considerada a ingestão máxima tolerável em bases provisórias e que a meta final é reduzir os níveis de ingestão humanos para abaixo de 1 pg TEQ/kg de peso corporal/dia.

Portanto, a OMS recomendou que:

***“... devem ser feitos todos os esforços possíveis para limitar as emissões de dioxina e compostos afins para o meio ambiente para que se reduza sua presença nas cadeias alimentares, resultando assim, em diminuições continuadas das cargas no organismo humano. Além disso, devem ser feitos esforços imediatos para***

***determinar reduções de exposição específicas nas sub-populações mais fortemente expostas..... (deve-se continuar) os esforços para reduzir a exposição humana a estes compostos através do controle de sua entrada no meio ambiente.***

As dioxinas são subprodutos não intencionais de muitos processos industriais nos quais o cloro e produtos químicos dele derivados são produzidos, utilizados e eliminados. As emissões industriais de dioxina para o meio-ambiente podem ser transportadas a longas distâncias por correntes atmosféricas e, de forma menos importante, pelas correntes dos rios e dos mares. Conseqüentemente, as dioxinas estão agora presentes no globo de forma difusa. Estima-se que, mesmo que a produção cesse hoje completamente, os níveis ambientais levarão anos para diminuir. Isto ocorre porque as dioxinas são persistentes, levam de anos a séculos para degradarem-se e podem ser continuamente recicladas no meio-ambiente.

As exposições humanas às dioxinas provem quase que exclusivamente da ingestão alimentar, especialmente de carne, peixes e laticínios. Exposições extremamente altas de seres humanos às dioxinas que acontecem, por exemplo, após exposição acidental/ocupacional, juntamente com experimentação em animais de laboratório, mostraram efeitos de toxicidade no desenvolvimento e reprodutiva, efeitos sobre o sistema imunológico e carcinogenicidade. Mais preocupantes ainda são dados de estudos recentes que mostram que as concentrações das dioxinas no tecido humano na população de países industrializados já estão – ou estão próximos – dos níveis nos quais os efeitos sobre a saúde podem ocorrer. Pesquisas recentes sobre os efeitos das dioxinas sobre a saúde indicam os seguintes pontos:

1. **A evidência mostra que em peixes, aves, mamíferos e seres humanos, os embriões/fetos em desenvolvimento parecem ser muito sensíveis aos efeitos tóxicos da dioxina.** Os efeitos no desenvolvimento de seres humanos observados após alta exposição acidental ou ocupacional às dioxinas incluem: mortalidade pré-natal, crescimento reduzido, disfunção dos órgãos envolvendo efeitos no sistema nervoso central tais como prejuízo do desenvolvimento intelectual, alterações funcionais incluindo efeitos sobre o sistema reprodutivo masculino. Para os animais adultos, os efeitos sobre o sistema reprodutivo requerem doses efetivamente tóxicas, contudo, os efeitos

sobre o organismo em desenvolvimento ocorrem em doses mais de duas ordens de magnitude menores que as que seriam tóxicas para a mãe.

2. **Estudos seres humanos demonstraram que alguns dos efeitos, como por exemplo alterações celulares no sistema imune, alterações nos níveis do hormônio masculino testosterona e alterações em outras enzimas e hormônios, podem estar ocorrendo nos (ou próximo dos) níveis atuais de carga corporal de dioxinas encontradas na população em geral dos países industrializados.** Tais efeitos poderiam levar a conseqüências adversas sobre a saúde humana. Membros da **população** que sofrem uma exposição à dioxina acima da média, por exemplo com uma dieta rica em carne de peixes ou mamíferos marinhos, têm risco maior de efeitos adversos como a redução da contagem de espermatozoides, prejuízos ao sistema imunológico e endometriose nas mulheres.
3. **Os efeitos biológicos das dioxinas parecem depender mais da concentração presente no órgão-alvo durante um período de tempo crítico do que da dose.** Experimentação em animais mostrou que a exposição a doses muito baixas de dioxina durante períodos de tempo extremamente curtos durante fases críticas da gestação é suficiente para causar efeitos prejudiciais à saúde do feto.
4. **Em países industrializados, os níveis de dioxina encontrados no leite materno freqüentemente resultam em lactentes com um TDI excedendo em muito os valores propostos pela OMS.** Isto torna-se ainda mais preocupante quando se considera que as avaliações dos riscos à saúde causados pelas dioxinas não leva em consideração outros produtos químicos, como os bifenis policlorados (PCBs) aos quais os seres humanos estão expostos. Os efeitos que estes produtos químicos têm sobre determinadas áreas da saúde podem ser aditivos ou sinérgicos aos da dioxina, ou seja, produzem um efeito maior do que o esperado por simples adição.

5. **Estudos de exposição ocupacional/acidental à dioxina em seres humanos, juntamente com os estudos em animais, evidenciam que a dioxina causa câncer em seres humanos.** A agência internacional para Pesquisa do Câncer (IARC) declarou que a 2,3,7,8 TCDD é um carcinógeno humano reconhecido desde 1997. A EPA dos Estados Unidos estimou que a exposição ambiental atual da população em geral resulta em risco de câncer variando de 1 em 1.000 até 1 em 10.000.

### **TOXICIDADE: COMO A DIOXINA EXERCE SEUS EFEITOS TÓXICOS**

A preocupação pública com os efeitos da dioxina na saúde humana aumentou em 1976 após o acidente em Seveso, na Itália, quando a explosão de uma fábrica de produtos químicos causou a liberação de altos níveis de TCDD. Os efeitos mais comumente relatados nos seres humanos após este acidente e outros incidentes de exposição elevada à dioxina foi uma erupção cutânea chamada cloracne.

Entretanto, desde então numerosos experimentos em animais e vários estudos epidemiológicos em seres humanos mostraram que a dioxina causa uma ampla variedade de efeitos para a saúde.

A pesquisa experimental durante os últimos 15 anos estabeleceu que os efeitos mais tóxicos do PCDD/Fs e alguns PCBs são mediados pelo receptor Ah (hidrocarboneto aromático). (12, 13) Se estes produtos químicos se ligam ao receptor Ah, outra proteína chamada aril hidrocarboneto nuclear transferase também interage com o receptor para formar um complexo químico que se liga ao DNA. Este complexo, uma vez ligado ao DNA, pode então ativar a expressão de genes específicos. (14) Ele pode, por exemplo, ativar o gene que codifica enzimas do citocromo p450, que são enzimas envolvidas na ativação e destoxificação dos agentes químicos no organismo.

Diferentes congêneres da dioxina ligam-se ao receptor Ah com diferentes forças dando origem a uma variação na toxicidade. Embora haja evidência de que o funcionamento do receptor Ah esteja envolvido em muitos dos diferentes efeitos causados pela dioxina, pode haver efeitos do TCDD que não são mediados pelo receptor Ah. Por exemplo, o 2,3,7,8-TCDD induz apoptose em duas linhagens de células T linfoblásticas leucêmicas humanas em cultura. Verificou-se que esta morte celular não era dependente do receptor Ah.

TABELA 2 - EFEITOS TÓXICOS DOS COMPOSTOS DIOXINA-SÍMILES

<b><i>Modulação de hormônios, receptores e fatores de crescimento</i></b>		
	Hormônios esteróides e receptores (andrógenos, estrógenos e glicocorticóides)	
	Hormônios da Tireóide Melatonina EGF e receptor TNF- $\alpha$ , IL 1b, c-Rash, c-ErbA	Insulina Vitamina A TGF- $\alpha$ e TGF- $\beta$
<b><i>Carcinogênese</i></b>		
<b><i>Efeitos no Sistema Imune</i></b>		
	Supressão da imunidade humoral e celular Susceptibilidade aumentada às infecções Resposta auto-imune	
<b><i>Impactos no Desenvolvimento</i></b>		
	Defeitos congênitos	Morte fetal
	Desenvolvimento neurológico prejudicado e subseqüentes déficits cognitivos	
<b><i>Desenvolvimento sexual alterado</i></b>		
	Toxicidade reprodutiva masculina Atrofia testicular Redução do tamanho dos órgãos genitais Respostas comportamentais feminilizadas	Diminuição da contagem de espermatozóides Estrutura testicular anormal Respostas hormonais feminilizadas
<b><i>Toxicidade do aparelho reprodutor feminino</i></b>		
	Fertilidade diminuída Disfunção ovariana	Incapacidade de manter a gravidez Endometriose
<b><i>Outros efeitos</i></b>		
	Toxicidade orgânica (fígado, baço, timo, pele) Perda de peso Alteração do metabolismo das gorduras e da glicose	Diabetes Síndrome do desgaste

#### RELEVÂNCIA DE MODELOS ANIMAIS NA PREDIÇÃO DE EFEITOS NA SAÚDE DE SERES HUMANOS

De acordo com Darryl Luscombe, 1999.

