

Orientações sobre melhores técnicas disponíveis e melhores práticas ambientais para a reciclagem e descarte de resíduos contendo éteres difenílicos polibromados (PBDEs) listados sob a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes

Atualizado
Janeiro 2017

Aviso

As designações empregadas e apresentações contidas nesta publicação são opções possíveis, baseadas na opinião de experts, com o propósito de dar assistência aos países em suas atitudes para redução ou eliminação de emissões de difenilo polibromado (PBDEs) listado sob a Convenção de Estocolmo. A UNEP e outras organizações contribuintes não se responsabilizam pelo uso indevido das informações contidas nessa publicação.

Índice

1. Introdução.....	9
1.1. Propósito	9
1.2. Estrutura do documento de orientação	Erro! Indicador n
1.3. Alternativas ao POP-PBDEs	10
1.4. Resumo de considerações BAT/BEP para processos de tratamento	13
1.5. Relação com a Convenção da Basileia	Erro! Indicador n
1.6. Relação com outras preocupações ambientais	17
2. Informações gerais sobre POP-PBDEs.....	Erro! Indicador não definido.
2.1. POP-PBDEs listado na Convenção	Erro! Indicador n
2.2. Produção de misturas de PBDE para comercialização	20
2.3. Usos prévios de POP-PBDEs	20
2.3.1. Usos prévios de c-PentaBDE	20
2.3.2. Usos prévios de c-OctaBDE	21
2.4. Riscos associados ao POP-PBDEs	19
2.5. POP-PBDEs em fluxos de resíduos	22
2.5.1. C-PentaBDE em reutilizações, reciclagem e fluxos de resíduos	Erro! Indicador n
2.5.2. C-OctaBDE em reutilizações, reciclagem e fluxos de resíduos	26
2.6. Separação de materiais contendo POP-PBDEs	28
3. Princípios gerais e considerações transversais para a reciclagem e o descarte de resíduos contendo POP-PBDEs.....	25
3.1. Considerações BAT/BEP gerais	25
3.1.1. Sistemas de Gerenciamento Ambiental (EMS)	25
3.2. Gerenciamento de resíduos	26
3.2.1. Considerações gerais	26
3.2.2. Instalações e processos de gerenciamento de materiais/resíduos	27
3.2.3. Responsabilidade dos produtores	36
3.3. Gerenciamento de vida útil	32
3.3.1. Histórico	32
3.3.2. Considerações sobre vida útil para a fração de polímero de veículos	32
3.3.3. Considerações sobre vida útil para a reciclagem de plásticos WEEE e WEEE	33
3.3.4. Considerações sobre vida útil para o gerenciamento de espuma PUR	33
3.3.5. Considerações sobre vida útil para a recuperação de bromo	33
3.4. Monitoramento de POP-PBDEs/bromo em polímeros	34
4. BAT/BEP específicas: plástico contendo POP-PBDE/BFR em EEE/WEEE.....	35
4.1. Reutilização de EEE	39
4.2. Considerações materiais na reciclagem de plásticos contendo POP-PBDEs	Erro! Indicador n

4.2.1.	Tipos e composição de plásticos contendo POP-PBDE	36
4.3.	Tecnologias para a separação de plásticos contendo POP-PBDE	38
4.3.1.	Histórico sobre a separação de plásticos contendo POP-PBDE	38
4.3.2.	Abordagens para desmontagem manual	39
4.3.3.	Técnicas individuais de triagem para a separação da maior parte dos materiais e plásticos triturados possivelmente contendo POP-PBDE	41
4.3.4.	Combinações de tecnologias para a produção de produtos comercializáveis	Erro! Indicador n
4.3.5.	Comparação de tecnologias para a separação de fluxos de polímeros	Erro! Indicador n
4.3.6.	Instalações de escala total para a separação de plásticos contendo WEE e POP-PBDE	Erro! Indicador n
4.3.7.	Recuperação de energia e gerenciamento de resíduos de plástico POP-PBDE separado	48
4.4.	BAT/BEP para tecnologias de processamento de plásticos contendo PBDE	48
4.4.1.	Histórico e riscos de exposição	48
4.4.2.	Tecnologias de processamento e controle de exposição e emissões	Erro! Indicador n
4.4.3.	Controle de produtos produzidos a partir de plástico contendo PBDE	51
4.4.4.	Rotulação de frações de plásticos e artigos contendo POP-PBDE	52
5.	BAT/BEP específicas: Materiais POP-PBDE/BFR no setor de transporte.....	53
5.1.	Reutilização de veículos contendo POP-PBDEs	54
5.2.	Tratamento e reciclagem de veículos no fim da vida útil	54
5.2.1.	Desmontagem e despoluição do veículo	55
5.2.2.	Usinas de trituração	Erro! Indicador n
5.2.3.	Reciclagem através de despoluição otimizada e técnicas pós-trituração	Erro! Indicador n
5.3.	Recuperação de energia e descarte de ASR e outros resíduos ELV	58
5.3.1.	Recuperação de energia	58
5.3.2.	Descarte de ASR	59
5.4.	Considerações para países em desenvolvimento	59
6.	BAT/BEP específico: espuma PUR contendo POP-PBDEs	60
6.1.	Reuso de mobília e colchões possivelmente impactados por POP-PBDEs	60
6.2.	Reciclagem/recuperação de espuma PUR	61
6.2.1.	RebondReligação: Reciclagem de espuma PUR com eliminação de c-PentaBDE	Erro! Indicador n
6.2.2.	Recuperação de materiais de colchões	70
6.2.3.	Retífica	Erro! Indicador n
6.2.4.	Recuperação química (glicólise)	71
6.3.	Rotulagem de artigos produzidos a partir de espumas PUR recicladas	Erro! Indicador n
6.4.	Outros materiais possivelmente impactados por POP-PBDEs	Erro! Indicador n
7.	Recuperação energética/material de materiais contendo POP-PBDEs	Erro! Indicador não definido.
7.1.	Observações gerais sobre tratamento térmico de materiais contendo POP-PBDE	
.....		64

7.1.1.	Valor calorífico e conteúdo halogênico de materiais contendo POP-PBDE	64
7.1.2.	Monitoramento de emissões de PBDD/PBDF e PXDD/PXDF	Erro! Indicador n
7.1.3.	Considerações sobre corrosão causada por Bromo/HBr	Erro! Indicador n
7.1.4.	Considerações para a remoção de HBr e bromo em tratamentos de efluente gasoso	Erro! Indicador n
7.2.	Recuperação de energia de materiais contendo POP-PBDE em incineradores	Erro! Indicador n
7.2.1.	Co-incineração de plásticos de WEEE	66
7.2.2.	Co-incineração de ASR em incineradores de resíduo sólido municipal	67
7.2.3.	Recuperação de metais	67
7.2.4.	Considerações para países em desenvolvimento	Erro! Indicador n
7.3.	Recuperação em fornos de cimento	Erro! Indicador n
7.3.1.	Considerações gerais - uso	Erro! Indicador n
7.3.2.	Considerações de monitoramento	70
7.3.3.	Estudo de caso	70
7.3.4.	Considerações para países em desenvolvimento	70
7.4.	Recuperação em indústrias do metal	71
7.4.1.	Fundições de cobre e refinarias-fundições integradas	71
7.4.2.	Recuperação de materiais e recuperação de energia em forno de arco elétrico	Erro! Indicador n
7.4.3.	Reciclagem de matéria prima dos polímeros POP-PBDE na indústria de produtos siderúrgicos primários	83
7.4.4.	Materiais contendo POP-PBDE na indústria secundária de alumínio	Erro! Indicador n
7.4.5.	Fundição de antimônio na reciclagem de plásticos WEEE	Erro! Indicador n
7.4.6.	Considerações para países em desenvolvimento	84
8.	Descarte de resíduos contendo POP-PBDE em aterros	Erro! Indicador não definido.
8.1.	Desvantagens do aterramento de resíduos contendo POP-PBDE	Erro! Indicador n
8.2.	Aterros sanitários para o descarte de resíduos contendo POP-PBDE	Erro! Indicador n
8.3.	Considerações sobre manutenção a longo prazo para aterros sanitários	Erro! Indicador n
Referências		80
Anexo 1: Considerações BAT/BEP gerais para setores específicos		101
Anexo 2: Descarte de resíduos contendo POP-PBDE em aterros		103
Anexo 3: Tecnologias emergentes		108

Lista de Figuras

Figura 1-1: Estrutura da orientação e fluxo em massa para a produção e aplicação relevantes de c-PentaBDE e c-OctaBDE e a reutilização, reciclagem e descarte de resíduos contendo essas substâncias	10
Figura 2-1: Estrutura de éteres de difenilo polibromado (PBDEs)	19
Figura 2-2: Diagrama esquematizado da vida útil do c-PentaBDE.....	25
Figura 2-3: Diagrama esquematizado da vida útil do c-OctaBDE e potencial de emissões	27
Figura 3-1: Hierarquia do gerenciamento de resíduos.....	31
Tabela 3-2: Principais áreas de uso de c-PentaBDE e c-OctaBDE e alguns retardadores de chama alternativos	12
Figura 4-1: Composição de mistura rica de polímero após a recuperação de metais de trituração de e-Resíduos	41
Figura 4-2: Tipos de polímero identificados em pequenas amostras de polímero WEE (% w/w).	41
Figura 4-3: Separação por etapas de polímeros de equipamentos elétricos e eletrônicos e sua transformação em plástico valioso para a reciclagem.	44
Figura 5-1: Esquemática do processamento de um veículo no fim da vida útil	58
Figura 5-2: Visão geral do processo de fragmentação.....	62
Figura 5-3: Composição dos resíduos triturados.....	64

Lista de Tabelas

Tabela 2-1: Distribuição homóloga de PBDE típica de produtos PBDE comercializáveis	19
Tabela 2-2: Produção total estimada de misturas PBDE comercializáveis, 1970-2005	20
Tabela 3-1: Emissões e impactos comparados das técnicas de reciclagem e recuperação	14
Tabela 4-1: Combinações de técnicas de separação, materiais utilizados, produtos, status de desenvolvimento e observações sobre a economia relacionada.....	51
Tabela 4-2: Instalações de tratamento de WEEE e plástico WEEE de escala total e seu potencial para a separação de plásticos contendo POP-PBDE.	52
Tabela 5-1: Partes de ELVs que podem ser recicladas.....	61
Tabela 5-2: Panorama de tecnologias pós-trituração.....	65
Tabela 7-1: Potencial de redox dos halogênios e ponto de fervura/fusão de halogênios de potássio e sódio	74
Tabela 7-2: Capacidades de Fundidores Europeus.....	82

Abreviações e acrônimos

ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene [Acrilonitrilo-butadieno-estireno]
ASR	Automotive shredder residue [Resíduo Automotivo Triturado]
BAT	Best available techniques [Melhores Práticas Disponíveis]
BDP	Bisphenol A-bis (diphenylphosphate) [Bisfenol A-bis (difenil fosfato)]
BEP	Best environmental practices [Melhores Práticas Ambientais]
BFR	Brominated flame retardant [Retardador de Chamas Bromado]
BSEF	Bromine Science and Environmental Forum [Fórum Científico e Ambiental do Bromo]
c-DecaBDE	Decabromodiphenyl ether [Éter difenílico]
c-OctaBDE	Commercial octabromodiphenyl ether [Éter comercial octabromodifenil]
c-PentaBDE	Commercial pentabromodiphenyl ether [Éter comercial pentabromodifenil]
CFC	Chlorofluorocarbon [Clorofluorcarbono]
CKD	Cement kiln dust [Poeira de forno de cimento]
COP	Conference of the Parties [Conferência das Partes]
CRT	Cathode ray tube [Tubo de raio catódico]
DOPO	Dihydrooxaphosphaphenanthrene
EAf	Electric arc furnace [Forno elétrico de arco]
EEE	Electrical and electronic equipment [Equipamento elétrico e eletrônico]
ELV	End-of-life vehicle [Veículo no fim da vida útil]
EMS	Environmental management system [Sistema de gerenciamento ambiental]
ESM	Environmentally sound management [Gerenciamento ambiental ambientalmente seguro]
FPF	Flexible polyurethane foam [Espuma flexível de poliuretano]
FR	Flame retardant [Retardador de chamas]
GHG	Greenhouse gas [Gases de efeito estufa]
HBB	Hexabromobiphenyl [Hexabromobifenil]
HBCD	Hexabromocyclododecane [Hexabromociclododecano]
HFC	Hydrofluorocarbon [Hidrofluorcarbono]
HIPS	High impact polystyrene [Poliestireno de alto impacto]
ISWA	International Solid Waste Association [Associação Internacional de Resíduos Sólidos]
MSW	Municipal solid waste [Resíduos Sólidos Municipais]
NIR	Near-infrared [Infravermelho próximo]
ODS	Ozone depleting substances [Substâncias empobrecedoras do ozônio]
PBB	Polybrominated biphenyl [Bifenilo polibromado]
PBDE	Polybrominated diphenyl ether [Éter difenil polibromado]
PBDD/PBDF	Polybrominated dibenzo-p-dioxins and polybrominated dibenzofurans [Dioxinas dibenzo-p polibromadas e e dibenzofuranos polibromados]
PBT	Polybutylene terephthalate [Polibutileno tereftalato]
PC	Polycarbonate [Policarbonato]
PCB	Polychlorinated biphenyl [Bifenilo policlorado]
PCDD/PCDF	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans [Dioxinas dbenzo-p policloradas e e dibenzofuranos policlorados]
PET	Polyethylene terephthalate [Tereftalato polietileno]
PFR	Phosphorous based flame retardant [Retardador de chamas a base de fósforo]
POPs	Persistent organic pollutants [Poluentes orgânicos persistentes]
POPRC	Persistent Organic Pollutants Review Committee [Comitê Revisor de Poluentes Orgânicos Persistentes]
PP	Polypropylene [Polipropileno]
PPE	Polyphenyl ether [Éter Polifenileno]
PPO	Polyphenylenoxide [Óxido de Polifenileno]
PS	Polystyrene [Poliestireno]
PUR	Polyurethane [Poliuretano]

PVC	Polyvinylchloride [Cloro de Polivinilo]
PWB	Printed wiring board [Placa de circuito impresso]
PXDD/PXDF	Polybrominated polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans [Dioxinas dibenzo-p e dibenzofuranos polibromados e policlorados]
RDP	Resorcinol-bis(diphenylphosphate) [Resorcinol-bis [fosfato de difenil]
RoHS	Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment [Restrição de uso de certas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos]
S/F	Sink and float [Afundar e flutuar]
SVOC	Semi-volatile organic compound [Composto orgânico semi-volátil]
VOC	Volatile organic compound [Composto orgânico volátil]
WEEE	Waste electrical and electronic equipment [Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos]
WtE	Waste to energy [Resíduo para Energia]
XRF	X-ray fluorescence [Fluorescência de Raio X]
XRT	X-ray transmission [Transmissão por Raio X]

1. Introdução

1.1. Propósito

Em Maio de 2009, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) foi alterada pela Conferência das Partes (COP) da Convenção para incluir vários éteres difenílicos polibromados (PBDEs) ao seu Anexo A:

- Éter hexabromodifenil e éter heptabromodifenil¹
- Éter tetrabromodifenil e éter pentabromodifenil²

Para o propósito deste documento, esses químicos são conjuntamente referenciados como POP-PBDEs. O éter hexabromodifenil e o éter heptabromodifenil estão contidos no éter comercial pentabromodifenil (c-PentaBDE), e os éteres tetrabromodifenil e pentabromodifenil estão contidos no éter comercial octabromodifenil (c-OctaBDE).

O principal objetivo desse documento é fornecer orientação sobre melhores práticas disponíveis (BAT) e melhores práticas ambientais (BEP) para a reciclagem e descarte final de resíduos contendo POP-PBDEs de forma ambientalmente segura, seguindo as recomendações da COP sobre a eliminação de POP-PBDEs do fluxo de resíduos. BAT significa o estágio mais efetivo e avançado no desenvolvimento de atividades e seus métodos de operação que indicam a adequação prática de técnicas particulares. BEP descreve a aplicação da combinação mais apropriada entre medidas e estratégias de controle ambiental. Esse documento também busca dar assistência às Partes na revisão e atualização de seus NIPs com informações sobre como cumprir as obrigações da Convenção sobre fluxos relevantes de material conforme é mostrado na figura 1-1. O documento fornece orientações sobre o desenvolvimento de planos de ação para o gerenciamento ambientalmente seguro (ESM) de artigos e materiais contendo POP-PBDE com base nos resultados dos inventários sobre POP-PBDE. Esse documento será particularmente útil com relação aos pontos focais da Convenção de Estocolmo, para o projeto de implementação de unidades de coordenação, para o projeto NIP de revisão e atualização e para as equipes responsáveis por conduzir inventários de POP-PBDEs e desenvolver planos de ação para o gerenciamento de POP-PBDEs.

Além disso, esse documento aborda a reciclagem de produtos e artigos contendo POP-PBDEs, e a eliminação desses químicos.

1.2. Estrutura do documento de orientação

O Capítulo 1 delinea o propósito e a estrutura do documento (ver Figura 1-1). Fornece uma visão panorâmica sobre alternativas ao POP-PBDE (1.3) e um sumário de considerações de BAT/BAEP para tecnologias de treinamento (1.4). Aumenta com a proximidade à Convenção da Basileia sobre o controle de fluxo transfronteiriço de resíduos perigosos e seu descarte (1.5) e descreve outras preocupações ambientais.

O Capítulo 2 fornece informações anteriores sobre POP-PBDEs (2.1), uma estimativa da produção total de cPentaBDE e cOctaBDE (2.2), os principais usos anteriores de c-PentaBDE e c-OctaBDE (2.3), riscos associados ao POP-PBDEs (2.4), e informações sobre POP-PBDEs em materiais, reciclagem e fluxos de resíduos (2.5;2.6).

O Capítulo 3 (suplementado pelo Anexo 1) inclui considerações BAT/BEP gerais (3.1) e princípios e considerações transversais para a reciclagem/descarte de resíduos contendo POP-PBDEs com base na hierarquia de resíduos (3.2) gerenciamento de vida útil (3.3) e monitoramento de bromo/POP-PBDEs em polímeros (3.4).

¹ A lista inclui os éteres tetrabromodifenil e pentabromodifenil, ou seja, éter 2,2',4,4'-tetrabromodifenil (BDE-47, CAS No: 40088-47-9) e éter 2,2',4,4',5-pentabromodifenil (BDE-99, CAS No: 32534-81-9) e outros éteres tetrabromodifenil ou pentabromodifenil presentes em éter pentabromodifenil para comercialização.

² A lista inclui os éteres hexabromodifenil e heptabromodifenil, ou seja, éter 2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil (BDE-153, CAS No: 68631-49-2), éter 2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil (BDE-154, CAS No: 207122-15-4), éter 2,2',3,3',4,5',6 heptabromodifenil (BDE-175, CAS No: 446255-22-7), éter 2,2',3,4,4',5',6-heptabromodifenil (BDE-183, CAS No: 207122-16-5) e outros éteres hexabromodifenil e heptabromodifenil presentes no éter octabromodifenil para comercialização.

O Capítulo 4 aborda as tecnologias BAT/BEP para a reutilização de equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) (4.1), considerações sobre a reciclagem de materiais de plástico de WEEE (4.2), tecnologias de separação e tratamento de plásticos contendo POP-PBDEs (4.3) e BAT/BEP para tecnologias de processamento de plástico contendo PBDE (4.4).