“Os efeitos adversos das dioxinas estão bem estabelecidos em estudos com modelos de experimentação animal e populações humanas altamente expostas.

Destas investigações, surgiu a atual concepção de que as dioxinas são agentes tóxicos potentes capazes de produzir uma grande quantidade de diferentes efeitos biológicos”.

Estes investigadores assim resumiram a relevância dos modelos animais aos objetivos de saúde humana:

- As respostas imunológicas, de desenvolvimento, reprodutivas, bem como as respostas carcinogênicas às dioxinas observadas em seres humanos também ocorrem em modelos animais;
- A preponderância dos efeitos bioquímicos induzidos pelas dioxinas tanto em animais como em seres humanos são mediadas pelo receptor Ah;
- Os esquemas de dosagem em animais pode ser variado para examinar a margem de exposições encontrada nas populações humanas;
- As quantificações das doses baseadas na dose interna (dose nos tecidos e carga corporal) podem ser usadas para comparar respostas entre as espécies, uma vez que estes parâmetros consideram as diferenças entre as espécies quanto às taxas de depuração;
- As respostas bioquímicas às dioxinas em modelos animais mostram similaridade quantitativa e qualitativa àquelas observadas em seres humanos;

E concluíram que,

“... as respostas bioquímicas em animais e seres humanos e as respostas biológicas às dioxinas são qualitativamente e, freqüentemente, quantitativamente similares. A exposição às dioxinas implica ampla gama de efeitos sobre a saúde humana, relacionados à reprodução, à função imune, ao crescimento, ao desenvolvimento e ao câncer.”



## **EFEITOS NA REPRODUÇÃO, NO DESENVOLVIMENTO E NO SISTEMA IMUNOLÓGICO**

As evidências a partir de experimentação animal e de incidentes de exposição acidental ou ocupacional à dioxina em seres humanos, mostraram que as dioxinas têm efeitos prejudiciais sobre o desenvolvimento, a reprodução e a função do sistema imune. Ainda mais perturbador é que experimentos recentes indicam que as dioxinas podem afetar os níveis de certos hormônios e enzimas, bem como células do sistema imunológico, em níveis próximos aos atualmente encontrados na população humana dos países industrializados.

Exemplificando, o nível do hormônio reprodutivo masculino testosterona é afetado pela exposição crônica (prolongada) a baixos níveis de dioxina em animais e após exposição ocupacional em seres humanos. Uma comparação entre cargas corporais induzindo níveis reduzidos de testosterona em seres humanos e ratos sugere que alguns indivíduos podem ser 200 vezes mais sensíveis aos efeitos das dioxinas que os ratos.

Outro efeito é a indução de algumas enzimas, como as enzimas hepáticas (citocromo p450), cuja função é desintoxicar o corpo com a eliminação de agentes químicos. Embora o significado clínico destes efeitos em seres humanos ainda esteja para ser avaliado, é possível que causem alterações no metabolismo que podem induzir efeitos adversos à saúde. Verificou-se que alterações nos níveis de certas células do sistema imunológico ocorrem em animais após exposição crônica a baixas doses de dioxina. Membros da população que foram expostos a níveis mais altos de dioxina - por exemplo, originários de consumo elevado de peixe e mamíferos marinhos - têm maior chance de sofrer efeitos adversos da dioxina.

De acordo com uma minuta da reavaliação da EPA:

“Mudanças sutis na atividade enzimática indicando alterações hepáticas nos níveis de hormônios em indivíduos do sexo masculino, na redução da tolerância à glicose, indicando potencialmente o risco de diabete e de alterações celulares relacionadas à função imune, sugerem o potencial do impacto adverso sobre o metabolismo humano, a biologia reprodutiva e a competência imune dentro de uma ordem de magnitude de níveis médios de carga corporal basal...”.

Indivíduos no limite superior da variação da população geral podem estar experimentando alguns destes efeitos. Alguns dos indivíduos da população mais fortemente expostos podem estar arriscados a sofrer efeitos francamente adversos, como prejuízo no desenvolvimento, capacidade reprodutiva reduzida, com base nas contagens reduzidas de espermatozóides e morte fetal potencialmente aumentada, maior probabilidade de apresentar endometriose, redução da capacidade de lutar contra uma ameaça imunológica e outros”.

### **TOXICIDADE NO DESENVOLVIMENTO**

A exposição às dioxinas causa efeitos tóxicos nos estágios de desenvolvimento da vida tanto em peixes quanto em aves e mamíferos. Estudos laboratoriais recentes sugerem que o desenvolvimento alterado pode estar entre os pontos mais sensíveis ao TCDD. Pelo fato de a toxicidade durante o desenvolvimento após a exposição às dioxinas ocorrer ao longo destas três classes de vertebrados, é bem possível que ocorra em seres humanos. Foi relatado que as dioxinas causam toxicidade durante o desenvolvimento em mamíferos, como crescimento reduzido, malformações estruturais, alterações funcionais e mortalidade pré-natal. As alterações funcionais são as mais sensíveis, incluindo efeitos neurocomportamentais em macacos.

Efeitos tóxicos semelhantes sobre o desenvolvimento foram relatados em seres humanos expostos a altos níveis de dioxinas.

Também foi demonstrado que a exposição ao TCDD está correlacionada, de forma dose-dependente, com o desenvolvimento de cérebros visivelmente assimétricos em galinhas. Este tipo de assimetria foi anteriormente notada em espécies de vida selvagem (garça, corvo-marinho e águia). A freqüência e grau de diferenças inter-hemisféricas direito-esquerdas foi correlacionada com os níveis de fatores de equivalência tóxica (TEFs) de dibenzo-p-dioxina policlorada em ovos do mesmo ninho (garça, corvo-marinho).

Em um estudo com 14 crianças, cujas mães foram expostas à dioxina em Times Beach, Missouri, um grupo de pesquisadores encontrou crianças que apresentavam disfunções neurofisiológicas, principalmente nas regiões do lobo frontal, bilateralmente, em comparação com as crianças não expostas, com as mulheres apresentando mais disfunção que os indivíduos do sexo masculino. Os resultados

indicam que a exposição ao TCDD *in utero* e no período pós-natal induz à disfunção neurofisiológica bilateralmente nos lobos frontais com o hemisfério esquerdo sendo mais desviado que o direito.

### **TOXICIDADE REPRODUTIVA**

Nos animais de laboratório sexualmente maduros, os efeitos do TCDD no sistema reprodutivo foram observados apenas em doses relativamente altas, que são geralmente tóxicas ao animal. Os sinais mais sensíveis de toxicidade reprodutiva em mamíferos fêmeas e machos são uma espermatogênese reduzida (contagem de espermatozoides) e a capacidade de engravidar e manter a gravidez. (28) Outros efeitos incluem diminuição do peso dos testículos e dos órgãos sexuais acessórios, estrutura anormal dos testículos, fertilidade reduzida, diminuição da síntese de testosterona testicular e outros efeitos sobre os hormônios sexuais. Nas fêmeas, foram relatadas fertilidades reduzidas, redução do número de filhotes e efeitos sobre as gônadas femininas e o ciclo menstrual.

Estudos mais recentes demonstraram que os ratos machos expostos ao TCDD *in utero* no 15º dia de gestação apresentam contagens reduzidas dos espermatozoides ejaculados, retardo do início da puberdade e reserva de espermatozoides permanentemente reduzida. Da mesma forma, ratas expostas *in utero* no 15º dia de gestação apresentaram retardo da abertura vaginal, clítoris fendido, anomalias do canal vaginal, redução dos níveis de estrógeno e RNAm beta do hormônio folículo-estimulante hipofisário reduzido.

Tian et al. recentemente demonstram, pela primeira vez, que o TCDD pode causar efeitos específicos teciduais no RNAm do receptor de estrógeno em ovários de camundongos fêmeas. O TCDD também aumenta a morte celular apoptótica de células da granulosa luteinizada de ovários humanos, de forma dose e tempo-dependente.