O Capítulo 5 revisa opções de BAT/BEP para o gerenciamento de materiais contendo POP-PBDEs no setor de transporte (carros, ônibus, caminhões, trens, embarcações, e aviões) para reuso (5.1), tratamento e reciclagem de veículo no fim da vida útil (ELV) (5.2), e recuperação de energia e descarte de resíduos da trituração de automóveis (ASR) e outros resíduos ELV (5.3).

O Capítulo 6 descreve BAT/BEP para o gerenciamento e processamento de espuma de poliuretano contendo POP-PBDEs, incluindo a reutilização de mobília e colchões (6.1), reciclagem e recuperação de espuma PUR (6.2), rotulação de artigos produzidos com espumas PUR recicladas (6.3) e outros materiais possivelmente impactados por POP-PBDE (6.4).

O Capítulo 7 contém informações gerais relacionadas às opções de recuperação térmica e tratamento para resíduos contendo POP-PBDEs (7.1), incluindo incineração de resíduos (7.2), e fornos de cimento (7.3). Também são descritas as considerações BAT/BEP para o processamento de diferentes indústrias secundárias de metais de resíduos contendo POP-PBDEs (para recuperação de metais ou energia) (7.4). Algumas tecnologias emergentes são descritas no Anexo 3.

O Capítulo 8 (e o Anexo 2) abordam as preocupações sobre a técnica menos favorecida para o descarte de resíduos contendo POP-PBDEs em aterros, reconhecendo que nem todos os países possuem acesso às tecnologias alternativas de descarte.

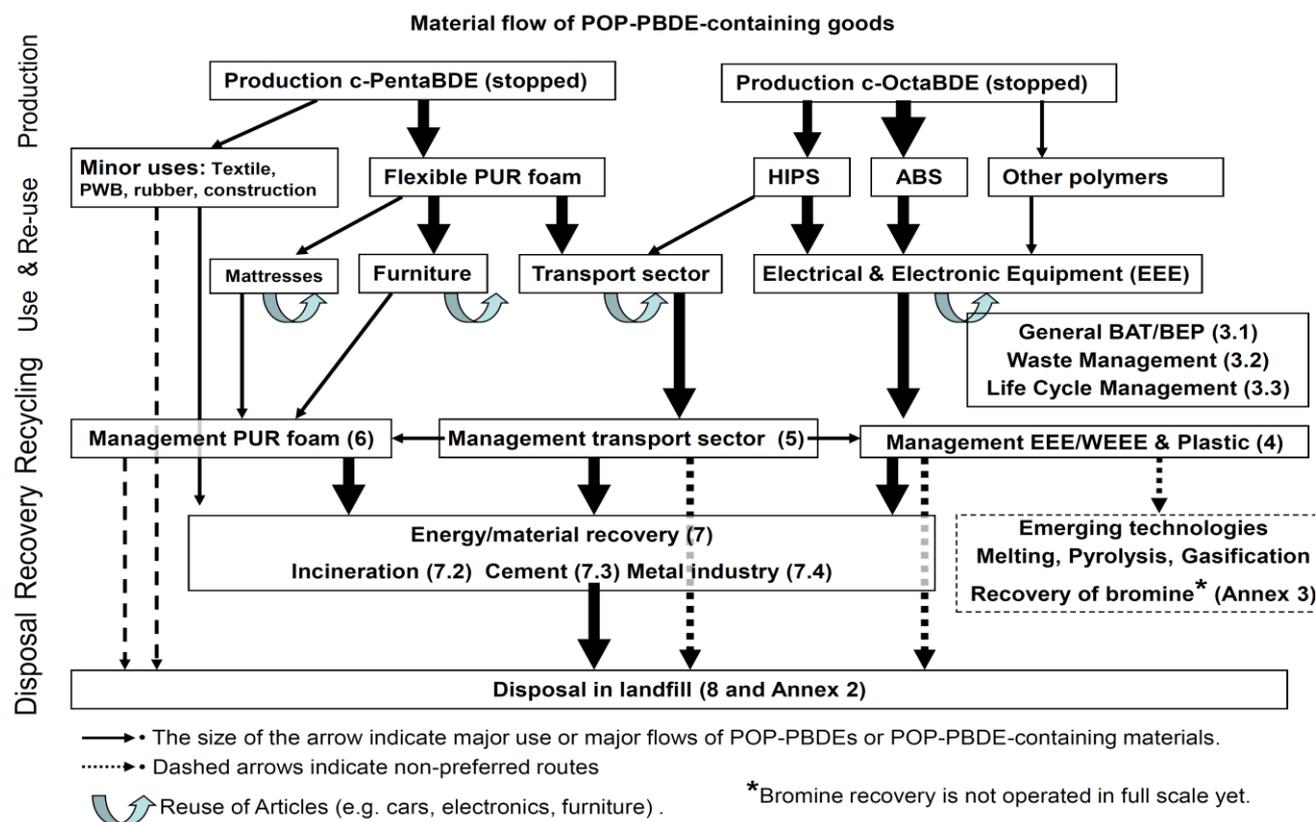


FIGURA 1-1: ESTRUTURA DO FLUXO DE MASSA PARA A PRODUÇÃO E APLICAÇÃO RELEVANTES DE C-PENTABDE E C-OCTABDE E A REUTILIZAÇÃO, RECICLAGEM E DESCARTE DE RESÍDUOS CONTENDO ESSAS SUBSTÂNCIAS

Tradução dos termos da tabela	
Material flow of POP-PBDE-containing goods	Fluxo material de bens contendo POP-PBDE
Production c-PentaBDE (Stopped)	Produção de c-PentaBDE (Interrompida)
Production c-OctaBDE (Stopped)	Produção de c-OctaBDE (Interrompida)

Minor uses: Textile, PWB, rubber, construction	Usos minoritários: Têxteis, PWB, borracha, construção
Flexible PUR foam	Espuma PUR flexível
HIPS (High Impact Polystyrene)	HIPS (Poliestireno de Alto Impacto)
ABS	ABS
Other Polymers	Outros polímeros
Mattresses	Colchões
Furniture	Mobília
Transport sector	Setor do transporte
Electrical & electronic equipment (EEE)	Equipamento elétrico e eletrônico (EEE)
General BAT/BEP	BAT /BEP gerais
Waste management	Gerenciamento de resíduos
Life Cycle management	Gerenciamento do ciclo de vida
Management PUR foam	Gerenciamento de espuma PUR
Management Transport sector	Gerenciamento setor do transporte
Management EEE/WEEE & Plastic	Gerenciamento de EEE/WEEE & Plástico
Energy/Material recovery	Recuperação de energia/materiais
Incineration	Incineração
Cement	Cimento
Metal Industry	Indústria dos metais
Emerging technologies	Tecnologias emergentes
Melting, pyrolysis, gasification	Fundição, pirólise, gasificação
Recovery of bromine* (Annex 3)	Recuperação de bromo* (Anexo 3)
Disposal in landfill (8 and Annex 2)	Descarte em aterro (8 e Anexo 2)
The size of the arrow indicates major use or major flows of POP-PBDEs or POP-PBDE-containing materials.	O tamanho da seta indica principais usos e fluxos de POP-PBDEs ou materiais contendo POP-PBDE.
Dashed arrows indicate non-preferred routes	Retas pontilhadas indicam rotas não preferenciais.
Reuse of articles (e.g. cars, electronics, furniture)	Reutilização de artigos (e.g., carros, eletrônicos, mobília)
*Bromine recovery is not operated in full scale yet.	*A recuperação de bromo ainda não é operada em larga escala.
Disposal	Descarte
Recovery	Recuperação
Recycling	Reciclagem
Use & Re-use	Utilização e Reutilização
Production	Produção

1.3. Alternativas ao POP-PBDEs

A utilização de c-PentaBDE e c-OctaBDE foram eliminadas a mais de uma década atrás e uma variedade de substituições foram desenvolvidas nos últimos 20 anos. Já que a produção e utilização de POP-PBDEs não é mais permitida sob a Convenção de Estocolmo, algumas informações sobre retardadores de chamas alternativos podem ser úteis para aprimorar o gerenciamento seguro de materiais retardadores de chamas. Uma visão geral das alternativas disponíveis para c-PentaBDE foi reunida (UNEP,2009). Os dados ilustram que existem retardadores de chama alternativos e menos perigosos – químicos e não químicos – disponíveis para comercialização tanto para c-PentaBDE e c-OctaBDE. Uma visão geral das alternativas disponíveis para c-PentaBDE foi reunida em um relatório da Comissão Europeia (Arcadis EBRC,2011).

O objetivo é substituir substâncias danosas por opções mais seguras; retardadores de chamas alternativos precisam ser cuidadosamente avaliados para atingir esse propósito. Problemas relacionados a retardadores de chamas halogênicos foram reunidos em um relatório (Shaw et al., 2011). A persistência, bioacumulação e toxicidade de retardadores livres de halogênios foram recentemente avaliadas (Shaw et al., 2011). Uma análise caso-a-caso é necessária para encontrar a melhor alternativa para usos específicos. É importante considerar todos os dados de saúde e ambientais disponíveis para obter um conhecimento robusto e abrangente dos efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos e performance de reciclagem das alternativas.

Alguns retardadores de chamas alternativos para as principais aplicações de POP-PBDEs estão listados na tabela 3-2. Escolhas ecológicas de retardadores de chamas foram elaboradas pela Agência Ambiental Alemã (UBA, 2008).

TABELA 3-2: MAIORES ÁREAS DE UTILIZAÇÃO DE C-PENTABDE E C-OCTABDE E ALGUNS RETARDADORES DE CHAMAS ALTERNATIVOS

Maiores áreas de utilização de POP-PBDEs	Alternativas BFR ou CFR	Alternativas não halogênicas
Invólucros de EEE (c-OctaBDE)	Etano Decabromodifenil (DBDPE) or tris(tribromofenil)cianureto (para ABS e HIPS); HBCD (para HIPS); TBBPA (para ABS); Polímeros bromados	Retardadores de chamas a base de fósforo e sem halogênios: bisfenol A-bis(difenil fosfato) resorcinol-bis(difenil fosfato) (para PC, PC/ABS, e PPE/HIPS)
Pequenos componentes em EEE (c-OctaBDE)	DBDPE (para PBT, PET, e PA); Polímeros bromados	Fósforo microencapsulado, hidróxido de magnésio, melamina, fosfato de metal (para PA), e fosfato de metal (para PBT e PET)
Placas de circuito impresso (c-PentaBDE)	TBBPA reativo (resina epoxy); TBBPA aditivo (resina fenólica)	Retardadores de chamas a base de fósforo e sem halogênios: dihydrooxaphosphaphenanthrene (DOPO)/(hidróxido de alumínio para resina epoxy); fosfato de metal/DOPO/dióxido de sílica(para resina epoxy); Ácido fosfônico de polímero (para resina epoxy); Termoendurecíveis resistentes à chamas; Termoplásticos resistentes à chamas (sendo desenvolvidos)
Revestimentos têxteis (c-PentaBDE)	Retardadores de chamas fósforo-orgânicos halogênicos	Fibras sintéticas inerentemente resistentes à chamas com retardadores de chamas integrados (para PP e PE); Fibras sintéticas resistentes à chamas (para poliamida); fibras de vidro; Integração a longo prazo de compostos de fosfônio (para celulose); sistemas intumescentes (para diversas fibras)
Espuma de poliuretano	Firemaster 550 e 600; Retardadores de chamas	Várias tecnologias de barreira; Substituição de espuma PUR em certas

(c-PentaBDE)	fósforo-orgânicos halogênicos	aplicações
---------------------	-------------------------------	------------

ABS: Acrilonitrilo-butadieno-estireno; PA: poliamida; PBT: Polibutileno tereftalato; PET:Tereftalato polietileno; PP: Polipropileno; PPE: Éter Polifenileno; XPS: Poliestireno extrudado; EPS: Poliestireno expandido; HIPS: Poliestireno de alto impacto; PC: Policarbonato (tirado de UBA, 2008)

1.4. Resumo de considerações BAT/BEP para processos de tratamento

Um resumo sobre a avaliação de tecnologias está reunido na Tabela 1.1 Ele considera reciclagem de material, recuperação térmica e tecnologias de descarte. O resumo considera a hierarquia de resíduos, a economia das tecnologias individuais, se os PBDE são destruídos e/ou PBDD/F são formados e se alguma tecnologia é aplicada na prática. A avaliação também considera a exposição a trabalhadores e consumidores.

As avaliações individuais estão caracterizadas em positivo (baixas emissões/poucos efeitos ambientais e para a saúde), “incerto – provavelmente ok”, “incerto – possivelmente negativo”, e negativo (altas emissões/muitos efeitos ambientais e para a saúde).

Algumas considerações relacionadas sobre o gerenciamento de vida útil estão descritas no capítulo 3.3.

TABELA 1-1: EMISSÕES E IMPACTOS COMPARADOS DAS TECNOLOGIAS DE RECICLAGEM E RECUPERAÇÃO

<i>Scenario (Material)</i>	<i>Applied in practice</i>	<i>Waste Hierarchy</i>	<i>Economics **</i>	<i>BFR Removal/ Destruction</i>	<i>PBDD/DF</i>	<i>Worker Exposure</i>	<i>Consumer Exposure</i>
<i>Rebonding (PUF)</i>	Green	Green	Orange	Red	Yellow	Red	Red
<i>Regrinding (Polymer)</i>	Green	Green	Orange	Red	Yellow	Red	Red
<i>Moulding (Polymer)</i>	Green	Green	Orange	Red	Orange	Red	Red
<i>Creasolv (Polymer)</i>	Yellow	Green	Yellow	Green	Green	Yellow	Green
<i>Hydrolysis</i>	Orange	Yellow	Orange	Orange	Green	Yellow	Green
<i>Glycolysis</i>	Orange	Yellow	Orange	Orange	Yellow	Yellow	Green
<i>Pyrolysis for fuel/feed</i>	Yellow	Yellow	Orange	Orange	Red	Orange	Yellow
<i>Pyrolysis/ Gasification</i>	Green	Orange	Yellow	Yellow	Orange	Yellow	Green
<i>Blast Furnace (Polymer)</i>	Green	Orange	Green	Green	Yellow	Yellow	Green
<i>Copper Smelters (PWB)</i>	Green	Orange	Green	Green	Red	Orange	Green
<i>Antimony Smelter</i>	Green	Orange	Yellow	Green	Red	Orange	Green
<i>Electric Arc*</i>	Orange	Orange	Yellow	Green	Red	Orange	Green
<i>Secondary Aluminium*</i>	Orange	Orange	Yellow	Green	Red	Orange	Green
<i>Cement Kilns (All)</i>	Green	Orange	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Green
<i>HW/MW Incineration (All)</i>	Green	Orange	Red	Green	Orange	Yellow	Green
<i>Landfill (All)</i>	Green	Red	Yellow	Red	Orange	Orange	Orange
<i>Open Burning (All)**</i>	Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red

 Yes/ Scoring:
 Positive – e.g. low emissions/ environmental/ health impacts
 Uncertain - probably OK
 Uncertain - possibly negative
 No/Negative – high emissions/ environmental/ health impacts

(UNEP 2010A)

* O material PBDE material é somente introduzido com a fração de metal ** A economia exclui consideração de custos externos

Tradução dos termos da tabela	
Scenario (Material)	Cenário (Material)
Applied in Practice	Aplicação Prática
Waste Hierarchy	Hierarquia de resíduos
Economics**	Economia**
BFR Removal/Destruction	Remoção/Destruição de BFR
PBDD/DF	PBDD/DF
Worker Exposure	Exposição de Trabalhadores
Consumer Exposure	Exposição de Consumidores
Rebonding (PUF)	Religação (PUF)
Regrinding (Polymer)	Retífica (Polímero)
Moulding (Polymer)	Moldagem (Polímero)
Creasolv (Polymer)	Creasolv (Polímero)
Hydrolysis	Hidrólise
Glycolysis	Glicólise
Pyrolysis for fuel/feed	Pirólise para combustível/insumo
Pyrolysis/Gasification	Pirólise/Gasificação
Blast Furnace (Polymer)	Alto-Forno (Polímero)
Copper Smelters (PWB)	Fundições de Cobre (PWB)
Antimony Smelter	Fundição de Antimônio
Electronic Arc*	Arco Eletrônico
Secondary Aluminium*	Alumínio Secundário*
Cement Kilns (All)	Fornos de Cimento (Todos)

Open Burning (All) **	Queima a céu aberto (Todas) **
Yes/Scoring:	Sim:
Positive – e.g. low emissions/ environmental/ health impacts	Positivo – e.g. emissões/ riscos ambientais/ impactos para a saúde baixos
Uncertain – probably ok	Incerto – provavelmente ok
No/Negative – high emissions/ environmental/ health impacts	Não/Negativo - emissões/ riscos ambientais/ impactos para a saúde altos

1.5. Relação com a Convenção da Basileia

A Convenção da Basileia sobre Controle de Movimento Transfronteiriço de Resíduos Perigosos e seu Descarte foi adotada em 1989 e entrou em vigor em 1992. A Convenção da Basileia é diretamente relevante para a aplicação de BAT e BET para o gerenciamento de resíduos consistindo em, contendo ou contaminados por POPs (Convenção da Basileia 2010). Para o gerenciamento de POP-PBDEs no escopo da Convenção da Basileia, um Open Ended Working Group (OEWG) da Convenção desenvolveu esboços de orientações técnicas para resíduos BDEs (Convenção da Basileia 2014a). Considerando que polímeros de WEEE representam um grande potencial de fluxo de materiais contendo POP-PBDEs, sinergias entre a Convenção de Estocolmo e a Convenção da Basileia são extremamente importantes. A Convenção da Basileia define, entre outras coisas, obrigações para os países que são Parte da Convenção, para minimizar a geração de resíduos perigosos, garantir que instalações adequadas para descarte estejam disponíveis, e garantir o gerenciamento ambientalmente seguro de resíduos.

A Conferência das Partes (COP) da Convenção da Basileia, em seu oitavo encontro em dezembro de 2006, adotou orientações técnicas gerais atualizadas para o gerenciamento ambientalmente seguro de resíduos consistindo em, contendo ou contaminados por POPs. Essas orientações abordam questões relacionadas a todos os três maiores problemas apresentados no parágrafo 2 do Artigo 6 da Convenção de Estocolmo. Em sua décima reunião, em outubro de 2011, a COP adotou um programa de trabalho¹ relacionado aos POPs listados sob a Convenção de Estocolmo em 2009, para a atualização das orientações gerais e a preparação de orientações técnicas específicas.

Em sua décima-primeira reunião, o COP decidiu incluir no programa de trabalho² de 2014-2015 do OEWG, entre outros, a atualização das orientações técnicas gerais para o gerenciamento ambientalmente seguro de resíduos que consistem em, contém ou estão contaminados com poluentes orgânicos persistentes e a preparação ou atualização de orientações técnicas específicas com relação aos químicos listados nos Anexos A, B e C da Convenção de Estocolmo de acordo com as decisões SC-4/10–SC-4/18, SC-5/3 e SC-6/11 da Conferência das Partes da Convenção de Estocolmo. Entre as orientações específicas, rascunhos de orientações técnicas para o gerenciamento ambientalmente seguro de resíduos que consistem em, contém ou estão contaminados com éter hexabromodifenil e éter heptabromodifenil, e com éter tetrabromodifenil e éter pentabromodifenil (POP_PBDEs) foram preparados para fornecer orientação para o gerenciamento ambientalmente seguro (ESM) desses resíduos³.