A endometriose é uma patologia reprodutiva caracterizada pelo crescimento de células do endométrio em locais fora do útero. Este é um distúrbio grave associado com dor crônica e infertilidade. Foi demonstrado que o TCDD induz

endometriose em fêmeas de camundongos, ratos e macacos, em experimentos laboratoriais.

Em 1992, a Organização Mundial da Saúde (OMS) relatou que não havia evidência em trabalhadores químicos acidentalmente expostos às dioxinas, que a exposição aos indivíduos do sexo masculino resultasse em efeitos reprodutivos anormais. Entretanto, a partir de então, a exposição acidental de trabalhadores químicos às dioxinas demonstrou reduzir os níveis de testosterona.

Foi relatado que as contagens de espermatozoides foram reduzidas e as alterações do trato reprodutivo masculino tem aumentado desde os anos 50. É possível que as dioxinas e outros organoclorados tiveram um papel nisto, com os efeitos em indivíduos expostos *in utero* sendo maiores que os efeitos em adultos. Quanto à exposição *in utero* à dioxina e fertilidade humana, o estudo sobre a exposição *in utero* em ratos, discutido acima, ilustra um ponto de preocupação.

Os ratos produzem dez vezes mais espermatozoides do que o necessário para a fertilização e, conseqüentemente, houve pouco efeito na fertilidade. Nos seres humanos, a redução da contagem de espermatozoides da magnitude semelhante àquela observada em estudos em ratos implicaria em redução da fertilidade em seres humanos, porque o número de espermatozoides produzidos por ejaculação é próximo ao necessário para a fertilização. Portanto, é possível que indivíduos mais fortemente expostos da população humana estejam sob risco de redução da contagem de espermatozoides.

As dioxinas também foram detectadas no fluido reprodutivo humano (folicular) em níveis que demonstradamente exerciam efeitos nos estágios embrionários iniciais em ratos.

### **EFEITOS SOBRE O SISTEMA IMUNOLÓGICO**

Evidências a partir de numerosos estudos animais e alguns estudos epidemiológicos em seres humanos mostraram que o sistema imunológico é um alvo para os PCDD/Fs e PCBs, o que preocupa pela possibilidade de aumento da incidência de doenças infecciosas e alguns tipos de câncer. Evidências surgidas em estudos com animais sugerem que há muitos alvos celulares dentro do sistema imunológico que já

estão alterados pelo TCDD. Além disso, parece que o TCDD pode afetar indiretamente este sistema, por exemplo, através de alterações da atividade de certos hormônios.

Em macacos foi demonstrado o aparecimento de alterações nos leucócitos associados com o sistema imunológico com níveis de 10 nanogramas de dioxina por quilograma de peso corporal, carga abaixo dos níveis de dioxina encontrados em seres humanos da maioria dos países industrializados. Camundongos com cargas corporais semelhantes, de 10 ng/kg apresentam aumento da susceptibilidade de infecções por vírus.

Efeitos sobre o funcionamento do sistema imunológico foram encontrados em crianças, cujas mães residiam na área de Times Beach, área do Missouri contaminada por TCDD, durante e após a gravidez. Foram realizados testes nestas crianças, com 9 a 14 anos, que revelaram alterações significativas no número de vários tipos de células envolvidas na função imunológica. Os resultados foram compatíveis com análises prévias de populações humanas expostas e também com experimentos em sagüis, demonstrando que as deficiências imunológicas causadas pela exposição *in utero* ou pós-natal ao TCDD pode persistir por 10 anos ou mais. Dano hepático e efeitos sobre a função do sistema imunológico também foram documentados em pacientes após o episódio Yu-Cheng ocorrido em Taiwan, em 1979.

### **CARCINOGENICIDADE**

Foi relatado que o TCDD é o mais potente carcinogênico até hoje testado para roedores. Estudos em animais forneceram evidências conclusivas que o TCDD é um carcinógeno de múltiplos estágios, aumentando a incidência de tumores em locais distantes dos locais de tratamento.

Em fevereiro de 1997, a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) reavaliou as dibenzo-p-dioxinas policloradas, bem como os dibenzofuranos policlorados por representarem possíveis riscos carcinogênicos para os seres humanos.

**“Com base nos mais recentes dados epidemiológicos, em populações humanas expostas, através de bioensaios de carcinogenicidade experimental em animais de laboratório e evidências de apoio sobre mecanismos relevantes de carcinogênese, a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD)**

**foi avaliada como sendo carcinogênica para seres humanos (*classificação do grupo 1 da IARC*).**

**Particularmente, os achados da IARC foram baseados nos fatos que a 2,3,7,8 TCDD:**

- É um carcinógeno de múltiplos estágios em animais experimentais;
- Foi demonstrado por várias linhas de evidência que age através de um mecanismo envolvendo o receptor aril hidrocarboneto;
- Este receptor é altamente conservado, no sentido evolutivo, e funciona da mesma forma em seres humanos e animais experimentais;
- As concentrações de TCDD são semelhantes em populações humanas fortemente expostas, nas quais foi observado um risco global aumentado de câncer e em ratos expostos que desenvolveram tumores nos testes de carcinogenicidade.

Estudos epidemiológicos que utilizaram amostras relativamente grandes e algumas medidas diretas de dioxina no sangue ou tecidos para estimar a exposição, monitoraram as taxas de incidência de câncer em conjuntos de trabalhadores expostos ao TCDD no local de trabalho. Todos estes estudos relataram um aumento global na mortalidade por todos os cânceres combinados e por câncer de pulmão. Os dados de vários outros estudos também sugeriram que sarcomas de tecidos moles podem estar associados com a exposição a PCDD/Fs.

Em estudos conduzidos por Fingerhut et al, o número de cânceres respiratórios aumentou significativamente e não parece ser atribuível ao cigarro. Houve um aumento global significativo na mortalidade. [Índice padronizado de mortalidade (SMR) de 115; intervalo de confiança de 95%, 103 a 130] para todos os cânceres combinados em comparação com o grupo controle. Se os cânceres do sistema respiratório não fossem incluídos nestes dados, o aumento global ainda era significativamente elevado (48%), (SMR de 117; intervalo de confiança de 95%, 100 a 136). O estudo concluiu que o excesso de mortalidade do câncer respiratório e

sarcoma de tecido conjuntivo em comparação com todos os cânceres combinados, era compatível com a carcinogenicidade do TCDD. Entretanto, o estudo não poderia excluir completamente a possível contribuição da exposição a outros agentes químicos ocupacionais ou o fumo.

Com relação às avaliações de risco de câncer, a USEPA estima que as exposições basais atuais poderiam ser as causas de 3% de todos os cânceres nos Estados Unidos.

“Estimativas a partir de modelos sugerem que as exposições basais atuais poderiam resultar em estimativas associadas mais elevadas do risco populacional de câncer, em níveis de 1 para 10.000 até 1 em 1.000, atribuível à exposição à dioxina e compostos relacionados.”

***Foi claramente demonstrado que o TCDD exibe comportamento anti-estrogênico por inibir as respostas induzidas por estrógeno em animais de laboratório e em linhagens celulares de câncer de mama humano. (65,66) Entretanto, foi demonstrado que a exposição pré-natal ao TCDD resulta em um número aumentado de adenocarcinomas mamários quimicamente induzidos em ratas. (Os autores também verificaram que a alteração da diferenciação da glândula mamária está correlacionada com susceptibilidade aumentada a câncer mamário decorrente de exposição pré-natal ao TCDD.***

#### **EFEITOS DAS EXPOSIÇÕES ACIDENTAL/OCUPACIONAL**

Em seres humanos, a exposição às dioxinas durante a gestação pode resultar em toxicidade para o feto em desenvolvimento, com efeitos incluindo morte fetal, malformações estruturais, disfunção orgânica e retardo do crescimento, como constatado nos incidentes de Yusho e Yu/Cheng, no Japão e Taiwan respectivamente, onde foi utilizado óleo de arroz contaminado com PCDD/Fs e PCBs. Foram observados incidência aumentada de mortalidade pré-natal e baixo peso ao nascer, sugerindo ter ocorrido retardo do crescimento fetal. Foi relatada disfunção orgânica envolvendo o sistema nervoso central (SNC), caracterizado por atraso no desenvolvimento ou atraso psicomotor, incluindo prejuízo do desenvolvimento intelectual, em crianças nascidas de mães expostas ao incidente de Yu-Cheng. Embora se possa concluir com base nestes estudos que a exposição transplacentária aos PCDD/Fs e PCBs pode afetar a função do

SNC após o nascimento, é difícil apontar quais seriam os congêneres responsáveis. Isto ocorre porque alguns congêneres do PCB exercem seus efeitos através do receptor Ah, mas acredita-se que outros PCBs não-TCDD-símiles ajam através de mecanismo diferente. Entretanto, experimentos em camundongos e macacos sugerem, efetivamente, que congêneres PCB TCDD-símiles e dioxinas que exercem seus efeitos através do receptor Ah estão provavelmente envolvidos na produção dos efeitos neurocomportamentais pós-natais observados em seres humanos.

Efeitos sobre a função do SNC também foram relatados em 14 crianças (7 meninas e 7 meninos) nascidos entre 1977 e 1983 de mães que residiam no ambiente contaminado por TCDD de Times Beach, Missouri, durante e após a gravidez. Times Beach foi contaminada com TCDD durante o início dos anos 70, quando restos de óleo contaminado se espalharam sobre as estradas e em muitas arenas de cavalos para controle da poeira. Os testes para avaliar a função cerebral (neurofisiologia) nestas crianças, em relação a uma população pareada por idade e sexo, foram realizados em 1992. Os resultados mostraram que as crianças expostas ao TCDD *in utero* e no período pós-natal exibiram medidas cerebrais anormais (disfunção neurofisiológica), principalmente nas regiões dos lobos frontais do cérebro, bilateralmente, quando comparadas com crianças não expostas, com as do sexo feminino apresentando maior disfunção que os do sexo masculino. Acredita-se que a função anormal da região do lobo frontal pode afetar os processos intelectuais.

Um estudo de veteranos de guerra expostos à dioxina do Agente Laranja mostrou aumento da incidência de anormalidades do metabolismo da glicose, maior prevalência de diabetes e aumento do uso de medicação oral para o controle dos diabetes, bem como diminuição do tempo para instalação dos diabetes com a exposição à dioxina. Alterações da insulina sérica aumentaram com a exposição à dioxina em indivíduos não-diabéticos. Estes resultados indicam uma relação adversa entre exposição à dioxina e diabetes mellitus, metabolismo da glicose e produção de insulina.

Uma investigação em 192 trabalhadores em uma fábrica de pesticidas na Alemanha, que foram expostos a dibenzodioxinas e furanos indicou que a função dos linfócitos pode ser ameaçada e possivelmente prejudicada pela exposição a PCDD/PCDFs.



## **ESTUDOS SOBRE OS EFEITOS EM SERES HUMANOS DOS NÍVEIS AMBIENTAIS ATUAIS**

Em seres humanos, particularmente preocupantes são os estudos que foram recentemente realizados sobre exposição atual basal às dioxinas e PCBs. De Vito et al revisaram as cargas corporais de PCDD/Fs que induzem vários efeitos tóxicos em seres humanos e animais. Preocupados, os autores concluíram:

“Também existem alguns efeitos tóxicos, como a endometriose e sensibilidade aumentada aos vírus, o que ocorre em animais experimentais com cargas corporais menores que 10 vezes as exposições basais médias. Finalmente as exposições humanas que resultam em efeitos adversos sobre a saúde, como a cloracne, peso diminuídos ao nascer, retardo no desenvolvimento e câncer são 3-540 vezes o atual nível de exposição basal média a estes produtos químicos. Contudo, os dados disponíveis indicam que altos níveis de exposição humana às dioxinas produzem efeitos adversos à saúde e que os homens são uma espécie sensível aos efeitos tóxicos de dioxinas.

Os Inuits do Quebec Ártico têm uma carga corporal relativamente alta de PCDD/Fs e PCBs devido à sua dieta, principalmente de peixes e mamíferos marinhos. (78) Foi conduzido um estudo para examinar se a exposição *in utero* ao PCDD/Fs e PCBs afetou o estado de saúde dos recém-nascidos inuit. Os resultados mostraram que os recém-nascidos do sexo masculino eram menores que aqueles do sexo feminino. A altura dos meninos correlacionou-se negativamente com os níveis de PCDD/Fs e PCBs encontrados na gordura do leite, e a altura das meninas correlacionou-se positivamente. (79) Uma vez que esta observação é compatível com os estudos em animais e com crianças nascidas de mães expostas no incidente de Yu-Cheng (80), ela sugere que os níveis de PCDD/Fs e PCBs atualmente encontrado nestas pessoas pode afetar os recém-nascidos por exposição *in utero*.

Em outro estudo, foi relatado que os neonatos Inuit de mais de um ano de idade apresentavam episódios cada vez mais freqüentes de otite média aguda (inflamação infectada do ouvido médio), o que se correlacionada estatisticamente com níveis de PCDD/FS e PCBs encontrados no leite materno. Os resultados sugeriram que o aumento de episódios de otite média foi possivelmente devido à deficiências no sistema imune causadas pela exposição à PCDD/FS e PCBs. As dioxinas influenciam o nível

hormonal da tireóide em animais, o que pode afetar a maturação do SNC e ter conseqüências no desenvolvimento psicomotor. Um estudo sobre bebês sadios alimentados ao seio foi conduzido na Holanda. Ele revelou que as dioxinas transferidas pela placenta e pelo leite materno causaram alterações nas concentrações do hormônio da tireóide e que isto ocorria, muito provavelmente, devido à interferência no sistema de regulação da tireóide.

### **1.7 – Evolução histórica do uso de resíduos perigosos nas indústrias de micronutrientes do Estado de São Paulo a partir da resolução CETESB**

De acordo com o Ministério Público do Estado de São Paulo, em 30 de Março de 1988, a Diretoria da CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, no uso das suas atribuições que lhe confere o artigo 6º do Regulamento da Lei Estadual 997 de 31 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto Estadual nº 8468 de 8 de Setembro de 1976, resolveu aprovar os procedimentos de controle e fiscalização sobre a utilização de Resíduos na formulação de micronutrientes, com base em estudo realizado pela sua área de apoio técnico.

O estudo que serviu de subsídio para essa resolução, tinha como objetivo, verificar a viabilidade ambiental de se utilizar, como matérias primas básicas na indústria de fabricação/formulação de macronutrientes, resíduos industriais perigosos, o pó coletado nos sistemas de controle de poluição do ar de fornos elétricos a arco de aciarias.

A priorização, na escolha do pó coletado nos sistemas de controle de poluição do ar de fornos elétricos a arco de aciarias, foi acordada junto com o sindicato de classe, a qual pertencem às indústrias de Micronutrientes, tendo em vista que este pó representava um papel significativo, da ordem de 90% em relação à massa total de substâncias/elementos químicos passíveis de serem aproveitados de materiais considerados como resíduos sólidos industriais perigosos.

A importância desse pó para as indústrias de micronutrientes estava associada ao fato do mesmo apresentar o elemento de interesse Zinco (Zn), essencial à agricultura.

Em Maio de 1999 foi instaurado um procedimento investigatório no Centro de Apoio Operacional do Meio Ambiente do Ministério Público do Estado de São Paulo, protocolado 25/99, com o objetivo de analisar a resolução da Diretoria da CETESB n.º 026/98 P de 30/03/98, que tratava da utilização dos resíduos de formulação de micronutrientes e seus impactos ambientais diretos e indiretos;

A análise crítica da referida resolução, por parte do Ministério Público, concluiu que os argumentos apresentados pela CETESB eram falhos, não se sustentavam tecnicamente, além do que poderiam abrir um precedente perigoso, na medida em que as demais fontes poluidoras, da água e do ar, poderiam adotar o mesmo princípio utilizado na formulação do Micronutrientes qual seja: a diluição, gerando polêmica, dificultando e até mesmo inviabilizando a política de controle ambiental, resultando em sérios prejuízos ao meio ambiente. Para chegar a essa conclusão, o parecer técnico elaborado pelo Centro de Apoio Operacional do Meio Ambiente do Ministério Público, levou em consideração os seguintes motivos:

- As informações nas quais o estudo se embasou não foram analisadas pelo Órgão Ambiental (CETESB), mas tão somente fornecidas pelo próprio interessado, quais sejam: as indústrias de fundição, geradoras dos resíduos perigosos e as indústrias de micronutrientes;
- Mencionava tão somente os metais pesados presentes no pó de aciaria, excluindo outros elementos perigosos que poderiam estar presentes, como benzo(a)pireno, dioxinas e demais orgânicos;
- Não mencionava a forma em que os metais pesados encontravam-se presentes na composição dos resíduos e dos próprios Micronutrientes, por exemplo: o zinco (Zn) estava na forma metálica, cátion, óxido ou sulfato de zinco (ZnO, ZnSO<sub>4</sub>). A diferença é fator fundamental, estando o zinco ou qualquer outro elemento, presente na composição dos micronutrientes na forma metálica, também não será absorvido pela planta, mesmo sendo considerado micronutriente, passando a fazer parte da taxa acumulada no solo;