1.6. Relações com outras preocupações ambientais

O Artigo 3 parágrafo 6 da Convenção de Estocolmo pede que as Partes que tem uma exceção específica e/ou finalidade aceitável para tomar medidas que garantem que qualquer produção ou utilização sob a exceção aconteça de maneira a prevenir ou minimizar a exposição humana e emissões ao meio ambiente. Esse documento de orientação foi desenvolvido para guiar as Partes no endereçamento adequado dos riscos de POP-PBDEs.

As Categoriais de matérias contendo POP-PBDEs podem conter outros poluentes críticos:

- **EEE** contém uma grande quantidade de poluentes como é detalhado pela Swedish Environmental Protection Agency (EPA) (Naturvardsverket, 2011). Certas frações de EEE, em particular ar condicionados, contém substâncias destruidoras da camada de ozônio (ODS) como clorofluorcarbonos (CFCs) ou gases de efeito estufa (GHGs) como hidrofluorcarbonos (HFCs).
- **ELVs** contém em adição a uma variedade de POPs, outros poluentes incluindo metais pesados, ODS e/ou GHGs.

¹ Decisão BC-10/9.

² Decisão BC-11/3.

³ Decisão BC-11/3 e OEWG-8/5.

- **Espuma PUR** pode conter agentes de expansão críticos contendo potencial de ODS (e.g. CFCs) ou GHG (e.g. HFCs, diclorometano). Além disso, CFCs e HCFCs vem sendo substituídos por HCs (e.g. ciclopentano, n-pentano, isopentano) em algumas aplicações, aumentando então os problemas de segurança relacionados ao tratamento de espuma PUR, em particular no caso da trituração (risco de atmosferas explosivas).

Na reciclagem e descarte desses fluxos de resíduos, os químicos perigosos podem ser mobilizados e emitidos, resultando na exposição humana e contaminação do meio ambiente (Wong et al., 2007; UNEP, 2010b). Compostos preocupantes durante a reciclagem e destinação de WEEE são chumbo, mercúrio e PBDEs, bem como químicos do Anexo C (em particular dioxinas dibenzo-p policloradas e dibenzofuranos (PCDD/PCDF)) e as dioxinas bromadas e furanos relacionados. Níveis extremamente altos (e em alguns casos os mais altos já medidos) desses compostos foram medidos em amostras ambientais e humanas coletadas em áreas onde a reciclagem de WEEE sem controle acontece (UNEP 2010a, 2010b; Naturvardsverket, 2011). A emissão de ODS e GHG também é causa de grande preocupação e pode acontecer caso abordagens BAT/BEP não sejam adotadas para o descarte final/recuperação de WEEE, resíduos ELV, etc.

Além das preocupações relacionadas a exposição humana e contaminação ambiental, a reciclagem e/ou descarte de resíduos desses fluxos de resíduo também podem gerar problemas de segurança (e.g. risco de atmosferas explosivas durante o tratamento de espuma PUR, especialmente trituração). Nesses casos, um sistema fechado de trituração sob vácuo com aspiração de vapor e captura de CFCs/HCFCs/HFCs e hidrocarbonos além de tratamento apropriado (para HCs e.g. em um fluxo de nitrogênio) é absolutamente necessário (ver, por exemplo, Zevenhoven, 2003).

Portanto, a reciclagem e descarte de fluxos de resíduo contendo POP-PBDEs requer uma abordagem holística que considere todos esses poluentes, as emissões relacionadas e os riscos associados. A presença de ODS, GHG, metais pesados (incluindo chumbo e mercúrio), novos POPs e POPs produzidos não intencionalmente apresenta uma oportunidade para a sinergia de todas as atividades de implementação relacionadas das Convenções (Convenções de Estocolmo, Roterdã e Basileia, Protocolo de Montreal, e Convenção de Mudanças Climáticas da ONU) minimizando os vários poluentes com diferentes riscos. A abordagem de avaliação de vida útil (descrita no capítulo 3.3 como uma ferramenta de decisão) garante que todos esses impactos ambientais sejam considerados e adequadamente avaliados nas tomadas de decisões baseadas em informações, se transformando nos esquemas mais apropriados de reciclagem e descarte para fluxos de materiais contendo POP-PBDEs. Para esses fluxos de materiais, as Partes são encorajadas a tomar medidas de precaução apropriadas com o objetivo de garantir que a emissão de todos esses poluentes seja minimizada na aplicação de BAT/BEP, conforme estabelecido nessas orientações.

2. Informações gerais sobre POP-PBDEs

2.1. POP-PBDEs listados na Convenção

Éteres difenílicos polibromados (PBDEs; ver Figura 2-1) são um grupo de químicos aromáticos organobromados que vem sendo utilizados desde os anos 1970 como retardadores de chamas aditivos em uma grande variedade de produtos – principalmente – comercializáveis. PBDEs eram produzidos em diferentes graus de bromação, e vendidos como PentaBDE comercial, OctaBDE comercial e DecaBDE comercial (Alaee et al., 2003; Prevedouros, 2004a; SFT, 2009). Distribuições tipicamente homólogas das misturas comerciais são mostradas na Tabela 2-1. O C-DecaBDE⁴ pode formar POP-PBDEs através da desbromação durante sua vida útil, e, portanto, representa uma importante reserva de POP-PBDEs (UNEP, 2010c; Ross et al., 2009).

O PentaBDE Comercial, os homólogos éter “tetra bromodifenil e éter pentabromodifenil” bem com c-OctaBDE, “éter hexabromodifenil e éter heptabromodifenil” estão listados sob a Convenção de Estocolmo.

TetraBDE, pentaBDE, hexaBDE e heptaBDE estão listados no Anexo A da Convenção e sua produção e utilização devem ser eliminados pelas Partes sujeitas às exceções permitidas pela Convenção. Os POPs listados são referidos nesse documento como POP-PBDEs. O octaBDE, nonaBDE e decaBDE presentes na mistura não são definidos como POPs porque não estão de acordo com os critérios POP. No entanto esses PBDEs altamente bromados podem degradar-se em POP-PBDEs através de desbromação (UNEP, 2010b, 2010c).

Os POPs-PBDEs são altamente persistentes no meio ambiente, bioacumulativos e tem um potencial alto para transporte ambiental de longo alcance. Esses químicos foram detectados em humanos e em biota em todas as regiões. Existe evidência de efeitos danosos aos humanos e a vida selvagem (Shaw et al., 2010).

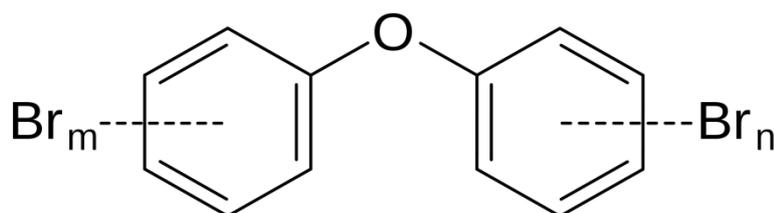


FIGURA 2-1: ESTRUTURA DE ÉTERES DIFENÍLICOS POLIBROMADOS E ÉTERES DIFENÍLICOS (PBDES)

TABELA 2-1: DISTRIBUIÇÃO HOMÓLOGA DE PBDE TÍPICA DE PRODUTOS PBDE COMERCIALIZÁVEIS

Produto	% Congénere por peso						
	tetraBDEs	pentaBDEs	hexaBDEs	heptaBDEs	octaBDEs	nonaBDEs	decaBDE
Comercializável							
C-PentaBDE	24-38	50-60	4-8				
C-OctaBDE			10-12	44	31-35	10-11	<1
C-DecaBDE						<3	97-98

(Sellstrom et al., 2005; La Guardia et al., 2006)

Outro PBDE, o DecaBDE comercial, foi proposto para ser listado sob a Convenção de Estocolmo (UNEP 2013b). O perfil de risco foi considerado e adotado na décima reunião do Comitê de Revisão dos POPs (POPRC) em outubro de 2014 (UNEP 2014). Por decisão POPRC-10/2, o Comitê confirmou que o componente do éter

⁴ DecaBDE pode se degradar por processos térmicos, processos ambientais e na biota em PBDEs menos bromado incluindo POP-PBDEs (UNEP, 2010c). Outros produtos chave de degradação são dibenzofuranos polibromados e, dependendo das condições dioxinas dibenzo-p polibromadas (Weber and Kuch, 2003; Ebert and Bahadir, 2003; UNEP, 2010b).

deca bromodifenil (BDE-209) de c-decaBDE tem alta probabilidade, devido ao seu transporte ambiental de longo alcance, de causar efeitos significantes para a saúde humana e para o meio ambiente o que torna a ação global necessária. O DecaBDE também foi investigado pela Agência Europeia de Químicos e é enquadrado na definição de uma substância PBT/vPvB conforme o Anexo XIII da Regulação REACH, e é classificado como uma Substância Altamente Preocupante (ECHA, 2012).

2.2. Produção de misturas de PBDE para comercialização

O c-Penta-BDE era produzido em Israel, Estados Unidos e União Europeia (EU), e também na China (UNEP, 2006, 2010b; Deng et al., 2014). A produção na EU foi interrompida em 1997. É presumido que desde o fim dos anos 1990 POP-PBDEs eram produzidos principalmente nos EUA e na China e que a produção cessou em 2004 (UNEP, 2006, 2010b; Deng et al., 2014).

O c-OctaBDE era produzido nos Países Baixos, França, Estados Unidos, Japão, Reino Unido e Israel. A produção foi interrompida na EU, nos EUA e no Círculo do Pacífico em 2004, e não existe nenhuma informação que indique que estão sendo produzidos em países em desenvolvimento⁵(BSEF, 2007).

A compilação de dados sobre produção de PBDE, preparada para o Comitê de Revisão de POPs da Convenção de Estocolmo, estimou a produção total de PBDE entre 1970 e 2005 entre 1.3 e 1.5 milhão de toneladas (UNEP 2010a). As quantidades totais de c-PentaBDE e c-OctaBDE utilizadas no mundo foram estimadas em por volta de 100.000 toneladas para cada. A produção de cDecaBDE,⁶ que não é listado como um POP, foi estimada em mais de 1.1 milhão de toneladas até 2005 (ver a Tabela 2-2). Enquanto a produção dos POPs c-PentaBDE e c-OctaBDE terminou em 2004, a produção de DecaBDE continua.

TABELA 2-2: PRODUÇÃO TOTAL ESTIMADA DE MISTURAS COMERCIALIZÁVEIS PBDE, 1970-2005

Mistura Comercializável	Toneladas
c-PentaBDE	91.000 a 105.000
c-OctaBDE	102.700 a 118.500
c-DecaBDE	1.100,000 to 1.250,000

(UNEP, 2010a: derived from Schenker et al., 2008 and Li, 2010)

2.3. Usos prévios de POP-PBDEs

Os principais setores de fabricação que já gerenciaram ou utilizaram POP-PBDEs são os seguintes:

- Indústria Bromorgânica
- Indústria de elétricos e eletrônicos
- Indústria de transporte
- Indústria de mobiliário
- Indústria de têxteis e carpetes
- Indústria de Construção
- Indústria de Reciclagem

2.3.1. Usos préveios de c-PentaBDE

É considerado que entre 90% e 95% do uso de c-PentaBDE era utilizado para o tratamento de espuma PUR. Essas espumas eram majoritariamente utilizadas em automóveis (assentos; descansos para a cabeça; tetos de carros; sistemas acústicos; revestimentos de têxteis) e aplicações em estofamentos. Usos minoritários incluem têxteis, placas de circuito impresso, espumas para isolamento, folhas de cabos, esteiras de transporte, vernizes e

⁵ Países em desenvolvimento significa todos os países exceto países desenvolvidos

⁶DecaBDE se degrada com o tempo virando PBDEs menos bromados incluindo POP-PBDEs (UNEP, 2010b, 2010c).

possivelmente óleos de extração (UNEP, 2007). A quantidade total de c-PentaBDE utilizada para esses usos minoritários é estimada em 5% ou menos do uso total (SFT, 2009; UNEP, 2010b). Alcock et al. (2003) estimou que 85.000 toneladas de c-PentaBDE foram, ao todo, utilizadas nos EUA e os 15.000 restantes foram utilizados na Europa. Pode ter existido produção e uso na Ásia, porém não existem dados confiáveis disponíveis.

Uma distribuição aproximada de uso de c-PentaBDE que atribui 36% ao transporte, 60% a mobília e 4% em outros artigos é considerada razoável e é consistente, em geral, com os dados analíticos para diferentes fluxos de resíduos (UNEP, 2010b).

O conteúdo médio de c-PentaBDE em espuma PUR é estimado em 3 a 5% para estofamento, almofadas, colchões, e forro de carpetes (ENVIRON, 2003; UNEP, 2010a) utilizado particularmente em países com padrões de inflamabilidade para essas aplicações (e.g. Estados Unidos, Reino Unido). A espuma PUR no setor de transportes pode ter usado concentrações menores para aplicações como assentos ou descansos para braço/cabeça, estimado em 0.5 a 1 wt% (Luedeka, 2011).⁷ Considerando aproximadamente 100.000 toneladas de c-PentaBDE e o uso de 4% em espuma PUR, a produção histórica de espuma tratada com c-PentaBDE pode ser estimada em, no mínimo, aproximadamente 2.5 milhões de toneladas. Esse número pode ter sido consideravelmente maior considerando que uma aplicação majoritária (espuma PUR em transporte nos Estados Unidos) utilizava c-PentaBDE em doses menores. Além disso, a reciclagem de espumas PUR contaminadas pela mistura com espumas PUR não impactadas levou a quantidades totais maiores de materiais de espuma PUR contaminados por POP-PBDEs. Para mais detalhes, ver o capítulo 2 do *PBDE Inventory Guidance*.

2.3.2. Usos prévios de c-OctaBDE

O uso prévio majoritário de c-OctaBDE era em polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), representando 95% do c-OctaBDE fornecido na EU. O ABS tratado era usado, na maioria das vezes, na confecção de invólucros/coberturas para EEE, particularmente para invólucros de tubos de raios catódicos (CRT) e equipamentos de escritório como máquinas de xerox e impressoras comerciais.⁸ Usos minoritários incluíam poliestireno de alto impacto (HIPS), polibutileno tereftalato (PBT), e polímeros de poliamida. Apesar de a maioria desses polímeros ter sido usado em eletrônicos, também há registro de usos no setor de transporte.

Outros usos minoritários que podem ser encontrados na literatura incluem nylon, polietileno de baixa densidade, policarbonato, resinas fenol-formaldeído, poliésteres não saturados, adesivos e revestimentos (UNEP, 2010a,b).

Concentrações típicas nas aplicações majoritárias estavam entre 12 wt% e 18 wt% com aproximadamente 100.000 toneladas de c-OctaBDE em um índice de aplicação de 15wt%, os polímeros primariamente tratados podem ser estimados em aproximadamente 800.000 toneladas. Considerando a reciclagem de c-OctaBDE em novos produtos plásticos (contaminação secundária), a quantidade total de plásticos impactados é provavelmente mais alto. Para mais detalhes, ver o capítulo 2 do *PBDE Inventory Guidance*.

⁷ A conformidade de assentos automotivos e espumas de acabamento com MWSS 302 requer quantidades variáveis de retardador de chamas, dependendo das matérias primas da espuma ou do composto utilizado no revestimento de assentos, forros de teto, ou revestimentos de tapetes sendo testados. Um dos maiores fornecedores globais de assentos de automóveis relata que entre 0.5% e 1.0% de aditivos retardadores de chamas são exigidos para produtos de espuma moldada como é o caso de assentos e descansos de braço e cabeça. Concentrações de FR entre 2 e 5% podiam ser encontradas no revestimento moldado de tapetes, e, dependendo do substrato do tecido do teto ou classe do substrato da espuma, até 15% de FR poderia ser encontrado até 15% de conteúdo FR na laminação da espuma para tetos (Luedeka, 2011).

⁸ Em algumas regiões como a Europa e o Japão, monitoramento CRT de casas e máquinas de xerox já são normalmente tratados separadamente.

2.4. Riscos associados com POP-PBDEs

Os riscos associados com POPs individuais foram avaliados pelo Comitê Revisor de POPs (POPRC). Os perfis de risco de c-PentaBDE (UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1), podem ser visualizados e baixados em www.pops.int.

Em algumas regiões, a exposição atual a POP-PBDEs já se encontra em níveis onde sérios efeitos para a saúde estão sendo medidos por estudos epidemiológicos (Herbstman et al., 2010). A *Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Pentabromodiphenyl Ether and Commercial Octabromodiphenyl Ether* for the POPRC (UNEP, 2010a,b) concluiu que os seguintes grupos são considerados de alto risco, caso expostos a POP-PBDEs como consequência de envolvimento em atividades de reciclagem:

- Trabalhadores em operações WEEE de baixa tecnologia (Tue et al., 2010).
- As áreas de habitação em países em desenvolvimento onde acontecem operações de baixa tecnologia intensivas de WEEE (Wong et al., 2007).
- Trabalhadores envolvidos na fabricação/reciclagem/instalação de materiais de espuma (Stapleton et al., 2008).
- Crianças pequenas e bebês sendo amamentados – especialmente em países ou localidades onde as taxas no organismo humano já são altas. Nesses cenários, é provável que produtos reciclados suplementem os altos níveis de exposição.
- Trabalhadores em fundição e outras indústrias de processamento de WEEE (possivelmente expostos a PBDE dos plásticos PWB ou WEEE, e emissões relacionadas de dioxinas dibenzo-p polibromadas e dibenzofuranos (PBDD/PBDF).
- Mulheres em idade de gravidez e as que estão grávidas, com relação a impactos no desenvolvimento neurológico do feto (Herbstman et al., 2010).

A avaliação também concluiu que a formação de PBDD/PBDF durante a vida útil do PBDE (Shaw et al., 2010, WHO 1998) representa riscos relevantes que precisam ser considerados nas análises de riscos associados com POP-PBDEs (UNEP, 2010a,b). PBDD/Fs estão presentes no PBDEs como contaminantes (Hanari et al., 2006; Ren et al., 2011, UNEP, 2010a, b) e podem ser formados por reações químicas, fotoquímicas ou térmicas envolvendo PBDEs (Weber and Kuch, 2003; Ebert and Bahadir, 2003). Eles podem ser formados a partir de PBDEs através de reação química (Hanari et al., 2006), via degradação fotoquímica (Watanabe and Tasukawa, 1987) e a partir de materiais plásticos retardadores de chamas sob estresse térmico (e.g. trituradores em processos de reciclagem, extrusoras) (Luijk et al., 1992; Ebert and Bahadir, 2003).

2.5. POP-PBDEs em fluxos de resíduos

Apesar dos POP-PBDEs supostamente não serem mais produzidos atualmente, o maior desafio para sua eliminação é a identificação de depósitos existentes e artigos contendo POP-PBDEs, e o descarte de resíduos contendo POP-PBDEs.