- Os resíduos em questão foram considerados pela própria CETESB como resíduos classe 1 (perigoso) segundo norma ABNT – NBR 10004, por conter metais de alto peso molecular, como chumbo, cromo e cádmio, cujo destino na lavoura é considerado inadequado;
- A tabela de concentração de poluente (503.3 da EPA – Environmental Protection Agency), utilizada no estudo da CETESB, foi elaborada para resíduos de ETE (lodo doméstico) e não para resíduos industriais perigosos. Se Junta ao fato, que esta utilizou a tabela 2 que trata de disposição no solo, sendo excluída a tabela 1 que trata da concentração dos poluentes no produto e, portanto de maior interesse para todos, pois envolve vias de riscos;
- Não foram apresentadas as tabelas das vias de riscos da EPA referentes à utilização de resíduos;
- As considerações da CETESB eram conflitantes; admitiam que o solo seria sistemática e gradativamente poluído, porém em função da cronologia, aprovavam o início de um processo de poluição ambiental por elementos cumulativos com prejuízo às gerações futuras;
- Não levava em consideração a ocorrência de problemas operacionais e/ou mudanças no processamento e formulação das Unidades de Fundição e Aciaria, com conseqüente alteração da composição e concentração dos resíduos.
- A utilização do resíduo (pó de Aciaria) feria os dispositivos legais da poluição do solo, primordialmente o artigo 53 do Regulamento da Lei 997/76, onde explicita que: Resíduos de qualquer natureza, portadores de patogênicos, ou de alta toxicidade, bem como inflamáveis, explosivos, radioativos e outros prejudiciais a critério da CETESB, deverão sofrer, antes da sua disposição final no solo, tratamento e/ou condicionamento adequados, fixados em

projetos específicos que atendam os requisitos da proteção do meio ambiente.

- Tratamento ou condicionamento adequado não vinha sendo realizado pelas firmas de micronutrientes, que recebem o resíduo perigoso e apenas misturam a outros elementos, ou seja, promovem uma diluição e vendem ao agricultor.

Assim, diante de toda essa argumentação técnica do Ministério Público, a CETESB recuou e suspendeu sua resolução de diretoria e a partir daí diversas reuniões foram realizadas entre os técnicos da CETESB e Ministério Público, visando chegar a um critério justo e ambientalmente sustentável.

Nessas reuniões chegou-se a um consenso entre os técnicos quanto a não utilização de resíduos industriais perigosos (classe 1) na formulação de micronutrientes.

Todavia, por ser de conhecimento técnico que toda matéria prima natural apresenta uma concentração mínima de determinados elementos, denominada como valor basal e, que os próprios fertilizantes já apresentariam concentrações de determinados elementos químicos na sua composição, ficou estabelecido que o Ministério Público realizaria um estudo para demonstrar que as matérias primas das indústrias de fertilizantes, em especial a rocha fosfática não apresentavam teores de elementos como chumbo cádmio mercúrio etc, superiores àqueles encontrados nos resíduos das indústrias de Micronutrientes, bem como demonstrar que essas empresas vinham utilizando resíduos perigosos mesmo mediante a resolução de diretoria da CETESB ter sido suspensa.

Em 04 de maio de 2000 foi aberto um termo de conclusão por determinação do DD. Promotor de Justiça Dr. José Eduardo Lutti (fls 373 do Protocolado 25/99 do Centro de Apoio Operacional do Ministério Público) onde consta consignado que o início das coletas se dariam nas indústrias de Micronutrientes situadas no Município de Paulínia e Suzano.

Nas inspeções realizadas pelo Centro de Apoio Operacional do Ministério Público do Estado de São Paulo, nas instalações industriais das firmas Nutriplant e Produquímica constataram-se que estas empresas vêm utilizando resíduos industriais perigosos para formular seus produtos.

Foram ainda constatadas diversas não conformidades de origem ambiental e saúde ocupacional nas diversas unidades de formulação de micronutrientes, como por exemplo:

### **Nutriplant**

- A moega de carregamento e as correias transportadoras, responsáveis pela transferência de matérias primas para o granulador, estavam desprovidas de sistema de ventilação local exaustora e equipamento de controle de poluentes. Essa operação, desconforme com a boa prática de controle ambiental, resulta na emissão significativa de material particulado (resíduo perigoso) na atmosfera;
- Estocagem de resíduos perigosos estavam sendo realizados diretamente sobre o solo, sem qualquer tipo de piso impermeabilizante e sistema de contenção que impedissem o arraste de resíduos para fora do armazém. Esta prática resulta na contaminação do solo e arraste de poluentes através das águas pluviais;
- Embalagens de produtos químicos diversos encontravam-se estocadas de forma inadequada ao ar livre, vazando e atingindo com facilidade as galerias de águas pluviais;
- Os pisos das vias internas da indústria eram inadequados (paralelepípedo) permitindo a infiltração de produtos e resíduos no solo;
- A empresa encontrava-se desprovida de sistema de tratamento de efluentes líquidos. Todos os efluentes líquidos poluídos por metais pesados eram lançados diretamente nas galerias de águas pluviais;

- Operações de carregamento e descarregamento de produtos químicos, insumos básicos e matérias-primas, eram realizadas de forma inadequada, permitindo em caso de eventual vazamento, poluição do solo, água superficial e subterrânea;
- Não existia um sistema adequado de combate a incêndio;
- Notava-se emissão significativa de poluentes na atmosfera (vapores de ácido sulfúrico), proveniente da operação do granulador;
- Os equipamentos de controle de poluentes (filtro de tecido) não apresentavam um bom desempenho, devido a problemas de operação e manutenção, registrando vários entupimentos e vazamentos nos sistemas de ventilação local exaustora;
- A operação de ensaque encontrava-se desprovida de sistema de ventilação local exaustora e equipamento de controle de poluentes;
- Operários da firma submetidos à insalubridade, não dispunham de equipamentos de proteção individual adequados;
- A unidade de formulação de fertilizantes líquidos apresenta sistema de ventilação local exaustora subdimensionado, resultando na fuga de gases e vapores pelo topo do reator. Foi observado que essa unidade encontrava-se desprovida de equipamento de controle de poluentes;
- Os lavadores de gases apresentavam vazamentos, contaminando o solo com águas residuárias;
- O sistema de ventilação local exaustora do carregamento e alimentação do granulador eram ineficientes, causando emissão significativa de material particulado (metais pesados) na atmosfera;

- A vegetação no entorno da empresa encontrava-se degradada, acredita-se ao contato com o poluente liberado na água e no ar;
- A firma continuava formulando micronutrientes com resíduos industriais perigosos, muito embora não possuísse licença de instalação e funcionamento da CETESB para recebimento, manuseio e formulação a partir dessa matéria prima.
- As amostras coletadas revelavam concentrações elevadas de elementos tóxicos e de não interesse da agricultura, conforme resultados apresentados na tabela abaixo.