Grandes volumes desses materiais estão no fluxo global de reciclagem e continuarão sendo usados em artigos para consumo (UNEP, 2010a,b; Shaw et al., 2010). A reutilização e reciclagem existentes de materiais e resíduos contendo POP-PBDEs provocou a exceção da COP4 que permite a reciclagem de materiais e resíduos contendo POP-PBDEs sob certas condições. A *Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Pentabromodiphenyl Ether and Commercial Octabromodiphenyl Ether* (UNEP, 2010a,b) enfatizou que não é sensato arriscar maiores exposições uma vez que efeitos sérios para a saúde estão sendo medidos em estudos epidemiológicos em algumas regiões. Portanto a reciclagem de materiais contendo POP-PBDEs para usos onde maiores exposições não podem ser efetivamente controladas precisa ser regulada (UNEP, 2010a,b). E ao final de sua vida útil, os artigos se tornam resíduos com potencial de causar emissões adicionais (Hale et al., 2006). Portanto, quaisquer depósitos existentes devem ser eliminados ou sujeitos a gerenciamento ambientalmente seguro. Nesse sentido também deve ser considerada a recomendação da COP5 de que a reciclagem de materiais contendo POP-PBDEs deve ser encerrada quando possível. Alguns países desenvolveram regulamentações sobre o gerenciamento de POP recentemente listados incluindo POP-PBDEs. Por exemplo, a EU atualizou a

regulamentação POP (EC No 850/2004) por Regulamentação da Comissão (EU) No 757/2010, definindo limites para a comercialização de POP-PBDEs quando ocorrem em substâncias, preparações, artigos ou como constituintes das partes retardadoras de chamas dos artigos (Comissão Europeia 2010). Na emenda da Regulamentação EU-POP No 1342/2014, valores limite para a destruição ou transformação irreversível de resíduos contendo POPs recentemente listados foram estabelecidos. No caso de POP-PBDEs, um valor limite para a soma de tetra-, penta-, hexa- e hepta-BDE de 1000 mg/kg foi estabelecido (ainda não há limite para DecaBDE). No entanto, até países industrializados com tecnologia de destruição disponível e um quadro regulatório bem estabelecido – incluindo linhas claras de responsabilidade para as autoridades competentes – ainda podem ter problemas no gerenciamento ambientalmente seguro de POPs e resíduos contendo POPs (Weber et al., 2015).

Alguns detalhes técnicos de tecnologias apropriadas para lidar com esses desafios estão inclusos nos capítulos e anexos deste documento.

2.5.1. C-PentaBDE em reutilizações, reciclagem e fluxos de resíduos

Os usos majoritários de c-PentaBDE eram em espuma PUR utilizada no setor de transportes (e.g. carros, ônibus, trens, etc.) e mobília (e.g. sofás, assentos, almofadas, etc.), com uso limitado em colchões e outros usos. Portanto, a reutilização e a reciclagem desses grandes fluxos de material precisam ser abordadas por essa orientação de BAT/BEP (ver capítulos 5 e 6).

Outras aplicações de uso minoritário (e.g. isolamento na construção, refrigeradores, borracha tratada, têxteis, resinas epoxy em e.g. circuitos impressos, policloreto de vinila (PVC), etc.) podem ser avaliadas caso pareçam relevantes para o país.

O uso majoritário e os fluxos de reciclagem de materiais contendo c-PentaBDE são mostrados na Figura 2-2.

Transporte

A vida útil de carros em países industrializados é de 10 a 12 anos, enquanto ônibus e trens podem ter uma expectativa de vida maior. Uma grande parte dos carros e outros transportes têm sido e ainda é exportada de países industrializados para países em desenvolvimento, incluindo países com economias em transição para a reutilização; os veículos são geralmente utilizados por um longo tempo antes de finalmente enguiçarem (peças de reposição também são utilizadas por mais tempo). Atualmente uma grande porcentagem da frota de transporte entre 1970 e 2004 (carros, ônibus e possivelmente trens) contendo c-PentaBDE ainda está operante, provavelmente em países em desenvolvimento, e precisará ser identificada com relação a reutilização e reciclagem assim que esses veículos atingirem o fim de sua vida útil. Portanto, o setor de transporte precisa de considerações BAT/BEP específicas para o melhor gerenciamento e controle de materiais contendo c-PentaBDE. O tratamento BAT/BEP desse fluxo de material é abordado no capítulo 5. A espuma e plástico PUR sendo atualmente reciclados em menor escala são abordados nos capítulos 4 e 7.

Mobília e Colchões

A utilização de c-PentaBDE (e outros retardadores de chamas) em mobília ou colchões depende dos padrões de inflamabilidade de um país (Shaw et al., 2010). Devido aos padrões de inflamabilidade para mobília em particular nos EUA e no Reino Unido, a mobília na América do Norte e no Reino Unido geralmente é resistente a chamas. Portanto, mobília e colchões velhos (principalmente em instituições como prisões, quartéis militares, hospitais ou hotéis) nessa região/países pode conter c-PentaBDE (e outros retardadores de chamas).

A vida útil das mobílias em países industrializados é estimada em cerca de 10 anos. Portanto, é estimado que uma quantidade considerável de mobília contendo c-PentaBDE nessas regiões tenha sido depositada ou incinerada (ESWI, 2011) e uma parte pequena reciclada e.g. no amortecimento de carpetes (ver abaixo). A quantidade de mobília exportada da América do Norte e do Reino Unido para reutilização ou reciclagem em outras regiões não foi avaliada e precisa ser considerada uma fonte possível de entrada de c-PentaBDE em outros países.

O c-Pent-BDE também era utilizado em espuma PUR rígida para construção, mas esse uso é considerado minoritário. Maiores atividades de reciclagem de espuma PUR rígida são desconhecidas.

Têxteis e borracha

O c-PentaBDE foi utilizado em quantidades limitadas para o tratamento de têxteis para usos que incluem revestimentos de cortinas e de têxteis funcionais (UNEP, 2009). Apesar da quantidade de têxteis contendo POP-PBDEs que foram reciclados não ser clara, é razoável presumir que seja baixa para materiais compostos como os utilizados no transporte. Pode existir uma quantidade limitada de reciclagem de outros têxteis contendo c-PentaBDE porém é provável que apenas quantidades relativamente pequenas de têxteis contendo POP-PBDEs estejam em uso já que a aplicação de c-PentaBDE foi interrompida a cerca de uma década. A decisão do POPRC de recomendar hexabromociclododecano (HBCD) - para qual o setor têxtil tem aplicação majoritária - para listagem como um POP (POPRC-5/6⁹) na conferência das Partes pode significar que o gerenciamento de têxteis tratados com retardadores de chamas bromados (BFRs) com propriedades próximas aos POP pode se tornar relevante em um futuro próximo. O c-pentaBDE também foi utilizado na borracha de esteiras transportadoras e outros usos minoritários. Devido às quantidades pequenas envolvidas, BAT/BEP não são consideradas para esses usos a não ser o tratamento no fim da vida útil (ver capítulos 7 e 8).

Circuitos impressos/placas de circuito impresso

A utilização de c-pentaBDE em circuitos impressos/placas de circuito impresso (PWBs) foi interrompido.¹⁰ PWBs são um componente de WEEE que acaba em alguns países em desenvolvimento, onde os metais são recuperados através de métodos primitivos no setor formal, ou por fundição simples. Essa pode ser a fonte de alguns níveis de poluição incluindo POP-PBDEs e PBDD/PBDF (ver e.g. Yu et al., 2008). Portanto existe uma necessidade urgente para a definição e implementação de BAT/BEP para esse fluxo de material (ver capítulos 4,7 e 8).

Reciclagem de espuma PUR para novos artigos

Espumas PUR das mobílias, transportes, veículos no fim da vida útil e colchões são parcialmente recicladas em novos artigos por processos como reparação e retífica.

Reparação de carpetes

A reciclagem em larga escala de espuma PUR em forro/amortecimento de tapetes é atualmente praticada nos EUA e no Canadá (Luedeka, 2011; see chapter 6). A extensão dessa atividade de reciclagem em outras regiões é desconhecida mas parece ser limitada (DiGangi et al., 2011). A exposição relevante a PBDEs de recicladores de PUR e instaladores de carpetes foi demonstrada em um estudo preliminar nos EUA (Stapleton et al., 2008), e existem riscos óbvios provenientes da exposição prolongada dos consumidores.

Outros usos

Enquanto a maioria dos restos de espuma PUR for processado para o amortecimento de carpetes (no mercado dos EUA), os restos também podem ser triturados e utilizados em embalagens e enchimentos para almofadas, camas de animais de estimação, isolamento e bichos de pelúcia. Restos de espuma também podem ser utilizados para almofadar algumas mobílias, para isolamento de som, tapetes de ginástica ou assentos de ônibus escolares (UNEP, 2010b; USEPA, 1996; Zia et al., 2007).

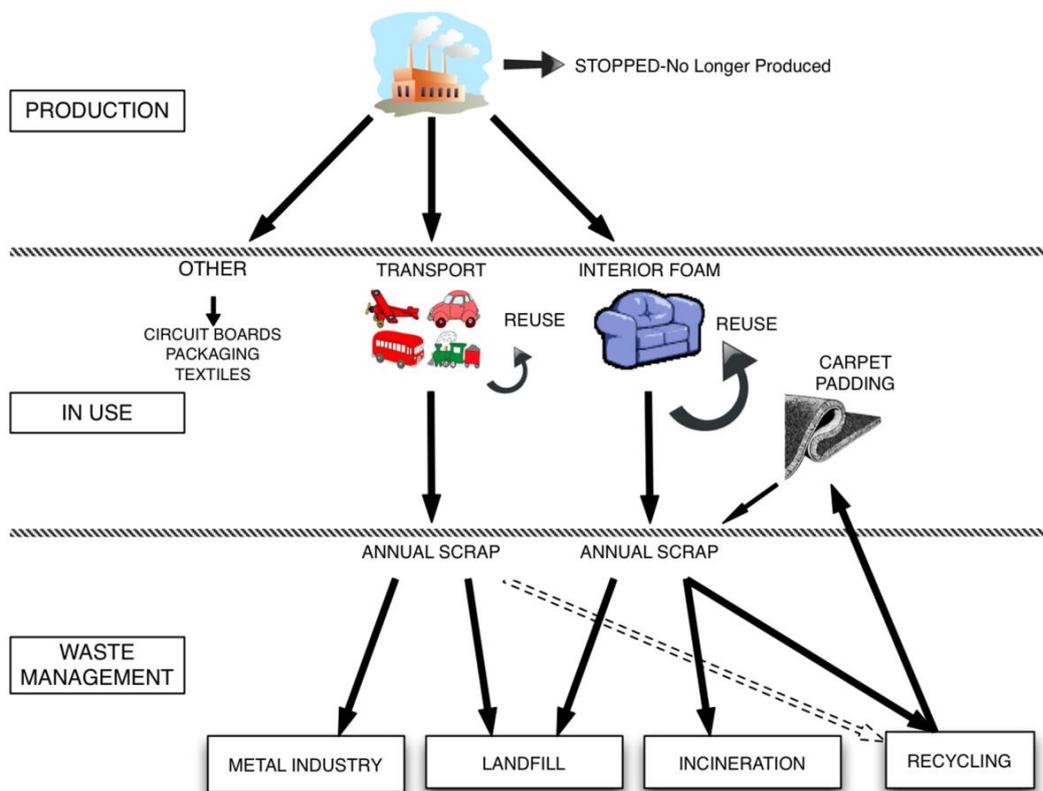
Retífica

⁹http://informea.org/uploads/decisions/stockholm/3754_stockholm-POPRC-5-6-en_4df73f5fbb6d5.pdf

¹⁰ O maior uso de retardadores de chamas em PWB é de tetrabifenol A e derivados.

Eaves (2004) observa que esse processo inovador permitiu que os fabricantes triturassem de forma não criogênica os restos de espuma em pós ultrafinos que representam aproximadamente 20% do material virgem na fabricação de novas espumas.

Medidas BAT/BEP são necessárias para a redução dos riscos de exposição pela separação de materiais contendo POP-PBDEs da espuma PUR (como é descrito no capítulo 6).



(adaptado de Alcock et al., 2003; UNEP, 2010a,b)

FIGURE 2-2: DIAGRAMA ESQUEMATIZADO DA VIDA ÚTIL DO C-PENTABDE

Tradução dos termos da imagem	
Production	Produção
STOPPED-No Longer Produced	INTERROMPIDA – Não é mais produzido
OTHER	OUTROS
TRANSPORT	TRANSPORTES
INTERIOR FOAM	ESPUMA PARA INTERIORES
CIRCUIT BOARDS	PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO
PACKAGING	EMBALAGENS
TEXTILES	TÊXTEIS
REUSE	REUTILIZAÇÃO
CARPET PADDING	ESTOFAMENTO DE CARPETES
IN USE	EM USO

ANNUAL SCRAP	RESÍDUO ANUAL
WASTE MANAGEMENT	GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS
METAL INDUSTRY	INDÚSTRIA DOS METAIS
LANDFILL	ATERRAMENTO
INCINERATION	INCINERAÇÃO
RECYCLING	RECICLAGEM

2.5.2. C-OctaBDE em reutilizações, reciclagem e fluxos de resíduos

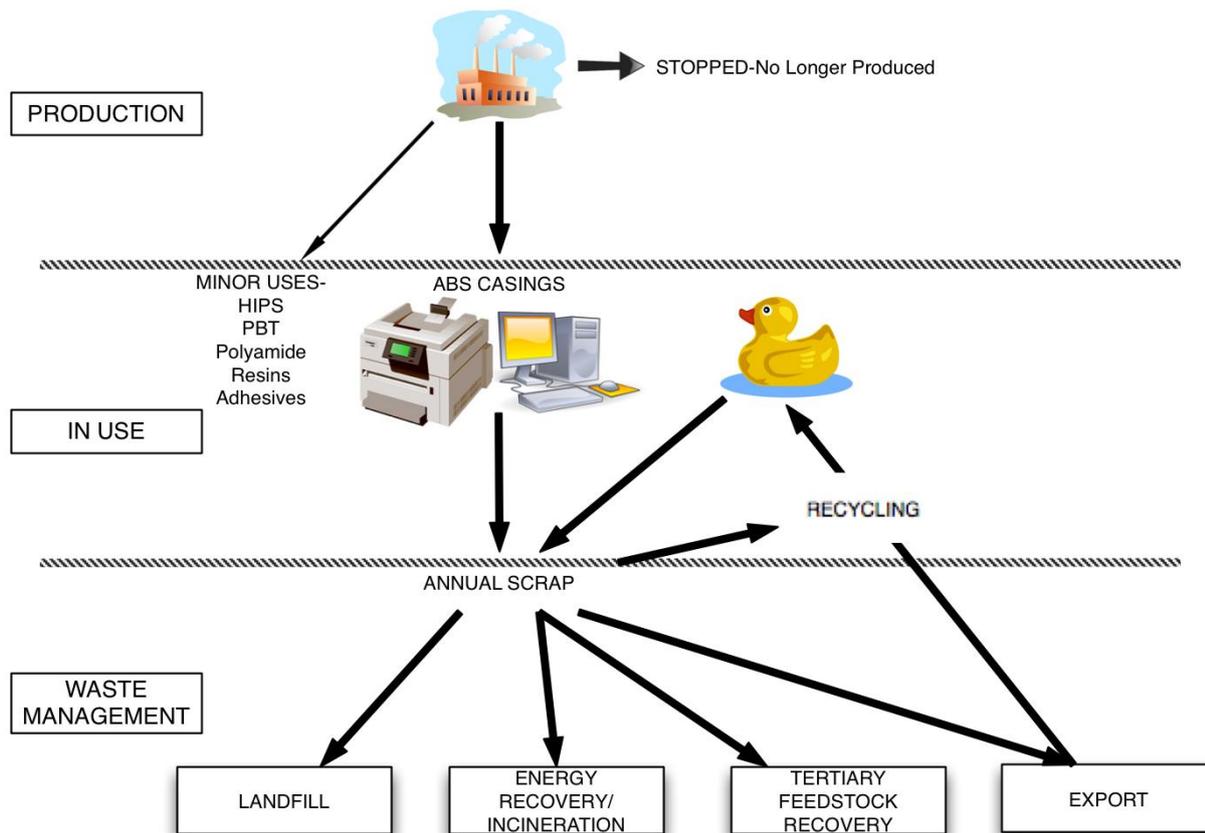
A Europa e o Japão interromperam o uso de c-OctaBDE nos anos 1990. A produção de c-OctaBDE nos Estados Unidos foi interrompida em 2004. O maior conteúdo de c-OctaBDE é encontrado em polímeros (especialmente ABS e HIPS) que são utilizados em EEE e WEEE. A utilização de c-OctaBDE em polímeros no setor de transportes foi limitada.

EEE em uso, EEE de segunda-mão e WEEE

O EEE produzido antes de 2005 pode conter retardador de chamas de c-OctaBDE. As maiores aplicações são monitores CRT de televisões e computadores. Grandes quantidades de EEE e WEEE antigos foram – e em alguns casos ainda são – exportados de países/regiões industrializadas (e.g. Estados Unidos, Europa e Japão) para países em desenvolvimento para reutilização ou reciclagem. Técnicas primitivas de reciclagem para WEEE resultaram em grandes áreas contaminadas em países em desenvolvimento e na exposição dos recicladores e da população geral a contaminantes (Wong et al., 2007; UNEP, 2010a, b).

Plásticos de reciclagem de WEEE e produção de artigos com plástico reciclado

A reciclagem mecânica de plástico para uso posterior é altamente favorável de uma perspectiva de avaliação hierárquica de resíduos e vida útil. No entanto, quando os plásticos são contaminados por POPs e outros materiais perigosos, cuidados específicos tem que ser tomados com relação a como a hierarquia de resíduos é seguida. A reciclagem de WEEE resulta em uma fração de plástico retardador de chamas, possivelmente contendo c-OctaBDE. Alguns plásticos de WEEE são mandados para países em desenvolvimento como a China e a Índia, onde são reciclados em novos artigos. Estudos recentes mostram que plásticos contendo POP-PBDEs e outros BFRs vêm sendo reciclado na produção de artigos que requerem retardadores de chamas, incluindo brinquedos, artigos domésticos e fitas cassete (Hirai and Sakai, 2007; Chen et al., 2009; Chen et al., 2010). Isso mostra que o fluxo de plásticos contendo POP-PBDEs e outros retardadores de chamas para a reciclagem não é bem controlado, e que plásticos contendo POP-PBDEs estão sendo misturados com polímeros não retardadores de chamas para a produção de itens de uso sensível. Portanto, em alguns casos, a utilização de plástico reciclado pode ser consideravelmente mais perigosa que seu uso original (reciclagem da carcaça de uma impressora em um brinquedo que pode ser mordido por uma criança, por exemplo).



(ADAPTED FROM ALCOCK ET AL., 2003)

FIGURA 2-3: DIAGRAMA ESQUEMATIZADO DA VIDA ÚTIL DO C-OCTABDE E POTENCIAL DE EMISSÕES

Tradução dos termos da Imagem	
Production	Produção
STOPPED-No Longer Produced	INTERROMPIDA – Não é mais produzido
MINOR USES- HIPS PBT Polyamide Resins Adhesives	USOS MINORITÁRIOS HIPS PBT Poliamida Resinas Adesivos
ABS CASINGS	CARÇAÇAS DE ABS
IN USE	EM USO
ANNUAL SCRAP	RESÍDUO ANUAL
WASTE MANAGEMENT	GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS
LANDFILL	ATERRAMENTO
ENERGY RECOVERY/INCINERATION	RECUPERAÇÃO DE ENERGIA/INCINERAÇÃO

RECYCLING	RECICLAGEM
TERTIARY FEEDSTOCK RECOVERY	RECUPERAÇÃO TERCIÁRIA DE MATÉRIA-PRIMA
EXPORT	EXPORTAÇÃO

2.6. Separação de materiais contendo POP-PBDEs

As recomendações do Comitê Revisor POP, que foram adotadas pela COP5, enfatizam a importância da separação de materiais contendo POP-PBDEs. Essa recomendação foi feita seguindo uma extensiva “Revisão técnica das implicações de reciclar éteres de penta e octabromodifenilo comercializáveis” para o Comitê de Revisão de POPs (UNEP, 2010a,b). Esse relatório de revisão e o Anexo relacionado devem ser referenciados para informações detalhadas sobre o gerenciamento de POP-PBDEs (UNEP, 2010a,b).

As obrigações provenientes da Convenção de Estocolmo se aplicam apenas aos BFRs listados sob a Convenção, i.e., POP-PBDEs, HBCD e HBB. No entanto, na prática, para conseguir separar materiais contendo POP-PBDEs, a separação de todos os materiais contendo BFRs/bromo de materiais que não contém BFRs/bromo é necessária¹¹.

¹¹ Outras vantagens da separação de plásticos contendo BFRs/bromo dos que não os contém estão compiladas na revisão técnica das implicações de reciclar éteres de penta e octabromodifenilo comercializáveis (UNEP 2010a,b)

3. Princípios gerais e considerações transversais para a reciclagem e o descarte de resíduos contendo POP-PBDEs

3.1. Considerações BAT/BEP gerais

Esse capítulo resume as medidas gerais de segurança ou precauções necessárias no gerenciamento de POP-PBDEs. Tais precauções se aplicam para todo o tipo de produtos e indústrias que envolvem POP-PBDEs e estão relacionados ao gerenciamento de resíduos e ao gerenciamento de vida útil. Orientações que se aplicam apenas a categorias de processo específicas são descritas nos capítulos seguintes.

As orientações de BAT/BEP sobre POPs não intencionais da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007a) descreve brevemente princípios como desenvolvimento sustentável, consumo sustentável, a abordagem preventiva, poluição integrada, internalização de custos ambientais, responsabilidade prolongada dos produtores, produção mais limpa, análise de vida útil, e gerenciamento de vida útil. Esses princípios são todos relevantes para assegurar as BAT/BEP para o gerenciamento de fluxos de material contendo POP-PBDEs nos processos de reciclagem e descarte. Devido a sua importância particular para a determinação das melhores opções de reciclagem e descarte, os conceitos de análise de vida útil e gerenciamento de vida útil estão aplicados nesse documento para todos os principais fluxos de material contendo POP-PBDEs (ver capítulo 3.4).

3.1.1. Sistemas de Gestão Ambiental (EMS)

Estas são técnicas relacionadas a melhora contínua da performance ambiental. Elas fornecem a estrutura para a garantia da identificação, adoção e aderência às opções BAT, e podem ter um importante papel na melhoria da performance ambiental das instalações. De fato, essas boas técnicas/ferramentas de administração interna/gerenciamento frequentemente previnem emissões.

Uma variedade de técnicas de gerenciamento ambiental são determinadas como BAT. O escopo e a natureza de um Sistema de Gestão Ambiental (EMS) geralmente está relacionada à natureza, escala e complexidade da instalação, e à extensão de impactos ambientais que ela pode ter.

BAT/BEP nesse sentido incluem:

Implementação e aderência a um EMS que incorpora, conforme for apropriado para circunstâncias individuais, as seguintes características –

- a. definição de uma política ambiental para a instalação por parte da alta gerência (compromisso por parte da alta gerência é considerada uma pré-condição para a aplicação bem-sucedida de outras características do EMS)
- b. planejamento e estabelecimento dos procedimentos necessários
- c. implementação dos procedimentos, prestando atenção especial a
 - Estrutura e responsabilidade
 - Treinamento, consciência e competência
 - Comunicação
 - Envolvimento dos empregados
 - Documentação
 - Controle eficiente do processo
 - Programa de manutenção
 - Preparo e resposta rápida a emergências
 - Garantia de cumprimento da legislação ambiental.

d. checagem de performance e tomada de ações corretivas, prestando atenção especial a

- Monitoramento e medição
- Ações preventivas e corretivas
- Manutenção de registros
- Auditorias internas independentes (quando possível) para determinar se o sistema de gerenciamento ambiental está conforme os arranjos planejados e vêm sendo apropriadamente implementado e mantido.

e. um compromisso de aumentar continuamente a eficiência energética da instalação através de:

- Desenvolvimento de um plano de eficiência energética
- Utilização de técnicas que reduzam o consumo de energia e, portanto, reduzam tanto emissões diretas (calor e emissões de geração no local) quanto indiretas (emissão de uma central elétrica remota)
- Definição e cálculo do consumo específico de energia da atividade (ou atividades), estabelecendo indicadores chave de performance anualmente (e.g. MWh/tonelada de material/resíduo processado).

Dentro do EMS, ter um plano de gerenciamento de barulho e vibração quando necessário.

A BAT/BEP de gerenciamento de materiais e resíduos gerados pelos processos é:

Ter um plano de gerenciamento de resíduos como parte do EMS, incluindo:

- a. técnicas básicas de gestão interna
- b. técnicas internas de benchmarking

3.2. Gerenciamento de resíduos

3.2.1. Considerações gerais

O gerenciamento de resíduos influencia todas as partes da sociedade e da economia. Diz respeito a autoridades locais, regionais e nacionais e requer uma estrutura legal, um mecanismo financeiro, e a coordenação efetiva entre cidadãos e autoridades em todos os níveis. Além disso, um bom gerenciamento de resíduos não é possível sem um nível adequado de investimento. Para garantir um sistema coerente de gerenciamento de resíduos, é importante que todas as ações, em diferentes níveis, sigam uma estratégia partilhada. Portanto é necessário, ou no mínimo útil, discutir e decidir uma estratégia nacional de gerenciamento de resíduos.

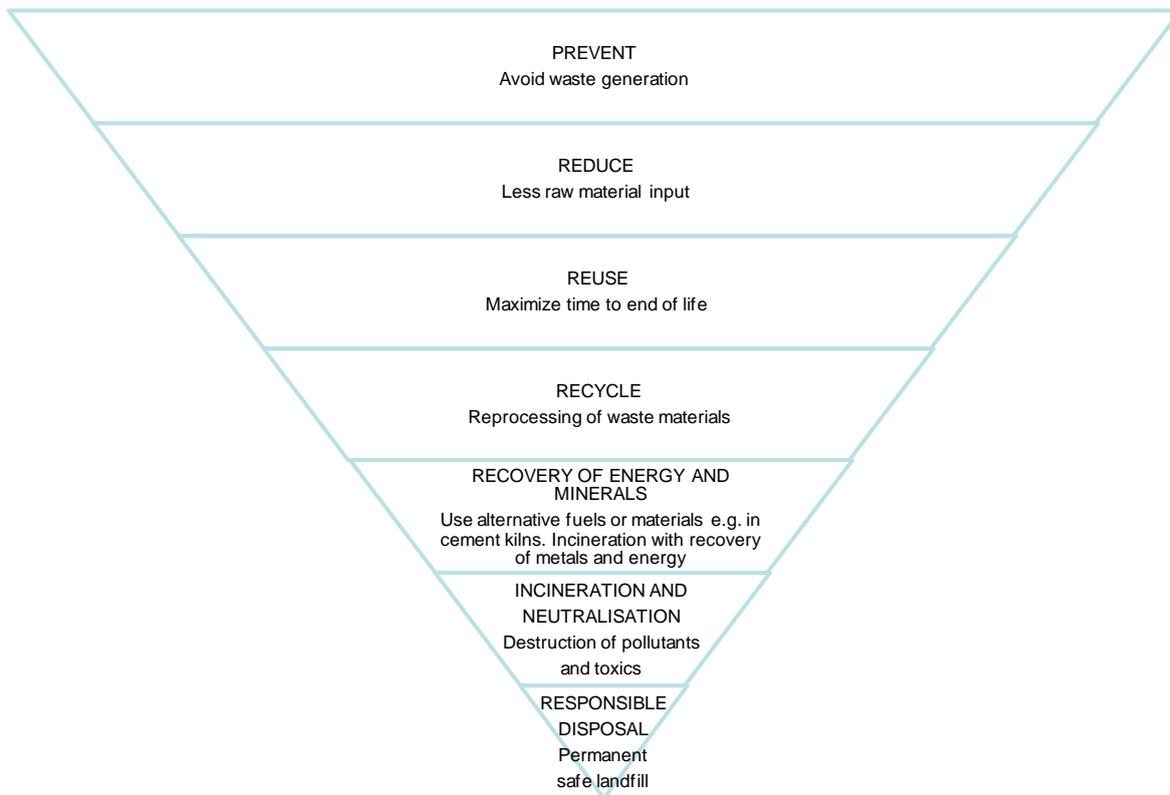
A implementação bem sucedida de qualquer sistema de gerenciamento de resíduos, particularmente em países em desenvolvimento, pode exigir a transferência das tecnologias adequadas e capacitação, de acordo com o Artigo 12 da Convenção.

A COP da Convenção de Estocolmo buscou garantir que os princípios da hierarquia de gerenciamento de resíduos seriam seguidos onde fosse possível (Stockholm Convention, 2007a). As orientações BAT-BEP para o Anexo C da Convenção adotaram a hierarquia mostrada na Figura 3-1.

Cada decisão sempre será influenciada por circunstâncias locais como a disponibilidade de dependências de tratamento de resíduos, mercados alternativos para materiais, e a infraestrutura disponível para coletar, gerenciar e transportar materiais de resíduos de forma segura.

Ao considerar as opções de gerenciamento de material contendo POP-PBDE, é importante ter em mente que os princípios da hierarquia de resíduos (Figura 3-1) não são sempre aplicáveis e isso será abordado/incluído nos capítulos individuais. Questões chave a serem consideradas sobre a reutilização de artigos/materiais contendo POP-PBDE são descritas (capítulos 4 a 6). A presença de POP-PBDEs e PFOS nos grandes fluxos de materiais associados cria desafios associados à reutilização e reciclagem de materiais contendo esses POPs. Uma abordagem mais preventiva é necessária na reutilização e reciclagem de materiais contendo químicos perigosos onde for possível em ciclos fechados de material e a índices de reciclagem mais elevados. Opções de recuperação térmica também são descritas e avaliadas incluindo as limitações do tratamento de resíduos

contendo POP-PBDE. BAT/BEP é descrita para o descarte de resíduos contendo POP-PBDE (Capítulo 8 e Anexo 2).



(UNEP, 2007A)

FIGURA 3-1: HIERARQUIA DO GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS

Tradução dos termos da Imagem	
PREVENT Avoid waste generation	PREVENÇÃO Evitar geração de resíduos
REDUCE Less raw material input	REDUÇÃO Diminuição da entrada de material bruto
REUSE Maximize time to end of life	REUTILIZAÇÃO Maximização do tempo até o fim da vida
RECYCLE Reprocessing of waste materials	RECICLAGEM Reprocessamento de resíduos
RECOVERY OF ENERGY AND MINERALS Use alternative fuels or materials e.g. in cement kilns. Incineration with recovery of metals and energy	RECUPERAÇÃO DE ENERGIA E MINERAIS Utilização de combustíveis ou materiais alternativos e.g. em fornos de cimento. Incineração com recuperação de metais e energia
INCINERATION AND NEUTRALIZATION Destruction of pollutants and toxins	INCINERAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO Destruição de poluentes e toxinas
RESPONSIBLE DISPOSAL	DESCARTE RESPONSÁVEL

Resíduos contendo POP-PBDE, em particular WEEE e ELV, foram reconhecidos na última década como uma parte crucial dos esquemas e estratégias nacionais de gerenciamento de resíduos. Grandes bens de consumo contendo espuma PUR, como mobília, colchões, e espumas de isolamento atualmente não estão sendo gerenciados de maneira sustentável na maioria dos países.

Portanto o levantamento, e em particular a abordagem BAT/BEP com relação a reciclagem e gerenciamento no fim da vida útil desses grandes fluxos de material contendo químicos potencialmente perigosos, deveria ser incluso como um componente importante dos esquemas nacionais de gerenciamento de resíduos, considerando os seguintes conceitos de vida útil.

3.2.2. Instalações e processos de gerenciamento de materiais/resíduos

Vários dos processos descritos neste documento estão relacionados a produtos/materiais após suas vidas enquanto produto estão completas. Em outras palavras, eles envolvem reciclagem, recuperação de material/energia ou descarte já que esses são os mais relevantes para os fluxos de material contendo POP-PBDE. Com relação ao gerenciamento de materiais/resíduos, as BAT/BEP genéricas para sistemas de gerenciamento de materiais/resíduos descritas aqui buscam aumentar os conhecimentos sobre materiais e resíduos recebidos, e sobre como depositar, manejar e descartar esses resíduos de forma adequada, bem como aumentar os conhecimentos sobre materiais e resíduos que saem das instalações.

Sistema de Gerenciamento de Material/Resíduos

O objetivo das BAT/BEP é estabelecer um sistema que garanta a rastreabilidade do tratamento de materiais e resíduos através das seguintes características:

- a. Um procedimento de documentação do uso e tratamentos de materiais e resíduos através de fluxogramas e balanço de massas.
- b. Um procedimento para realizar a rastreabilidades dos dados através de vários passos operacionais (e.g. pré-admissão/admissão/armazenamento/tratamento/despacho). Registros podem ser feitos e atualizados de forma contínua para refletir as entregas, tratamentos no local e despachos. Os registros são tipicamente mantidos por um mínimo de seis meses após o despacho dos resíduos.
- c. Um sistema claro de referência e registro sobre as características dos resíduos e a fonte do fluxo de resíduos que esteja sempre disponível.
- d. Isso pode consistir em um banco de dados computadorizado ou em uma série de bancos de dados, que são regularmente gravados. O sistema de rastreamento para controle de inventário/estoque de materiais/resíduos deve incluir a data de chegada na instalação, detalhes sobre o produtor do resíduo, um código de identificação único, resultados de análises de pré-admissão e admissão, uma descrição de pacote tipo e tamanho, rotas de tratamento/descarte pretendidas, um registro preciso da natureza e quantidade de materiais/resíduos existentes na instalação incluindo todos os detalhes sobre periculosidade e onde o material/resíduo está fisicamente localizado com relação ao plano da dependência, e em qual momento da rota de tratamento designada o material/resíduo está em tempo real.
- e. Barris e outros recipientes móveis devem ser movimentados entre locais diferentes (ou carregados para remoção da instalação) apenas sob instruções vindas do gerente adequado, garantido que o sistema de rastreamento de resíduos registre essas mudanças.

Ter e aplicar regras para mistura/combinção orientadas para restringir os tipos de resíduos que podem ser misturados/combinados, para evitar o aumento de emissão de poluição dos tratamentos a jusante de resíduos. Essas regras precisam considerar o tipo de materiais/resíduos (e.g. perigosos, não perigosos), tratamento de

resíduos a ser aplicado bem como o seguimento de passos que serão realizados na saída dos resíduos (ver abaixo).

Um procedimento de segregação e compatibilidade deve estar implementado, incluindo:

- a. Registros detalhados e precisos do teste, incluindo qualquer reação que incite parâmetros de segurança (aumento de temperatura, geração de gases ou picos de pressão); um registro dos parâmetros da operação (mudanças de viscosidade e separação ou precipitação de sólidos) e quaisquer outros parâmetros relevantes, como a geração de odores.
- b. Empacotar contentores de químicos em barris separados com base em sua classificação de periculosidade. Químicos que são incompatíveis (e.g. oxidantes e líquidos inflamáveis) não devem ser armazenados no mesmo barril.

Ter uma abordagem para melhorar a eficiência do tratamento de resíduos. Isso costuma incluir achar indicadores adequados para relatar a eficiência do tratamento de resíduos e um programa de monitoramento.

Produção de um plano estruturado de gerenciamento de acidentes e ter e usar adequadamente um diário de incidentes.

Materiais e resíduos recebidos

Para melhorar o conhecimento sobre os materiais e resíduos recebidos, a BAT/BEP deve ser manter informação precisa sobre materiais/resíduos recebidos nas respectivas dependências. Esse conhecimento deve considerar os materiais/resíduos saíntes, o tratamento que será realizado, o tipo de material/resíduo, a origem do material/resíduo, os procedimentos recomendados e os riscos envolvidos.

Implementar um procedimento de pré-admissão contendo, no mínimo, os seguintes itens:

- a. Teste de materiais/resíduos sendo recebidos com relação ao tratamento planejado.
- b. Certificação que toda a informação necessária sobre a natureza do processo(s) produtor de material/resíduos seja recebida, incluindo a variabilidade dos processos. A equipe responsável por lidar com um possível processo de pré-admissão deve saber devido a sua profissão e/ou experiência lidar com todas as questões relevantes necessárias para o tratamento desses materiais/resíduos na instalação.
- c. Um sistema de fornecimento e análise de amostra(s) representativa do material/resíduo vindo do processo de produção do material/resíduo para o detentor atual. Se e.g. uma dependência de reciclagem WEEE quiser mandar plásticos para reciclagem adicional pode ser exigido que eles forneçam dados sobre o conteúdo POP-PBDE. Uma metodologia para amostragem e análise de POP-PBDE em plástico WEEE é descrita nas Orientações de análise dos novos POPs nos artigos e em Wäger et al. (2010).
- d. Um sistema para verificar cuidadosamente, caso não se esteja lidando diretamente com o produtor do resíduo, a informação recebida no estágio pré-admissão. Incluindo os detalhes de contato do produtor do resíduo e uma descrição apropriada do material/resíduo com relação a sua composição e periculosidade.
- e. Se certificar que a classificação esteja de acordo com a legislação nacional e seja fornecida.
- f. Identificar o tratamento adequado para cada resíduo a ser recebido na instalação, identificado um método adequado de tratamento para cada novo material/resíduo através de inquérito e tendo uma metodologia clara para avaliar o tratamento de resíduos. Devendo considerar as propriedades físicas e químicas do material/resíduo individual e as especificações para o material/resíduo tratado.

Implementar um procedimento de admissão contendo, no mínimo, os seguintes itens:

a. um sistema claro e específico que permita que o operador aceite o material/resíduos na dependência de recebimento apenas se um método de tratamento e uma rota de descarte/recuperação para o resultado do tratamento estejam determinados.

Com relação ao planejamento para a admissão, é necessário garantir a capacidade de armazenamento para tratamento e as condições de despacho (e.g. critérios de admissão da saída por parte da outra instalação) também sejam respeitadas.

b. medidas sejam existentes para documentar e lidar com materiais/resíduos aceitáveis recebidos na instalação, como um sistema de pré-reserva, para garantir e.g. que recursos suficientes estejam disponíveis.

c. critérios claros e não ambíguos para a rejeição de resíduos e o relato de todas as violações de conformidade.

d. exista um sistema para identificação do limite de capacidade máxima de material/resíduos que podem ser armazenados nas dependências.

e. a inspeção visual do material/resíduo recebido para certificação de que ele está de acordo com a descrição recebida durante o processo de pré-admissão.

Implementar diferentes procedimentos de amostragem para materiais/resíduos diferentes entregues em grande volume e/ou em containers. Esses procedimentos de amostragem podem conter os seguintes itens:

- a. Procedimentos de amostragem baseados em uma abordagem de risco. Alguns elementos a serem considerados são o tipo de material/resíduo (e.g. perigoso ou não perigoso) e o conhecimento do cliente (e.g. produtor de resíduos).
- b. Checagem dos parâmetros físico-químicos relevantes. Os parâmetros relevantes estão relacionados ao conhecimento do material/resíduo necessário em cada caso para o registro de todos os resíduos/materiais.
- c. Ter procedimentos de amostragem adequados. O procedimento deve conter um sistema de registro do número de amostras e grau de consolidação.
- d. Testar antes de aceitar.
- e. Um sistema para determinação e registro.
- f. Um sistema para garantir que as amostras de material/resíduos sejam analisadas caso necessário. O POP-PBDE pode ser analisado caso o material seja considerado para reciclagem adicional. O rastreio de bromo (ver Capítulo 3.6) pode ser utilizado como parâmetro substituto para maiores decisões.