**TABELA 3- RESULTADO DAS ANÁLISES EFETUADA NA MATÉRIA PRIMA (RESÍDUOS INDUSTRIAIS PERIGOSOS) E PRODUTOS DA NUTRIPLANT (concentração expressa em ug/g).**

AMOSTRAS	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Mn	Hg	Mo	Ni	Ti	Zn	HCB
Matéria prima	17.0	1,69	7840	<15	54.3	112	454	0.16	<50	8.19	<190	919000	6.96
Micronutriente FTE	118	105	7050	79.5	9680	2290	25800	1.34	794	775	<190	2800	0.76

No dia 22/05/2000 os Assistentes Técnicos do Ministério Público realizaram inspeção às instalações industriais da firma Produquímica Indústria e Comércio LTDA, ocasião em que foram efetuadas coletas de amostras das matérias primas e produtos elaborados, sendo constatadas as seguintes não conformidades:

- Sistemas de ventilação local exaustora da correia transportadora, elevador de canecas e granulador, apresentavam deficiências. Essa operação, desconforme com a boa prática de controle ambiental, resultava na emissão significativa de material particulado (resíduo perigoso) na atmosfera;
- Estocagem de resíduos perigosos, embora realizada em armazéns cobertos e fechados lateralmente, não dispunham de sistema de contenção junto às



portas de acesso. Essa desconformidade resultava na poluição do ar, águas pluviais, solo e corpos d'água superficiais existentes fora da área da empresa;

- Embalagens de produtos químicos diversos encontravam-se estocados de forma inadequada ao ar livre, vazavam e atingiam com facilidade as galerias de águas pluviais;
- A empresa encontrava-se desprovida de sistema de tratamento de efluentes líquidos. Todos os efluentes líquidos poluídos por metais pesados eram lançados diretamente nas galerias de águas pluviais;
- Operações de carregamento e descarregamento de produtos químicos líquidos eram realizadas em instalações inadequadas. Verificou-se durante essas operações vazamentos para as galerias de águas pluviais;
- Havia uma ligação clandestina, situada na caixa de passagem de águas pluviais, que permitia a empresa burlar a fiscalização da CETESB, drenando efluentes líquidos contaminados das suas unidades industriais, para um terreno vizinho à indústria, sem submetê-los a tratamento;
- Diversas tubulações encontravam-se direcionadas para fora da área de propriedade da indústria, onde lançamentos e vazamentos de efluentes líquidos industriais formaram imensas lagoas;
- A firma encontrava-se desprovida de sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais;
- Operários eram submetidos à insalubridade. Ausência de equipamentos de proteção individual adequado;
- A vegetação no entorno da empresa encontra-se degradada, devido ao contato com o poluente liberado na água, solo e ar;
- A firma continuava formulando micronutrientes com resíduos industriais perigosos, muito embora não dispusesse de licença de instalação e

funcionamento da CETESB para recebimento, manuseio e formulação a partir dessa matéria prima. Essa prática clandestina se constituía em crime ambiental e risco direto e indireto ao meio ambiente, e a saúde da população, principalmente às comunidades vizinhas.

- Armazenamento de produtos químicos diversos ao ar livre, diretamente sobre o solo, sem qualquer tipo de vedação, impermeabilização;
- Disposição inadequada de resíduos sólidos (embalagens contaminadas e com sobras de produtos químicos diversos);
- Embora a empresa dispusesse de vias pavimentadas, verificou-se em quase toda sua extensão uma camada de resíduo perigoso que ressuspensava quando da passagem dos veículos, ou pela própria ação dos ventos. Essa poeira fugitiva atingia áreas fora dos limites de propriedade da empresa, além de se constituir em problemas de saúde ocupacional.

Os resultados das análises, constantes na tabela seguinte, demonstraram que a firma Produquímica também vinha utilizando resíduos industriais perigosos (pó de aciaria e fundição) na formulação de micronutrientes e, de forma totalmente descontrolada, apresentando altas concentrações de (Cr) Cromo, (Pb) chumbo e (Cd) cádmio, todos resíduos perigosos e não considerados de interesse da planta. Observou-se também, o descontrole nas concentrações dos elementos considerados de interesse da planta.

**TABELA 4 - RESULTADOS DAS ANÁLISES NA MATÉRIA-PRIMA (RESÍDUOS INDUSTRIAIS) E PRODUTOS DA FIRMA PRODUQUÍMICA (concentração expressa em ug/g).**

<i>AMOSTRAS</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Co</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Hg</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>Zn</i>	<i>HCB</i>
<i>Resíduo (Pó aciaria)</i>	28.1	247	15200	42.2	2470	1860	17200	2.31	<50	213	304	118000	
<i>Resíduos (Pó fundição)</i>	6.36	35.6	4420	34.0	40700	177	4850	2.33	99	593	301	69900	
<i>Micronutriente Mib New</i>	195	1210	2500	398	18000	97	71500	1.01	158	2160	235	19000	

Comparando com os resultados de análises das investigações efetuadas nos resíduos industriais e produtos de outras indústrias de micronutrientes, verificou-se similaridade, onde a concentração dos elementos seja ou não de interesse da planta, variam de acordo com os resíduos perigosos recebidos, que aleatoriamente entram no processo de formulação.

**TABELA 5 - RESULTADO DAS ANÁLISES EFETUADA NA MATÉRIA PRIMA (RESÍDUOS INDUSTRIAIS PERIGOSOS) E PRODUTOS DA NUTRIPLANTE (concentração expressa em ug/g).**

AMOSTRAS	As	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Mn	Hg	Mo	Ni	Ti	Zn
Resíduo (Pó aciaria)	28.1	247	15200	42.2	2470	1860	17200	2.31	<50	213	304	118000
Resíduos (Pó fundição)	6.36	35.6	4420	34.0	40700	177	4850	2.33	99	593	301	69900
Micronutriente Mib New	195	1210	2500	398	18000	97	71500	1.01	158	2160	235	19000

Obs: Amostras Coletadas pelo Centro de Apoio Operacional do Ministério Público e analisadas nos Laboratório de Química Orgânica e Inorgânica da CETESB/SP.

Na tabela seguinte são apresentados os resultados das análises efetuadas nas matérias primas, produtos elaborados e resíduos das indústrias de micronutrientes e fertilizantes.

**TABELA 6 - Elementos químicos encontrados nas matérias primas (resíduos industriais perigosos) utilizados pelas indústrias de micronutrientes e nos seus produtos finais (micronutrientes). Resultados expressos em ug/g.**

<i>FIRMA</i>	<i>AMOSTRA</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Co</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Hg</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Ti</i>	<i>Zn</i>
<i>Copebrás</i>	Rocha Fosfática	2.32	3.39	39.8	30.5	25.4	<30.0	355	<0.03	<50	9.32	<190	32.2
<i>Copebrás</i>	4-14-8 + yookn	1.69	3.57	33.0	23.2	124	110	571	0.17	<50	63	490	533
<i>Copebrás</i>	Gesso	0.26	2.92	30.7	<15	<2.0	<30	10.2	0.04	<50	6.57	190	4.38
<i>Solorrico</i>	Rocha Fosfática	2.34	2.78	38.9	33.3	17.6	<30	451	0.34	<50	8.33	<190	38.0
<i>Solorrico</i>	0-18-00 s/micro	0.87	3.45	23.3	19	11.2	<30	311	<0.03	<50	<6.0	358	33.6
<i>Ultrafertil</i>	Rocha fosfática Catalão	1.95	3.33	38.0	30.7	17.3	<30	322	0.39	<50	10.7	247	28.7
<i>Ultrafertil</i>	MAP	0.30	0.84	<10	<15	16.8	<30	656	0.40	<50	12.6	349	49.6
<i>Manah</i>	Rocha F. Tapira	4.32	3.86	39.8	<15	7.68	<30	257	0.03	<50	21.1	<190	11.1
<i>Manah</i>	Super Fosfato Simples	1.43	3.73	39.8	<15	16.2	<30	213	1.97	<50	18.5	<190	80.2
<i>Manah</i>	MFM-18	27.6	63.6	201	<15	1400	<30	598	0.13	<50	27.4	334	7430
<i>Serrana</i>	Rocha F. Araxá	3.81	5.19	96.0	20.8	24.5	32.7	769	<0.03	<50	63.6	196	253
<i>Serrana</i>	4-14-8 + B	3.86	4.99	65.1	<15	29.1	<30	406	0.13	<50	40.9	<190	1660
<i>IFC</i>	NPK + micro	3.73	5.96	79.2	<15	81.1	<30	597	0.44	<50	23.1	<190	520
<i>IFC</i>	Micronutriente	15.9	172	740	16.5	2040	885	8240	1.83	50	113	<190	109000
				0									
<i>Nutriplant</i>	Resíduo Industrial	17.0	1.69	784	<15	54.3	112	454	0.16	<50	8.19	<190	919000
<i>Nutriplant</i>	Micronutrientes FTE	118	105	705	79.5	9680	2290	25800	1.34	794	775	<190	2800
				0									
<i>Produquímica</i>	Pó de Aciaria	28.1	247	152	42.2	2470	1860	17200	2.31	<50	213	304	118000
				00									
<i>Produquímica</i>	Pó de fundição	6.36	35.6	442	34	4070	177	4850	2.33	99	593	301	69900
				0		0							
<i>Produquímica</i>	Micro. MIB NEW	195	121	250	398	1800	97	71500	1.01	158	2160	235	19000
			0	0		0							

### Observações:

1 - As análises Orgânicas de resíduos industriais, utilizados na produção de micronutrientes, apresentaram uma concentração de 6,96 ug/Kg de Hexaclorobenzeno no produto denominado FTE produzido pela firma Nutriplant. Esse poluente organoclorado encontrado na matéria prima e nos micronutrientes supõe a presença de dioxinas e furanos.