Ter uma instalação de recepção que cumpra com, no mínimo, os seguintes critérios:

- a. Um laboratório para análise de amostras na velocidade exigida pela BAT. Normalmente isso requer um sistema de garantia de qualidade robusto, métodos de controle de qualidade e a manutenção de registros adequados para armazenar os resultados das análises. Particularmente para resíduos perigosos, isso costuma significar que o laboratório precisa ser no local. Já que POP-PBDEs exigem uma análise sofisticada (ver os artigos da Orientação sobre análise dos novos POPs) esse monitoramento normalmente não acontece nas dependências.
- b. Ter uma área de armazenamento dedicada a quarentena bem como processos redigidos para o gerenciamento de resíduos rejeitados. Se a inspeção ou análise indicar que os resíduos não cumprem os critérios de admissão (incluindo e.g. barris danificados, corroídos ou sem rótulo) então o material/resíduo poderá ser armazenado temporariamente de forma segura. Esse local de armazenamento e esses procedimentos devem ser elaborados e geridos de forma a promover o gerenciamento rápido (tipicamente em questão de dias ou menos) para encontrar uma solução para aquele material/resíduo.

- c. Ter um procedimento claro lidando com resíduos que a inspeção e/ou análise provar que não cumprem com os critérios de admissão ou não se enquadra na descrição recebida durante o processo de pré-admissão. O processo deve incluir todas as medidas conforme exigido pela licença ou legislação nacional/internacional para informar as autoridades competentes, armazenar o material de forma segura para qualquer período de transição ou rejeitar o material/resíduo e o enviar de volta para o produtor ou qualquer destino autorizado.
- d. Transferir o material/resíduo para armazenamento apenas após admissão.
- e. Marcar as áreas de inspeção, descarregamento e amostragem em um plano da instalação.
- f. Ter um sistema de drenagem estanque caso necessário.
- g. Um sistema para garantir que a equipe da instalação envolvida na amostragem, checagem e análise seja devidamente qualificada e treinada, e que o treinamento seja atualizado regularmente.
- h. A aplicação de um sistema de rastreio de resíduos com identificação única (rótulo/código) para cada recipiente no estágio. O identificador irá conter ao menos a data de chegada e o código do resíduo.

Armazenamento e manuseio

Materiais e resíduos contendo POP-PBDE (e.g. resíduos eletrônicos, resíduos de trituração, espumas PUR) costumam ter que ser armazenados e manuseados antes do tratamento ou descarte final. Armazenamento BAT/BEP deve incluir as seguintes técnicas:

- a. localização de áreas de armazenamento longe de fluxos de água e perímetros sensíveis, e de forma a eliminar ou minimizar o manuseio duplo de resíduos dentro da instalação.
- b. garantia de que a infraestrutura de drenagem da área de armazenamento pode conter qualquer escoamento contaminado possível e que a drenagem de resíduos incompatíveis não entrará em contato.
- c. utilização de área/depósito específico equipado com todas as medidas necessárias relacionadas ao risco específico dos resíduos e.g. laboratório para separação e reembalagem. Esses resíduos serão separados de acordo com classificação de periculosidade, considerando qualquer potencial de problemas de incompatibilidade, e reembalagem caso necessário. Depois disso, eles serão transferidos para a área de armazenamento adequada.
- g. devem ser consideradas as medidas de proteção contra incêndios exigidas para o armazenamento de resíduos plásticos (ver Convenção da Basileia 2002).
- h. armazenamento de resíduos orgânicos líquidos com ponto de inflamação baixo sob uma atmosfera de nitrogênio para os manter inertes. Cada tanque de armazenamento deve ser colocado em uma área de retenção à prova d'água. Efluentes gasosos são coletados e tratados.

Aplicar as seguintes técnicas no manuseio de resíduos:

- a. ter sistemas e procedimentos para garantir que os resíduos sejam transferidos para o armazenamento adequado em segurança.
- b. ter um sistema de gerenciamento para o carregamento e descarregamento de materiais/resíduos na instalação, que também deve considerar quaisquer riscos que essas atividades implicam.
- c. garantir que uma pessoa qualificada assista a instalação recebedora para checar os resíduos recebidos de origem desconhecida ou resíduos indefinidos (especialmente se estiverem em barris), para classificar as substâncias adequadamente e para embalar em recipientes específicos. Em alguns casos, os recipientes individuais devem ser protegidos de danos mecânicos no barril e devem ser adaptados às propriedades do resíduo embalado.

Maximizar o uso de embalagens re-utilizáveis (barris, contêineres, IBCs, *paletts*, etc.)

Materiais e resíduos saintes

Para melhorar o conhecimento e gerenciamento de resíduos/materiais saintes a BAT/BEP é:

- Analisar e garantir a qualidade e composição de material/resíduo que sai do processo de acordo com os parâmetros relevantes importantes para a companhia/installação recebedora.
- Avaliar como e onde os resíduos podem ser reutilizados, de forma consistente com o gerenciamento ambientalmente seguro, como matéria prima para outra indústria.
- Garantir que os materiais e resíduos sejam rotulados de acordo com o catálogo de gerenciamento de resíduos e outros critérios de rotulagem do país¹².
- Garantir que materiais contaminados sejam apenas entregues para companhias com capacidade de tratamento e estrutura de gerenciamento adequadas existentes. Para os resíduos a adequação das tecnologias de tratamento deve ser garantida (e.g. categoria de aterro, coprocessamento em fornos de cimento com BAT, incineradores com BAT).

3.2.3. Responsabilidade do produtor

Produtores e outras partes interessadas tem responsabilidades que podem ser estabelecidas através de iniciativas como a política integrada de produtos da EU;¹³ sua estratégia temática sobre a prevenção e reciclagem de resíduos¹⁴ e diretrizes associadas a essa conjuntura;¹⁵ o programa de responsabilidade estendida do produtor das orientações relacionadas da Organização pela Cooperação Econômica e Desenvolvimento e orientações relacionadas (OECD, 2001); o conceito de gestão de produtos; e através de outras iniciativas. Em alguns casos pode ser útil obrigar os produtores a receber de volta certos produtos no fim da vida útil e garantir seu tratamento ambientalmente seguro (UNEP, 2007a).

Artigos contendo POP-PBDE incluem fluxos importantes de materiais para os quais a responsabilidade do produtor pode ser a chave para seu gerenciamento global. Tais esquemas regulatórios já existem em algumas regiões para veículos e EEE, passando a responsabilidade de gerenciamento no fim da vida útil ao produtor. Outros fluxos de materiais POP-PBDE, como espuma de isolamento, colchões ou mobília, podem ser tratados utilizando essa abordagem.

3.3. Gerenciamento de vida útil

3.3.1. Histórico

O gerenciamento da vida útil (LCM) foi definido como um conceito integrado para o gerenciamento da vida útil total de bens e serviços em direção a produção e consumo mais sustentável, com base nas ferramentas processuais e analíticas existentes e integrando aspectos econômicos, sociais e ambientais (UNEP, 2007a).

A avaliação da vida útil (LCA) é uma técnica abrangente que quantifica impactos ecológicos e à saúde humana de um artigo ou sistema durante seu ciclo de vida completo (UNEP, 2011; European Commission JRC, 2010). A LCA foi aplicada a sistemas de reciclagem incluindo uma avaliação abrangente dos sistemas de coleta e recuperação suíços para WEEE (Hischier et al., 2005; Wäger et al., 2011). Uma versão direcionada da abordagem LCA/LCM, que defina limites, pode ser útil na formulação de estratégias de gerenciamento de POP-PBDE em países de baixa e média renda cujas tecnologias e abordagens à reciclagem são diferentes das de países desenvolvidos e necessitam ser mais trabalho intensivas. Por exemplo, essa abordagem pode levar a uma melhor separação de materiais reciclados em instalações de desmantelamento de WEEE, e, portanto, atingir maiores valores e operações melhoradas dos negócios de reciclagem. Recentemente outro modelo de avaliação de tecnologias ambientais foi desenvolvido, com o objetivo principal de fazer a avaliação da vida útil (LCA) de sistemas

¹² No contexto brasileiro, a norma ABNT 10004:2004 – Resíduos sólidos – Classificação.

¹³ <http://ec.europa.eu/environment/ipp/>

¹⁴ <http://ec.europa.eu/environment/waste/strategy.htm>

¹⁵ <http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/index.htm>

complexos que lidam com fluxos de materiais heterogêneos (Clavreul et al. 2014).

Exemplos de considerações sobre LCA/LCM são discutidos brevemente abaixo. Informações sobre gerenciamento de vida útil também estão compiladas na Tabela 1-1.

3.3.2. Considerações sobre vida útil para a fração de polímero de veículos

Até hoje poucos artigos abordaram LCA para esse fluxo de resíduos (Vermeulen et al., 2011). Existe consenso de que aterros são a opção menos preferível, porém conclusões gerais sobre as alternativas diferem um pouco dependendo de previsões e dos limites do sistema (Boughton and Horvath, 2006; Ciacci et al., 2010; Duval et al., 2007).

De acordo com Boughton e Horvath (2006), a co-combustão de ASR em fornos de cimento é a opção mais vantajosa e prática a curto prazo, presumindo que a co-combustão de ASR não afetaria a liberação de emissões, qualidade do cimento ou operação do forno (ver Capítulo 7.3). Ciacci et al. (2010) observou que a recuperação avançada de material através de tratamentos pós-trituração seguidos de recuperação de energia e reciclagem de matéria prima resultam nos benefícios ambientais mais altos.

Ambos estudos confirmaram, no entanto, que as condições de mercado ainda precisam ser melhoradas para permitir reciclagem lucrativa de plásticos automotivos (Duval et al., 2007). Tais barreiras econômicas ou incertezas mercadológicas frequentemente dificultam a aplicação em larga escala de métodos alternativos de tratamento de ASR (Vermeulen et al., 2011). O preço dos polímeros provavelmente irá aumentar com a diminuição dos recursos petrolíferos e o aumento dos custos da energia, portanto é prevista que a reciclagem se torne mais atrativa economicamente no futuro, e é provavelmente a BAT/BEP para o gerenciamento de ASR.

3.3.3. Considerações sobre vida útil para a reciclagem de plásticos WEEE e WEEE

Hischier et al. (2005) examinou os sistemas suíços de retomada e reciclagem, e demonstrou através de LCA que o impacto ambiental da reciclagem de WEEE foi muito menor que do cenário de base alternativo, considerando tanto a incineração de WEEE quanto a produção primária a partir de matérias primas. Esse estudo foi feito em um país industrializado onde a reciclagem é feita de forma ambientalmente segura. Esse pode não ser o caso na maioria dos países em desenvolvimento, portanto as considerações de vida útil podem ser adotadas em cada caso específico na elaboração dos processos das companhias de reciclagem para garantir que os processos propostos irão reduzir os impactos ambientais gerais considerando as situações específicas de cada país.

Além disso, os impactos ambientais de vida útil de produção de plásticos pós-consumo a partir de resíduos misturados do tratamento WEEE em uma instalação de reciclagem da Europa Central, mostram que, da perspectiva dos clientes que produzem os resíduos e dos clientes que compram os plásticos reciclados, a reciclagem é claramente superior às alternativas consideradas no estudo (i.e. incineração municipal de resíduos sólidos (MSWI) e produção de plásticos virgens) (Wäger and Hischier 2015).

3.3.4. Considerações sobre vida útil para o gerenciamento de espuma PUR

Já que a espuma PUR é enviada para aterros ou incinerada, na maioria dos países, o ciclo de vida atual de PUR poderia ser melhorado de forma mais sustentável. Existe potencial de melhora com a reciclagem horizontal de espuma PUR. Enquanto a espuma PUR pode ser reutilizada através da trituração em um novo polímero ou recuperada por glicólise, a extensão em que isso pode ser feito é limitada. A utilização em larga escala de espuma PUR para fazer amortecimento de carpetes acontece atualmente apenas na América do Norte. O material do amortecimento pode ser reciclado novamente.

3.3.5. Considerações sobre vida útil para a recuperação de bromo

Algumas tecnologias foram desenvolvidas para retirar o bromo de fluxos de materiais contendo POP-PBDE/BFR (ver o Anexo 3). Nenhuma instalação em larga escala foi operada para esse propósito ainda e não há indícios de implementação desse tipo de reciclagem em ciclo fechado.¹⁶ Essa lacuna precisa ser preenchida para um fluxo de substâncias sustentável. A ênfase aumentada na separação de plásticos contendo bromo, devido às limitações técnicas atuais para a separação apenas de plásticos contendo POP-PBDE, pode ser desencadeada a partir das atividades relacionadas à Convenção de Estocolmo, que podem oferecer opções para a coleta de mais materiais enriquecidos de bromo, o que pode então motivar o desenvolvimento dos processos de recuperação de bromo.

A recuperação do bromo (ver Anexo 3) poderia oferecer oportunidades de geração de renda, caso esse tipo de empreendimento fosse apoiado por políticas e regulamentações, para contribuir com os custos em casos onde os plásticos não podem ser reciclados diretamente. Para encorajar essa opção, os custos totais (incluindo custos externos) do tratamento térmico dos aterros precisam ser avaliados. Para dependências térmicas isso pode incluir o custo ambiental das emissões, corrosão das instalações e descarte adequado das cinzas. O custo adicional de um incinerador de resíduos perigosos é de 10€ por 0.1% de bromo em adição ao custo básico por tonelada de lixo entregue (Wien Energie GmbH, 2014). Isso reflete apenas os custos operacionais mais altos sem considerar os custos ambientais. No caso do descarte de resíduos, o preço precisa refletir o custo de aterros planejados e dos cuidados à posteriori à longo prazo (ver Capítulo 8 e Anexo 3).

3.4. Monitoramento de bromo POP-PBDEs nos polímeros

A COP5 recomendou que a separação de artigos contendo POP-PBDE exija a triagem e detecção de materiais POP-PBDEs ou que contenham bromo. Um desafio, e pré-requisito, é a detecção rápida e confiável de POP-PBDEs em artigos, que permitiria a separação de materiais contendo POP-PBDE nos processos de reciclagem. Essas tecnologias são discutidas em *Guidance on screening and analysis of POPs in Articles and Products* (UNEP, 2013b). Sua aplicabilidade e potencial de uso são então discutidas nas seções descrevendo BAT/BEP para o tratamento de materiais e fluxos de reciclagem avaliados por sua aplicabilidade, incluindo considerações sobre países em desenvolvimento nas próximas seções.

Informações sobre o monitoramento e análise de PBDE e outros POP-BFRs em artigos e produtos são descritas no *"Draft guidance on Sampling, Screening and Analysis of Persistent Organic Pollutants in Products and Articles"* (UNEP, 2013c) da Convenção de Estocolmo. Esse documento de monitoramento fornece orientação passo a passo sobre monitoramento (amostragem, triagem e análise) de conteúdo POPs-PBDEs em artigos e produtos em uso (UNEP 2013c).

¹⁶ Além disso, a taxa de reciclagem de polímeros contendo BFR é baixa (estimada para polímeros de WEEE em 8% para a EU; PlasticsEurope, 2010) e apenas parte desses materiais é reciclada em polímeros retardadores de chamas. Portanto, o fluxo de substâncias de BFRs não pode ser considerado como sustentável atualmente.

4. BAT/BEP específicas: plástico contendo POP-PBDE/BFR em EEE/WEEE

A maior utilização de c-OctaBDE era para invólucros plásticos de EEE (ver Capítulos 2.3.2 e 2.5). Portanto, invólucros plásticos de EEE e resíduos plásticos de WEEE representam a maior quantidade de acúmulo e fluxo de reciclagem de c-OctaBDE. Portanto é especialmente relevante para o gerenciamento de BAT/BEP.

O gerenciamento de plásticos contendo POP-PBDE precisa ser avaliado e abordado em um quadro maior de BAT/BEP para o gerenciamento e tratamento de EEE e WEEE. Descrever BAT/BEP para a reciclagem de WEEE está além do escopo deste documento. No entanto, BAT/BEP para o gerenciamento de reciclagem (selecionada) são estabelecidas e.g. no contexto da Convenção da Basileia e a nível nacional (e.g. a VDI 2343, na Alemanha, 2007). A primeira orientação internacional a esse respeito foi estabelecida para os equipamentos das tecnologias da informação e da comunicação (ICT) sob a Parceria para Ação sobre Equipamentos de Computador (PACE) (Convenção da Basileia e UNEP, 2011).

Os seguintes documentos de orientação podem ser consultados para o gerenciamento de EEE e WEEE:

- *Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies: Recycling from E-waste to Resources* (UNEP e StEP, 2009).
- *Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Penta and Octabromodiphenyl Ethers and Annexes* (UNEP, 2010a,b).
- *Guideline on Environmentally Sound Material Recovery/Recycling of End-of-Life Computing Equipment* (Convenção da Basileia e UNEP, 2011).
- *Draft technical guidelines on transboundary movements of electronic and electrical waste and used electrical and electronic equipment, in particular regarding the distinction between waste and non-waste under the Basel Convention* (Convenção da Basileia 2014).

4.1. Reutilização de EEE

De acordo com a hierarquia do gerenciamento de resíduos, o reparo e reutilização de EEE é a melhor opção de gerenciamento no fim da vida útil (ver Figura 3-1). Reutilização e renovação de EEE aumenta a vida útil dos produtos, assim poupando energia para a fabricação de novos equipamentos e diminuindo os impactos ambientais da mineração para matérias primas. Já que a maioria dos usos de c-OctaBDE foram interrompidos antes de 2000, restam poucos itens de EEE ainda contendo POP-PBDEs. Portanto o setor da reutilização para itens de EEE provavelmente não é muito impactado por POP-PBDEs. Monitores CRT e TVs representam uma exceção, que ainda aparece em volumes significantes no mercado de reutilização, especialmente nos países em desenvolvimento. Deve ser dada atenção em especial ao EEE proveniente do mercado dos EUA, onde o c-OctaBDE ainda era produzido até 2004 (UNEP 2010b).

Com relação a resíduos de placas de circuito impresso (WPCBs) Wang e Xu (2015) apresentam uma revisão do status, das regulações relacionadas e tecnologias para reciclagem desse tipo de resíduo e sua otimização e integração com as abordagens existentes na China.

4.2. Considerações sobre materiais na reciclagem de plásticos contendo POP-PBDEs

A reciclagem de materiais contendo POP-PBDE não é recomendada pela COP5 e as razões são detalhadas nos relatórios POPRC (UNEP, 2010a, b) bem como em outros estudos (Wäger et al., 2010), e na União Européia (EU) pelo Regulamento EU-POP e sua emenda mais recente No. 1342/2014. Além disso, para a Europa a Diretiva

(Directive 2011/65/EU, European Commission, 2011c) RoHS (Restrições para Substâncias Perigosas) é de grande relevância para a colocada de EEE no mercado, e também restringe o c-DecaBDE em EEE.¹⁷ A soma de todos os compostos POP-PBDE não deve exceder 1000 mg/kg de material homogêneo. Regulamentações similares foram estabelecidas em outros países.