2- As concentrações de chumbo e cádmio, encontrados nos Micronutrientes e produtos finais das indústrias de fertilizantes, são superiores aos elementos de interesse das plantas.

3- Não existe regularidade nas concentrações das matérias primas (resíduos industriais perigosos) Observa-se na tabela acima que até mesmo um dos principais elementos de interesse das plantas (Manganês) varia aleatoriamente e de forma significativa, ficando claro o motivo da restrição ao uso de resíduos perigosos.

4- Os poluentes perigosos, primordialmente o chumbo e o cádmio, em algumas amostras de fertilizantes se revelam superiores a determinados elementos essenciais para a planta, como manganês cobre e zinco.

5- O titânio, presente em amostras de gesso e superfosfato, tem como origem à rocha fosfática, matéria prima utilizada na fabricação de fertilizantes fosfatados e na produção do ácido fosfórico. Observa-se, entretanto, que as amostras de resíduos industriais também apresentaram valores de titânio em concentrações elevadas.

6- Em média a rocha fosfática apresenta concentração de 50.5  $\mu\text{g/g}$  de chumbo, muito inferior às concentrações encontradas nas matérias primas (resíduos industriais), utilizadas pelas indústrias de micronutrientes, e nos micronutrientes, que chegam a atingir respectivamente valores de 15200  $\mu\text{g/g}$  e 7400  $\mu\text{g/g}$  de chumbo (Pb).

7- Concentrações de elementos químicos nos micronutrientes, com valores superiores àqueles encontrados nas matérias primas, revelam que não existe uma regularidade na linha de produção e demonstram o descontrole de qualidade. Observando a tabela anterior, verificam-se alguns casos envolvendo arsênio, cádmio e chumbo.

8- As concentrações dos elementos de interesse da planta, principalmente Zinco e Manganês, também são elevadas e variam muito quando comparadas com os diversos micronutrientes, revelando que não existe padronização e falta controle de qualidade.

Há necessidade de se verificar a forma em que esses elementos químicos se encontram nos micronutrientes.

9- O quadro de análise nos permite concluir que os contaminantes (arsênio, chumbo, cádmio, cromo e mercúrio) não provêm da matéria prima da indústria de fertilizantes, sendo inseridos nos fertilizantes via micronutrientes formulados com resíduos perigosos.

### **1.8 – Constatções realizadas pelo IBAMA e Ministério da Saúde.**

Inspeção realizada no dia 28/jan/04 pela consultoria técnica do Ministério da Saúde e Diretoria Regional do IBAMA em Santos revelou que a indústria Produquímica situada na cidade de Suzano continua comprando resíduos industriais perigosos das industriais nacionais e até importando de outros países (México, Espanha, Holanda e Estados Unidos).

Esses resíduos perigosos vêm sendo utilizados sistematicamente pela Produquímica e demais indústrias de micronutrientes.

Embora tenha sido formado um grupo de estudo (CETESB/Ministério Público) para elaboração de critérios para a formulação de micronutrientes e de ter sido suspensa a resolução de Diretoria da CETESB que aprovou o uso de resíduos perigosos nessas indústrias, a fiscalização da CETESB tem sido conivente, autorizando verbalmente o uso de resíduos industriais perigosos, antes mesmo de o critério ter sido aprovado.

Os dados levantados pelo IBAMA confirmam que a firma Produquímica comprou a firma Engeclor, situada no município de Cubatão S.P., utilizando-a como importadora de resíduos perigosos. Esses resíduos são repassados de imediato a Produquímica, com notas fiscais constando como sendo "minério concentrado de Zinco", conforme observado na tabela seguinte:

**TABELA 7 – IMPORTAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS PERIGOSOS (IBAMA, 2004)**

<b>ORIGEM</b>	<b>RESÍDUOS/OBS</b>	<b>IMPORTADOR</b>	<b>DESTINO FINAL</b>
Lion Metal – México	Zinco – 199.180 kg	Engeclor Indústria e Comércio Ltda. Nota Fiscal n.º 000211 14/03/03 R\$ 165000,00	Produquímica 21/03/03
Eurocontal – Espanha Rua Luiz Campanys, 1”, 3”	Mistura de Zinco e Cobre	Engeclor Indústria e Comércio Ltda. Nota Fiscal n.º 000240 14/07/03 R\$ 98000,00	Produquímica 21/07/03
Eurocontal – Espanha Rua Luiz Campanys, 1”, 3”	Mistura de Zinco, cobre, chumbo, cádmio, Ferro e Manganês	Engeclor Indústria e Comércio Ltda. Nota Fiscal n.º 000241 14/07/03 R\$ 234000,00	Produquímica 21/07/03
Metal Magnus International B.V. Cruquiosweg, 152-154 Holanda Amsterdan	Concentrado de zinco em forma de grânulo	Engeclor Indústria e Comércio Ltda. Nota Fiscal n.º 000155 27/05/03 R\$ 57546,47	Produquímica
Hoganas Brasil Ltda Av. Ricieri José Marcato, 110 Vila Suíça – Mogi das Cruzes – S.P. Tel (11)47937741	Pó de filtro manga de forno elétrico a arco “Resíduo metálico Perigoso/NBR10004 A99”.	Produquímica Nota Fiscal 032943 14/07/2003 R\$ 88,40	Produquímica
Lion Metals Incorporated 301, Bridge Plaza North, Fort Lee – United States	Desperdício de Zinco	Engeclor Nota fiscal 006514 22/08/01 R\$ 14114,37	Produquímica

## 2 – CONCLUSÃO

Antes da utilização de resíduos perigosos os micronutrientes eram formulados a partir de minérios existentes na natureza e considerado essenciais para a agricultura. A partir do final da década de 1970 as firmas de produção de micronutrientes, visando diminuir os custos de aquisição de matérias-primas, passaram a utilizar resíduos industriais perigosos na busca de elementos considerados essenciais às plantas, primordialmente zinco e manganês.

Ocorre que, esses resíduos industriais perigosos também apresentam outros elementos químicos inorgânicos e orgânicos que não estão envolvidos diretamente no metabolismo das plantas, como arsênio, mercúrio, chumbo, cádmio, cromo, organoclorados / dioxinas e furanos, que acabam se acumulando na planta, no solo e sedimentos dos recursos hídricos, tornando-se um perigo latente ao meio ambiente e à saúde pública.

Na busca dessas matérias-primas de baixo custo, as indústrias de formulação de micronutrientes também passaram a importar resíduos industriais perigosos, operação ilegal, se contrapondo à Convenção da Basiléia, na qual o Brasil é signatário, burlando inclusive a fiscalização da receita federal, razão pela qual em algumas ocasiões tiveram suas cargas confiscadas no porto de Santos.

Os estudos realizados pelo Centro de Apoio Operacional do Ministério Público do Estado de São Paulo revelaram que:

- a) As matérias primas utilizadas na fabricação de fertilizantes e os fertilizantes utilizados sem adição de micronutrientes, não apresentam teores de metais pesados, primordialmente chumbo, cádmio, mercúrio em concentrações superiores àquelas encontradas nos resíduos perigosos utilizados na formulação de micronutrientes e nos produtos elaborados pelas indústrias de Micronutrientes (Produquímica e Nutriplant). Os teores de metais pesados encontrados nessas matérias primas são considerados basais.
- b) Os micronutrientes formulados a partir de resíduos industriais perigosos apresentam altas concentrações de metais pesados e presença de poluentes organoclorados, não considerados como elementos essenciais às plantas.