A reciclagem do plástico WEEE faz sentido de uma perspectiva ambiental e econômica já que ele é produzido quase inteiramente a partir petroquímicos fósseis.¹⁸ Sua produção também consome quantidades similares de combustíveis fósseis como matéria prima (Hopewell et al., 2009). Apesar da intensidade de combustíveis fósseis nos plásticos, e da termoeficiência baixa da maioria dos processos de recuperação de energia¹⁹, alguns países queimam a maioria de seus resíduos plásticos (Hopewell et al., 2009). Apesar disso se 50% dos plásticos WEEE do mercado europeu fossem reciclados, a diminuição de emissões de CO₂ seria de 2 milhões de toneladas, e mais de 10 milhões de quilowatt horas de energia seriam poupadas em energia exigida para converter petroquímicos em plásticos (Slijkhuis, 2011). Com esse nível de reciclagem, recicladores de WEEE se tornariam mais econômicos pois seu maior fluxo de resíduos seria transformado em um recurso. Existiriam benefícios ambientais e sociais significantes desse tipo de reciclagem caso as medidas necessárias para prevenção da exposição de trabalhadores e o uso adequado dos plásticos resultantes, para a proteção dos consumidores, fossem garantidos. Trabalhos adicionais seriam criados, já que a reciclagem de plástico é mais trabalho intensiva que a produção de polímeros virgens (Slijkhuis, 2011).

De uma perspectiva econômica, a combinação de tecnologias de separação pode resultar em um processo econômico de produção de plástico livre de PBDE a partir de WEEE, que pode ser reciclado (ver Figura 4-3; Capítulo 4.4).

4.2.1. Tipos e composição de plásticos contendo POP-PBDE

A reciclagem de WEEE e as atividades de reciclagem normalmente não são otimizadas para a separação de plásticos contendo PBDE (UNEP, 2010a, b). Na maioria das instalações a trituração de WEEE resulta em uma fração de plástico misturado, enquanto a indústria da reciclagem processa diferentes categorias (e.g. TV/monitores, PCs, produtos da linha branca, pequenos eletrônicos, luminárias, etc). Essa parcela final rica em polímeros a partir do WEEE pode ter uma composição média (ver Figuras 4-1 e 4-2).

Uma grande proporção de plásticos WEEE é vendida como polímero misturado, principalmente na China ou Índia (UNEP, 2010b). No entanto, em várias partes do mundo, as frações de polímeros e particularmente os resíduos de trituração são enviados para aterros (ver capítulos 6 e 8) ou incinerados (ver capítulo 7), frequentemente em instalações não BAT/BEP.

As quatro principais razões para a reciclagem limitada de plásticos misturados de WEEE são (UNEP 2010b):

- A reciclagem de materiais de plástico secundário pelas indústrias tem especificações rígidas em relação à qualidade do plástico, tanto quimicamente (cumprimento da Diretiva ROHS; Comissão Europeia 2011c e, respectivamente a Regulamentação EU-POP No. 850/2004 emendada pelo No. 1342/2013), e em relação às propriedades materiais, que devem ser levadas em consideração.
- Frações de plástico WEEE frequentemente contém 15 ou mais tipos de plásticos diferentes e um certo grau de contaminação cruzada é inevitável em sua prática (ver Figura 4-2, Dimitrakakis et al., 2009). Apesar de três polímeros (ABS, OS, PP²⁰) representarem entre 70% e 85% do total, a separação eficiente das misturas apresenta desafios técnicos difíceis.

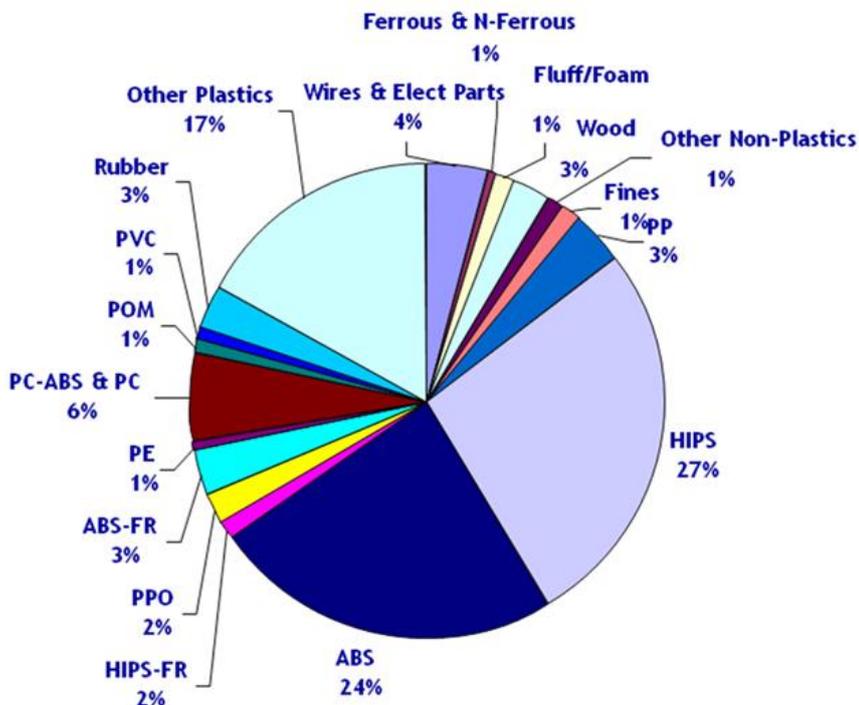
¹⁷C-DecaBDE ainda pode ser reciclado para aplicações que não EEE.

¹⁸Hopewell (2009) sugeriu que cerca de 4% da produção de petróleo anual é convertida diretamente em polímeros de matéria prima petroquímica.

¹⁹Entre 17-30% sem calor combinado e a potência de um incinerador moderno (Comissão Europeia, 2006).

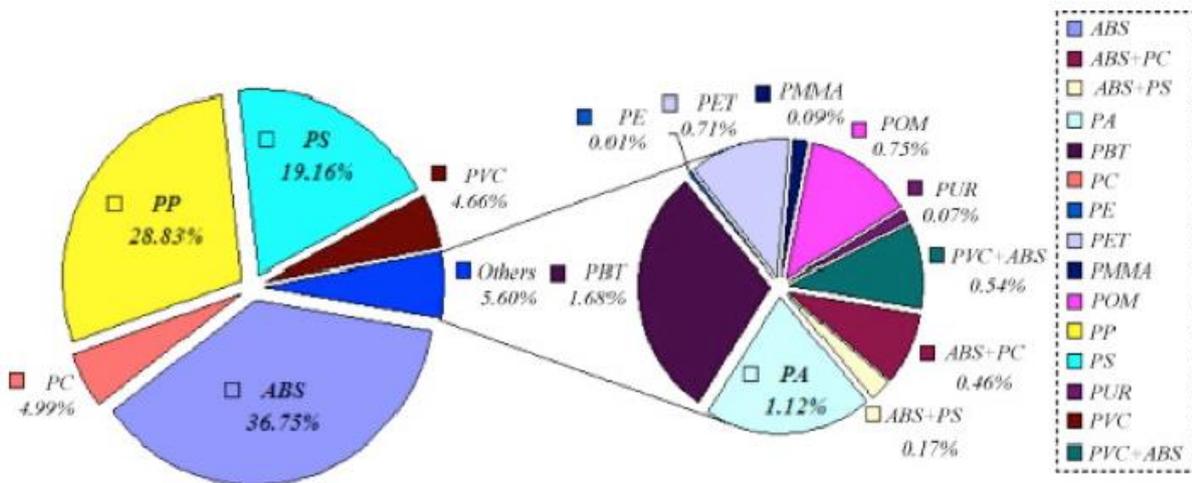
²⁰Normalmente sem/com pouco POP-PBDE ou PBB.

- Plásticos WEEE podem conter POP-PBDEs listados pela Convenção e também c-DecaBDE²¹ listado pela Diretiva RoHS. Portanto os consumidores potenciais estão em risco devido ao contato com artigos plásticos contaminados reciclados a partir de WEEE.
- Vários grandes fabricantes necessitam da produção de volumes maiores com propriedades e performance idênticas e é difícil obter isso a partir do plástico heterogêneo de WEEE.



(POLÍMEROS SLIJKHUIS/MBA, 2011)

FIGURA 4-1: COMPOSIÇÃO DE MISTURA RICA DE POLÍMERO APÓS A RECUPERAÇÃO DE METAIS DA TRITURAÇÃO DE E-RESÍDUOS



(DIMITRAKAKIS ET AL., 2009)

FIGURA 4-2: TIPOS DE POLÍMERO IDENTIFICADOS EM PEQUENAS AMOSTRAS DE POLÍMERO WEEE (% w/w).

²¹Mas normalmente sem PBB que também esteja listado na RoHS e na Convenção de Estocolmo.

Alguns dos plásticos utilizados em equipamentos WEEE são termopolímeros de alto valor que podem ser amolecidos repetidamente pelo calor e endurecidos por resfriamento. Se esses termoplásticos puderem ser recuperados em condição utilizável eles podem ser vendidos e gerar lucro.

TVs e monitores de computador fornecem duas das fontes mais ricas de plástico: o conteúdo de plástico nesses dois equipamentos varia entre 10 wt% e 40 wt%. A principal parte plástica de um monitor é a traseira; ela é separada para reciclagem e para ganhar acesso ao tubo de raios catódicos. Essas partes plásticas são normalmente removidas manualmente nas instalações, e isso fornece uma fração de polímero limpo consistindo principalmente em ABS e HIPS, que podem então ser reciclados. Para maximizar o valor de revenda, os polímeros devem então ser separados por tipo de polímero (e.g. HIPS, ABS, termoplástico), e por cor.

Depois da limpeza e separação do plástico, ele deverá ser compactado para armazenamento e transporte (Anexo 1), ou processamento adicional (ver abaixo). Isso pode ser feito manualmente com ferramentas como tesouras, etc., ou, melhor ainda, através de compactação, trituração e gradação de tamanhos. Algumas operações mecanizadas combinam aquecimento, resfriamento rápido, e redução em grãos. Essas partes menores são então tipicamente aquecidas e extrudidas através de um molde para formar fios e pellets para venda final como matéria prima. Essa fração de polímeros é normalmente vendida a preços que permitem apenas um número limitado de etapas de tratamento, especialmente quando o custo da incineração de plástico residual contendo POP-PBDE tem que ser recuperado. Portanto, o descarte de plásticos residuais contaminados precisa ser coberto pela arrecadação da reciclagem de WEEE (e.g. metais nobres) ou pela implementação legal da responsabilização estendida do produtor (e.g. Regulamentação Europeia e regulamentação Chinesa sobre WEEE).

Enquanto a coleta e manejo inicial de partes não quebradas de plásticos e invólucros provavelmente não envolva um nível de exposição preocupante a substâncias perigosas, todo o processamento subsequente envolve riscos de exposição. Partículas plásticas, aditivos e retardadores de chamas bromados podem ser emitidos, causando exposição aos trabalhadores (UNEP 2010a, b). A redução de tamanho e a granulação também podem gerar calor e, caso não gerenciadas adequadamente, fumaça e fogo aberto. Após a granulação, o plástico é moldado sob pressão e temperaturas elevadas com riscos de exposição à substâncias contidas no plástico bem como novas substâncias como dioxinas halogenadas e furanos (Ota et al., 2009).

4.3. Tecnologias para a separação de plásticos contendo POP-PBDE

4.3.1. Histórico sobre a separação de plásticos contendo POP-PBDE

A reciclagem de materiais contendo POP-PBDE não é recomendada pelas recomendações da COP5 e as razões são detalhadas nos relatórios POPRC (UNEP 2010a,b) e em outros estudos (Wäger et al., 2010), e na União Europeia (EU) pela Regulamentação EU-POP e sua emenda mais recente de No. 1342/2014. Além disso, para a Europa, a Diretiva (Diretiva 2011/65/EU, Comissão Europeia, 2011c) RoHS (Restrição de Substâncias Perigosas) é de grande relevância ao colocar EEE no mercado, e também restringe o c-DecaBDE em EEE.²² A soma de todos os compostos de POP-PBDE não deve exceder 1000 mg/kg de material homogêneo. Regulamentações similares foram estabelecidas em outros países.

Tecnologias de separação são destinadas a separar plásticos livres de POP-PBDE dos plásticos WEEE com o objetivo de recuperar produtos valiosos e comercializáveis, a venda dos quais gera a maioria da renda dos processos. Portanto, o desenvolvimento e o funcionamento e combinação dessas tecnologias é motivado principalmente pela economia da cadeia total do processo. Isso significa que a separação de POP-PBDEs é apenas uma parte da estratégia geral de produção de produtos valiosos à preços razoavelmente mais altos e de melhor qualidade, que sejam aceitos por produtores de novos produtos (ver Figura 4-3).

Os plásticos WEEE podem ser transformados em plásticos valiosos para a reciclagem através de uma cadeia de processos otimizados, às vezes feitos por mais de uma companhia. O processo só é economicamente viável se o

²²C-DecaBDE can still be recycled into applications different than EEE.

custo cumulativo do processamento é menor que os lucros para o produto reciclado (ver Figura 4-3). Portanto, a separação de plásticos contendo POP-PBDE precisa ser integrada de forma efetiva com as principais forças mobilizadoras de uma instalação de reciclagem: as tecnologias utilizadas para trituração de WEEE e separação de polímeros para reciclagem de materiais de polímero e reciclagem de metais.

As seguintes técnicas podem ser utilizadas como BAT/BEP em uma instalação que recicla plásticos de WEEE:

- Abordagens de desmontagem manual ou tecnologias de trituração.
- Tecnologias de triagem para separar plásticos contendo POP-PBDE como listado na Figura 4-3.
- Combinação de tecnologias para a otimização do processo de separação (ver 4.3.3 e Tabela 4-1).
- Instalações em larga escala para a separação de plásticos contendo POP-PBDE (ver 4.3.5).

4.3.2. Abordagens para desmontagem manual

Companhias de reciclagem que manejam invólucros de monitores CRT frequentemente lidam com esses plásticos de forma separada com base em sua experiência com o tipo específico de polímeros e tipo de retardador de chamas, portanto mantendo esses fluxos “mais limpos”. A coloração dos plásticos pode influenciar a eficiência das tecnologias de separação envolvidas após os processos de triagem; portanto é importante separar plásticos em cores, considerando, especialmente, desafios com a separação entre materiais pretos e escuros.

Abordagem BEP aplicada na Suécia

Retegan et al. (2010) descreve o método mais utilizado atualmente na indústria de reciclagem Sueca para separação de plásticos de TVs e monitores de computador contendo POP-PBDEs. Os itens listados são removidos manualmente do fluxo de resíduos. Treinamento e experiência na separação manual de plásticos e partes WEEE contendo POP-PBDEs são necessários para separar eficientemente os polímeros e remover tais componentes. No entanto, mesmo operadores experientes de triagem manual não podem determinar os tipos de POP-PBDEs incorporados nos polímeros. Portanto, o relatório recomenda que a separação manual seja supervisionada por verificações in loco utilizando medidas XRF. Apesar do relatório não incluir informações sobre a eficiência dessa abordagem, ele afirma que, para resíduos de monitores de computador e TVs, a precisão desses métodos de separação é satisfatória para o cumprimento com as diretivas/legislação Europeia.

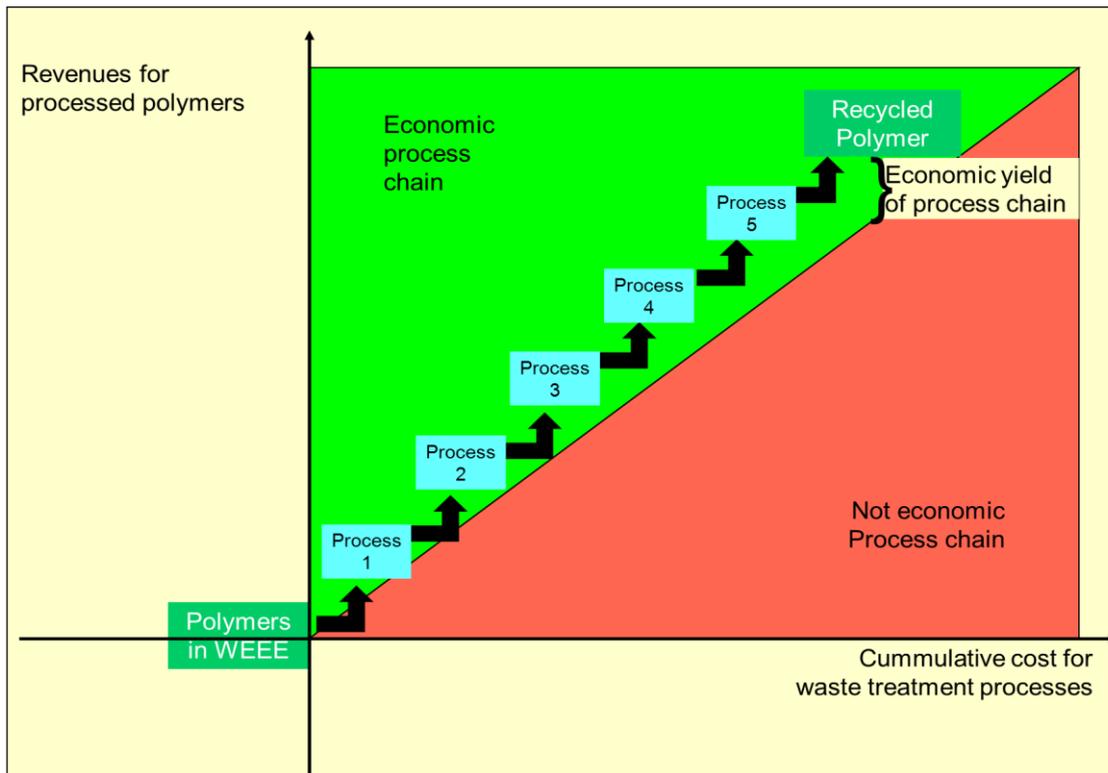
O cumprimento com a legislação não é surpreendente já que o número de artigos residuais ainda contendo PBDEs atualmente caiu para valores baixos na Europa (Wäger et al., 2010).

Aplicabilidade da separação manual em outras regiões

A eficiência da separação manual deve ser avaliada em outros países ou regiões onde a composição de POP-PBDEs nas diferentes categorias de WEEE é provavelmente diferente antes de uma recomendação BEP.

A separação de grande parte dos equipamentos possivelmente contendo POP-PBDE pode ser possível especialmente para regiões onde a produção de POP-PBDEs foi interrompida nos anos 1990 (e.g. Japão e Europa). Nesse caso principalmente eletrônicos mais velhos, produzidos nos anos 1990 ou antes poderiam ser separados.

Para regiões onde o c-OctaBDE (e o PentaBDE) foram utilizados até 2004, e particularmente nos EUA, onde os volumes foram altos, até equipamentos relativamente novos podem conter POP-PBDEs e a separação manual de equipamentos contendo POP-PBDEs provavelmente será menos eficiente.