- c) Os fertilizantes contendo micronutrientes apresentam altas concentrações de metais pesados, entre os quais chumbo e cádmio, comprovando que esses elementos perigosos (metais pesados) são introduzidos nos fertilizantes a partir dos micronutrientes formulados com resíduos perigosos.
- d) Apesar da Resolução de Diretoria da CETESB n.º 026/98 P de 30/03/98, que tratava da utilização dos resíduos perigosos (pó de aciaria e fundição) na formulação de micronutrientes e seus impactos ambientais diretos e indiretos no meio ambiente ter sido suspensa, as indústrias de micronutrientes continuam utilizando resíduos industriais perigosos como matéria prima para formulação de seus produtos, inclusive pó de aciaria e fundição, com a anuência da fiscalização da própria CETESB.
- e) Além de utilizar resíduos industriais perigosos (pó de aciaria e fundição) na formulação de micronutrientes, as empresas Nutriplant e Produquímica, operam em instalações ambientalmente inadequadas, apresentando diversas não conformidades, resultando na poluição do ar atmosférico, do solo e das águas superficiais e subterrâneas.
- f) Não existe qualquer tipo de informação nas embalagens dos micronutrientes, bem como nas dos macronutrientes (fertilizantes), indicando a composição físico-química do produto. Tal fato exige a interferência da Promotoria de Defesa do Consumidor;
- g) Os metais pesados presentes nos resíduos e materiais utilizados pelas empresas do ramo de micronutrientes/fertilizantes, particularmente, o Chumbo, o Cádmio, o Arsênio, o Cromo e o Mercúrio são elementos químicos não enquadrados como nutrientes vegetais, potencialmente tóxicos para os componentes bióticos de ecossistemas e para a saúde humana, e apresentando características acumulativas nos organismos vivos podem ocasionar alterações metabólicas lesivas e até letais;

- h) Os efeitos tóxicos dos metais pesados como Chumbo, Cádmio depende da dose em que forem absorvidos, inalados ou ingeridos pelos organismos vivos;
- i) Os níveis de tolerância e níveis críticos de toxicidade para as culturas expostas à presença de metais pesados, bem como a capacidade de absorção e bioacumulação de cada espécie são dependentes de inúmeras variáveis, tais como tipo de cultura, propriedades inerentes do solo (por exemplo, pH, % de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica) e condições climáticas. Estes aspectos não foram estudados suficientemente em ecossistemas brasileiros para avaliar corretamente os impactos ambientais associados à aplicação no solo de micronutrientes/ fertilizantes com metais pesados não considerados nutrientes vegetais (Pb, Cd, Cr, As, Hg), prática esta, portanto inaceitável;
- j) A literatura nacional não é conclusiva sobre o acúmulo e à dinâmica de metais pesados no sistema solo/planta, mesmo quando os mesmos são adicionados em pequenas quantidades, e a mesma literatura ainda é muito incipiente quanto ao comportamento destes processos ao nível das complexas interações que se estabelecem nos ecossistemas aquáticos e terrestres brasileiros. É preciso que sejam feitos estudos para avaliar os riscos de aspectos como contaminação do solo, da água, efeitos nas cadeias alimentares, à saúde humana e animal;
- k) As empresas do ramo de micronutrientes/fertilizantes não retiram os metais pesados não nutrientes como Chumbo, Cádmio, Arsênio, Cromo e Mercúrio das matérias primas (resíduos industriais e outros materiais) e este permanecem nos produto finais comercializados, e tal prática está fora de controle, representando danos potenciais aos ecossistemas que ainda sequer foram bem avaliados cientificamente. Qualquer possibilidade de utilização de resíduos e outros materiais, como matéria prima para a formulação de micronutrientes/fertilizantes deveria ser condicionada a retirada de elementos e compostos perigosos, tóxicos e nocivos, não considerados nutrientes para os vegetais.

- l) Por outro lado, ainda que as empresas afirmem que os teores destes metais nos micronutrientes/fertilizantes não prejudicarão o meio ambiente, e ainda que adotem ou adotarão internamente algum critério de redução e controle dos teores de metais pesados potencialmente tóxicos, não considerados nutrientes vegetais em seus produtos finais, a falta de controle, de mecanismos legais apropriados e de fiscalização permanente dos órgãos competentes (notadamente do Ministério da Agricultura), não assegurará que os produtos micronutrientes/fertilizantes finais que serão comercializados e incorporados aos solos, nas mais variadas situações ambientais do país, tenham teores de elementos contaminantes suficientemente baixos ou inexistentes, **para comprovadamente**, com bases científicas, não provocar ou não potencializar danos ambientais ou à saúde pública a curto, a médio e em longo prazo;
- m) A normatização proposta pela CETESB foi nitidamente insuficiente no sentido de considerar e equacionar os aspectos citados acima, e é inaceitável na forma como foi proposta, notadamente por propor, na prática, uma oficialização de um quadro de potencializador de danos graves ao meio ambiente e à saúde pública, que está em progressão e fora de controle. Além da anulação ou desconstituição da normatização proposta pela CETESB, e da manutenção de tal medida, é recomendável criar uma dinâmica de trabalho em torno do tema, no sentido de subsidiar a definição de diretrizes de ação;
- n) Entre os aspectos relevantes a promover neste sentido é a necessidade de diagnosticar a situação atual dos solos agricultáveis e nas águas (isto seria relevante não só no Estado de São Paulo, mas para o País), quanto aos atuais níveis de metais pesados que estes apresentam, considerando especialmente os teores de Chumbo, Cádmio, Arsênio, Cromo e Mercúrio, e ainda avaliar a presença e concentração de outros elementos e compostos potencialmente perigosos; produto do incremento histórico de micronutrientes/fertilizantes contendo tais substâncias.

- o) No estabelecimento de diretrizes de ação será relevante consultar e envolver várias instituições. No entanto, o contato com órgãos envolvidos para definição de medidas a serem tomadas deveria contar antes com uma avaliação estratégica de quais informações, dados, quesitos ou documentos seriam solicitadas junto a cada um deles, a partir de uma análise de seu papel: no processo de discussão, inclusive através de reuniões técnicas que envolvam parte ou o conjunto de participantes; na eliminação, modificação ou formulação de normas e na definição e implantação de procedimentos a curto, a médio e em longo prazo. Entre as instituições cujo envolvimento seria relevante estão incluídos: Ministério da Saúde, a CETESB/SMA, o Ministério da Agricultura, o IBAMA (inclusive representantes do DIRCOF e do secretariado da Convenção da Basiléia), Ministério da Fazenda (Receita Federal/Alfândega – importações), o CONTAG (Confederação Nacional dos Trabalhadores da Agricultura), o Ministério do Trabalho (DRTs), Sindicato dos Trabalhadores das Indústrias Químicas, Secretaria de Estado da Saúde (Vigilância Sanitária), Instituições de Pesquisa, Universidades Públicas, entidades não governamentais e representantes das empresas envolvidas;

ENG. ° ELIO LOPES DOS SANTOS

Consultor Ambiental

#### 4 – BIBLIOGRAFIA

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Legislação Estadual (Lei 997/76 e Decreto 8468/76) - Controle de Poluição Ambiental Estado de São Paulo** - Série Documentos 2000.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - **Resíduos sólidos industriais**, São Paulo, 1993.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - **Resíduos sólidos industriais**, Série ATAS - São Paulo, 1985.

DARRYL LUSCOMBE - **Dioxinas e furanos: efeitos sobre a saúde humana** – Greenpeace, 1999.

FERREIRA, M. E. e CRUZ, M.C.P., - **Micronutrientes na Agricultura** - Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato e CNPq – Piracicaba S.P. 1991.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente – **Processo referente à importação de resíduos perigosos** - Santos, S.Paulo, 2003.

MALAVOLT, E. – **Manual de Química Agrícola Adubos e Adubação** – Editora Agronômica Ceres Ltda. – São Paulo 1981.

MALAVOLTA, E. – **Fertilizantes e seu impacto Ambiental, Metais pesados, Mitos, Mistificação e Fatos** – São Paulo, 1994.

OMS - Organización Mundial de la Salud. **Limites de exposición profesional a los metales pesados que se recomiendan por razones de salud. *Série de Informes Técnicos 647***, Ginebra , 1980.

SÍCOLI, JCM Org - **Legislação Ambiental Estadual e Federal /Medidas Provisórias/ Decretos Leis Federais/ Resoluções do CONAMA/ Sumários e Normas Ambientais Federais/ Portaria IBAMA/ Constituição no Estado de São Paulo/ Resoluções da Secretaria do Meio Ambiente S.P - Publicação do Ministério Público do Estado de São Paulo** - Centro de Apoio Operacional do Meio Ambiente – Imprensa Oficial – São Paulo 2000;

United Nations Environment Programme, Internatinal Labour Organization & World Health Organization. **Inorganic Lead. *Environment Health Criteria 165.*** International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva, 1995.

United Nations Environment Programme, Internatinal Labour Organization & World Health Organization. Lead - Environmental Aspects. ***Environment Health Criteria 85.*** International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, Geneva, 1989.