Possible processes	Separation principle	Capable to remove or eliminate BFR
Manual XRF	X-ray fluorescence	Yes
Manual NIR / MIR	Polymer separation basing on IR spectra	Not those regulated by RoHS and Stockholm Convention
Manual sorting	Knowledge and polymer labelling	(Yes)
Grinding and removal of foreign materials	Magnetic and eddy current separation	No
Airstream sorting	Specific weight	No
Sink and float	Density	Yes
NIR sorting	Polymer separation basing on NIR spectra	Not those regulated by RoHS and Stockholm Convention
Laser sorting	Polymer separation basing on laser spectroscopy	Not approved yet
XRT	X-ray transmission	Yes
Compounding and melt filtration	Sieving	No
Upgrade	Addition of additives	No

FIGURA 10
EM P
DEPE
LIST

REMOÇÃO
MATERIAIS

Economic yield of process chain	Rendimento econômico da cadeia de processamento
Polymers in WEEE	Polímeros em WEEE
Not Economic Process Chain	Cadeia de processamento não econômica

²³ Não há nenhuma regra rigorosa para a escolha de processos; no entanto, para o propósito dessa orientação ao menos um princípio da remoção de POP-PBDE deve ser aplicado. Os processos podem ser tocados por mais de uma companhia.

Cumulative cost for waste treatment processes	Custo cumulativo para processos de tratamento de resíduos
Process 1 (2,3,4,5)	Processo 1 (2,3,4,5)
Possible processes	Processos possíveis
Separation principle	Princípio de separação
Capable to remove or eliminate BFR	Capaz de remover ou eliminar BFR
Manual XRF	XRF manual
X-ray fluorescence	Fluorescência raio-X
Manual NIR/MIR	NIR/MIR manual
Polymer separation basin on IR spectra	Reservatório de separação de polímeros em espectro IR
Not those regulated by RoHS and Stockolm Convention	Não aquelas reguladas pela RoHS e pela Convenção de Estocolmo
Manual sorting	Triagem manual
Knowledge and polymer labelling	Conhecimento e rotulagem de polímeros
Grinding and removal of foreign materials	Moagem e remoção de materiais estranhos
Magnetic and eddy current separation	Separação por corrente magnética e parasita
Airstream sorting	Triagem de fluxos de ar
Specific weight	Peso específico
Sink and float	Flutuação e afundamento
Density	Densidade
NIR sorting	Triagem NR
Laser sorting	Triagem a laser
Polymer separation basin on laser spectroscopy	Reservatório de separação de polímeros em espectroscopia a laser
XRT	XRT
X-Ray Transmission	Transmissão Raio-X
Compound and melt filtration	Filtração de compostos e fundição
Sieving	Peneiração
Upgrade	Atualização
Addition of aditives	Adição de aditivos
Yes	Sim
No	Não

Separação manual de plástico contendo POP-PBDE em países em desenvolvimento

Nos países em desenvolvimento a queima a céu aberto ainda é frequentemente usada para a separação de metais do plástico, representando riscos ambientais e à saúde humana provenientes de contaminação PBDD/Fs (Tue et al., 2013, Matsukami et al. 2017, Suzuki et al., 2016).

A separação manual de materiais contendo POP-PBDE sem ajuda de instrumentos pode ser uma opção, até certo ponto, caso o fluxo seja proveniente de um período no qual c-OctaBDE não seja mais utilizado na região e apenas alguns equipamentos mais velhos necessitam de separação. Os países em desenvolvimento costumam ter grandes estoques de WEEE dos anos 1980 até o início de 2000 com carcaças de TVs e monitores de computador contendo POP-PBDEs consideravelmente acima dos 0.1% (Sindik et al., 2014). Portanto, a pré-separação manual pura sem triagem de bromo é considerada uma abordagem ineficiente na remoção de POP-PBDEs em países em desenvolvimento (ou pelo menos na região Africana). Faltam, no entanto, testes práticos.

A separação manual também parece difícil quando consideramos a complexidades dos diferentes eletrônicos (tipos diferentes, produtores diferentes e séries diferentes do mesmo tipo e produtor) e a incerteza dos produtores que utilizaram um tipo POP-PBDE. Apesar da simplicidade dessa abordagem ter atrações óbvias, uma análise mais detalhada entre a correlação entre avaliações visuais e a triagem XRF seria necessária para a recomendação como BAT/BEP.

4.3.3. Técnicas individuais de triagem para a separação da maior parte dos materiais e plásticos triturados possivelmente contendo POP-PBDE

Tecnologias de triagem para a determinação de plásticos contendo POP-PBDEs/BFRs precisam ser de fácil uso, confiáveis e econômicas para os países em desenvolvimento. As tecnologias XRF e sliding spark disponíveis são métodos relativamente simples e robustos (WRAP, 2006a) e, portanto, parecem apropriados para uso nos países em desenvolvimento na reciclagem de WEEE e instalações similares (UNEP 2010a, b). Ambos os métodos são trabalho intensivos; apesar de essa ser uma desvantagem em países industriais devido ao custo de mão de obra associado, não representa uma barreira em países em desenvolvimento com salários menores.

A utilização dessas tecnologias precisa ser melhor avaliada pela praticabilidade.²⁴ Alternativamente, podem ser utilizados equipamentos para a confirmação de outras técnicas de separação (e.g. flutuação ou afundamento ou separação manual baseada em experiência) (UNEP, 2010a,b).

Nesse capítulo são descritas tecnologias de triagem utilizadas ou de possível utilização para a separação de plásticos contendo PBDE/POP-BFRs.

Espectroscopia *sliding spark*

O limite de detecção mais baixo de bromo com a tecnologia de espectroscopia *sliding spark* é 0.1%. Por motivos práticos os recicladores normalmente colocam o sistema em 1% de bromo para descartar plásticos contendo POP-PBDE/BRF, que normalmente contém entre 3% e 20% de POP-PBDEs/BFR (Seidel 2010).

A espectroscopia *sliding spark* utilizando instrumentos manuais é usada em instalações de desmontagem e em outras áreas para a triagem de halogênios no plástico. Ela permite que os operadores distingam entre componentes contendo BFR (contendo halogênio) e componentes quase livres de BFR (halogênio). O tempo de triagem é curto, levando apenas alguns segundos. Além disso, o instrumento precisa de contato direto com a superfície do material, portanto materiais revestidos precisam ser tratados de forma específica, com a raspagem do revestimento.

²⁴ Projetos internacionais sobre a reciclagem de WEEE nos países em desenvolvimento poderiam determinar se esse equipamento já é utilizado para a seleção dos tipos de polímeros e se já existe alguma experiência na determinação de conteúdo de bromo nas operações práticas.

Com equipamentos de função dual incluindo NIR, esse método também pode distinguir diferentes tipos de polímeros. Portanto, instrumentos com essa função integrada tem potencial para separação prática não apenas de plásticos PBDE/BFR e plástico não-PBDE/BFR como também de tipos de polímero nas instalações de desmontagem e reciclagem de e-resíduos na etapa da desmontagem. Como é mencionado acima, NIR encontra dificuldades no reconhecimento de plástico preto.

A tecnologia *sliding spark* para detecção de halogênios (Seidel et al., 1993; IoSys, 2010; Seidel, 2012) custa cerca de US\$ 6.000. Um produtor alemão da tecnologia *sliding spark* confirmou que o equipamento foi fornecido para a China e a África do Sul (Seidel, 2010), indicando, portanto, que essa tecnologia já é usada em países em desenvolvimento.²⁵ Esse tipo de equipamento *sliding spark* manual está disponível com detectores adicionais (perto do infravermelho; NIR) para a determinação do tipo de polímero (por um custo de aproximadamente US\$ 33.000) e pode ser utilizado para produção de frações limpas de polímero com valores de mercado mais altos associados. A determinação manual do tipo de polímero para produção de frações de polímero limpas pode ser uma opção atrativa para a recuperação de polímeros de alta qualidade de países em desenvolvimento, e pode ser combinada com a separação de plásticos contendo POP-PBDE/BFR.

Tecnologia XRF

O WEEE pode conter componentes originados da reciclagem prévia de polímeros contendo POP-PBDE. Esses por sua vez podem conter misturas de diferentes BFRs, incluindo c-OctaBDE, mas exibem níveis de bromo na faixa de 100-1000 ppm (Bantelmann et al., 2010; Chen et al., 2009, 2010; Sindiku et al., 2011). XRF é sensível o suficiente para detectar esses materiais, determinando o conteúdo total de bromo.

O XRF pode ser utilizado para detecção e separação de plásticos contendo POP-PBDE com um limite de detecção de bromo de 10 a 100 ppm. A exigência de tempo para uma medida com aplicação de itens manuseáveis é de apenas alguns segundos. Com um custo de aproximadamente US\$ 20.000 a US\$ 50.000, pode ser que seu uso em companhias pequenas seja limitado. Custos adicionais de software são de por volta de US\$ 3.000. Já que o instrumento manual XRF precisa de contato direto com a superfície do material, essa tecnologia não é aplicável para uso em sistemas de separação automatizados, mas é utilizado na etapa da desmontagem. Materiais revestidos precisam ser tratados de forma específica com raspagem do revestimento.

A tecnologia XRF é aplicada, por exemplo, por desmontadoras austríacas desde que o Decreto Austríaco de Obrigatoriedade do Tratamento de Resíduos requer que os plásticos de WEEE sejam monitorados caso sejam reciclados (Idrian et al. 2014). Um valor limite de 2000 mg de bromo/kg d.s. é estabelecido no Decreto com base no padrão CENELEC TS 50625-3-1. Caso seja identificada uma quantidade de bromo abaixo dos 2.000 pm, o material é considerado abaixo dos limites POP (observação: ainda não foi estabelecido nenhum valor limite para DecaBDE). Um estudo em larga escala para a determinação de níveis de PBBs e PBDEs em monitores concluiu que cerca de 15% dos resíduos plásticos de carcaças de TV e cerca de 47% de resíduos plásticos de carcaças de PC-CRT mostram níveis significativamente mais altos de PBDEs do que 0.1% (Aldrian et al. 2014). Em um estudo similar conduzido na Nigéria 32.9% dos monitores TV CRT amostrados e 66.1% das carcaças CRT continham bromo em concentrações maiores que 1% considerados como contendo retardadores de chamas de BFRs com média de plástico também excedendo 0.1% de POP-PBDEs (Sindiku et al. 2014). Um estudo australiano (Bentley et al. 2013) mostra uma estratégia não destrutiva em fase de testes para identificar com rapidez produtos de consumo importados utilizando um XRF manuseável seguido de um teste de esfregaço. Os autores concluíram que o processo pode ser utilizado para identificar os BFR principais e especificamente para estimar o conteúdo de c-OctaBDE em produtos de consumo.

De acordo com o estudo austríaco, o XRF manuseável se provou uma ferramenta eficiente e permitiu o monitoramento rápido de grandes volumes de plástico residual em tempo limitado. XRFs manuseáveis são uma aquisição de alto custo, porém seu custo de manutenção é administrável. A utilização de XRF fixo requer algumas medidas de reconstrução para cumprir com as exigências de proteção contra a radiação e, portanto, tem custo bem maior.

²⁵ As tarefas para as quais o equipamento é usado na África do Sul e na China não foram documentadas.

Tecnologia XRT

A transmissão de raio-x (XRT) foi desenvolvida para separar materiais de diferentes densidades óticas. Em contraste com o instrumento de triagem manuseável (XRF e SSS) normalmente aplicado em instalações de desmontagem, ela é intencionada para separar os resíduos não utilizáveis automaticamente. Máquinas industriais separam até 1 tonelada de resíduos por hora. A tecnologia é utilizada na Suíça para separar plásticos contendo PBDE/BRF de plásticos livres de BFR. Ela pode, portanto, ter um papel importante nas instalações de reciclagem de plástico WEEE, particularmente se combinada com NIR.

Uma das companhias afirma que seu sistema é capaz de limpar e separar frações de alumina, frações de vidro CRT (Pb vs não-Pb), e frações de RDF de metais, vidros e PVC, e remover materiais contendo halogênios (Schlummer, 2011). No entanto, existem informações limitadas sobre o sucesso da separação com resíduos misturados de WEEE, a fração de resíduos contendo a maior parte de plásticos WEEE.

XRT não é uma técnica autônoma já que as frações com bromo reduzido produzidas requerem tratamentos adicionais no que diz respeito a produção de polímeros reciclados comercializáveis. Máquinas de separação baseadas na transmissão Raio-X estão disponíveis em escala industrial (por exemplo um dos sistemas existentes custa aproximadamente €400.000).

Tecnologia FT-IR

A espectroscopia infravermelha por Transformada de Fourier (FT-IR) identifica as ligações químicas em uma molécula pela produção de um espectro de absorção infravermelha. O XRF é utilizado para quantificar a quantidade total de bromo contida em materiais POP-PBDE. Por outro lado, o FT-IR permite a quantificação de compostos utilizando um espectro de calibração de concentração conhecida. Pode ser útil para a triagem de materiais contendo POP-PBDE. De acordo com um comentário de aplicação por parte do fornecedor, a técnica FT-IR torna a determinação possível e o conteúdo molecular de bromo de mais de 5% pode ser analisado rapidamente e de forma não destrutiva (Bruker, 2009). O instrumento FT-IR manuseável, recentemente desenvolvido, também possui possibilidade de aplicação como uma ferramenta de detecção e separação na área do processo de desmontagem e separação de produtos contendo POP-PBDE.

Espectroscopia Raman

O equipamento de espectroscopia Raman em combinação com triagem para a separação de polímeros contendo PBDE foi desenvolvido no Japão (Bruker, 2009). O equipamento piloto é capaz de separar 400 kg de plásticos triturados/hora. A performance prática do equipamento necessita de melhor verificação antes que recomendações possam ser feitas.

Separação de polímeros por tecnologias de afundamento e flutuação

Os tipos de polímeros exibem diferentes pesos específicos, e, portanto, o meio líquido com as densidades adequadas permite a separação de diferentes termoplásticos em grupos de densidade. A salinidade, e, portanto, a densidade do meio líquido pode ser alterada pela adição de diferentes sais. Se a água está sendo utilizada, por exemplo, a densidade pode ser aumentada em 15% pela adição de sulfato de magnésio. Aditivos BFR aumentam de forma significativa a densidade dos materiais ABS e HIPS quando adicionados em concentrações típicas (>3%). Caso tratado em um meio líquido adequado, o poliestireno livre de bromo irá flutuar enquanto o poliestireno contendo bromo afundará, separando então os polímeros contendo bromo dos outros (Schlummer and Maeurer, 2006).

Uma separação simples de duas etapas foi testada recentemente com sucesso em um projeto colaborativo alemão (SpectroDense; InnoNet, 2009). Primeiramente a mistura é tratada em um líquido de densidade aproximada 1.100 kg/m³. A fração flutuante consistirá principalmente de PP, PE e PS livre de BRF, e ABS; enquanto estirênicos contendo BFR, além de PPO/OS e PC/ABS (ambos contendo retardadores de chama FR à base de fosfato) e itens PP muito preenchidos afundarão. A fração de flutuação é então tratada com água

(densidade 1.000 kg/m³) para separar HIPS e ABS de PP e PE.²⁶ Polímeros valiosos como PC/ABS e PPO/OS (normalmente livres de POP-PBDEs) podem ser separados da fração pesada por técnicas NIR a jusante, considerando que esses materiais são cinza em muitos casos.

Para frações de entrada selecionadas, a tecnologia de afundamento ou flutuação produz produtos muito ecológicos e de boa qualidade com relação a separação de materiais contendo BFR. Carcaças de TV são feitas principalmente de HIPS. Já que cerca de 30%²⁷ das carcaças na Europa contém BFR, a flutuação ou afundamento (S/F) é uma boa maneira de separá-las, e o rendimento alto dos materiais livres de BFR sugerem que o processo é econômico (Schlummer, 2011). Na África essa proporção parece ainda mais alta (Sindik et al., 2009).

Em relação a BFRs, e especialmente POP-PBDEs, S/F tem se provado efetiva para a separação de materiais contendo BFR de tipos não BFR de ABS e/ou HIPS (Schlummer and Maeurer, 2006). S/F teve usos relatados na Suécia para a separação de frações ricas em BFR de TVs/PCs de frações baixas de BFR para propósitos de reciclagem (Retegan et al., 2010). Um desafio da tecnologia S/F é que as frações de HIPS/PPO (1.150 kg/m³) e PC/ABS (1.180 kg/m³) estão presentes contendo retardadores de chamas a base de fósforo e devem ser consideradas na estratégia geral de separação (ver abaixo).

No que diz respeito a plásticos de equipamentos eletrônicos pequenos e plástico WEEE misturado da reciclagem de WEEE misturado, S/F pode produzir frações de plástico quase livres de bromo, consistindo principalmente de ABS, PS (incl. HIPS) e polioles. Devido à grande quantidade de plásticos negros nessas frações com pouco bromo, que habitam uma separação NIR a jusante, é difícil produzir polímeros de alta qualidade com um preço de mercado bom enquanto produção útil. Atualmente, a renda dessas técnicas não costuma permitir a recuperação econômica dos polímeros. Portanto, a não ser que a fração livre de bromo possa ser convertida em plástico valioso para a reciclagem, S/F provavelmente não será muito utilizado. Operadores se negam (compreensivelmente) a utilizar uma técnica de separação para produzir o que pode ser, em efeito, dois novos fluxos de resíduos, sem adicionar valor a essa produção (Schlummer, 2011).

4.3.4. Combinações de tecnologias para a produção de produtos comercializáveis

Nenhuma das técnicas individuais descritas acima tem a habilidade de separar o plástico misturado do WEEE para assegurar que o plástico seja separado em frações de polímero comercializáveis e que, ao mesmo tempo, plásticos contendo PBDE/BFR sejam separados. Portanto, combinações das técnicas necessitam ser utilizadas na prática.

Além disso, nenhuma técnica atinge 100% de separação, levando a níveis residuais de POP-PBDE na fração que deveria ser livre de bromo. No caso da separação manual isso se deve a erros pelos trabalhadores. Para sistemas automatizados, a eficiência da triagem com barras de sopro tem seus limites e a pureza de frações separadas é normalmente abaixo dos 95%.

Essa seção descreve cadeias de processos, que incluem etapas adequadas (em princípio) para a separação de POP-PBDEs/BFRs seguidos de tecnologias focadas na separação de polímeros e aprimoramento de frações (enquanto o Capítulo 4.3.5 lista as instalações existentes). As combinações de processos são baseadas em considerações técnicas e não levam em consideração a viabilidade econômica, que pode variar consideravelmente em países diferentes. Portanto, custos e receitas locais precisam ser calculados para a combinação de diferentes tecnologias.

²⁶ Ambas essas misturas binárias poderiam ser adicionalmente separadas por NIR ou separação eletroestática.

²⁷ O conteúdo de BFR dependerá da região e da legislação para padrões de inflamabilidade – nos EUA/Canadá a maioria das carcaças contém retardadores de chamas.

Desmontagem, NIR, e afundamento e flutuação (seguidos por separação Eletroestática para separação de frações de densidade escura)

As instalações de desmontagem geralmente recuperam vidro CRT dos monitores de computador. Como esses produtos contém carcaças plásticas relativamente grandes, que são na maioria dos casos fabricadas com PS e apenas raramente por ABS ou PP, a equipe de desmonte pode facilmente produzir uma fração de polímero com esses itens para suplementar a reciclagem de vidro estabelecida. Pesquisas recentes mostram que é possível reduzir para um mínimo a quantidade de não-BFR-ABS nessa fração via treinamento adequado. Isso é importante, já que TVs contém plásticos escuros não adequados para triagem NIR. Após um processo de trituração, a fração rica em PF é separada em uma fração rica em BFR e quase sem BFR via S/F. Como a fração de densidade escura (1.000-1.100 kg/m³) contém tanto ABS quanto OS, uma separação subsequente de ambos os materiais é preferível e pode ser realizada via separação eletrostáticas. A última técnica está disponível em escala industrial e funciona melhor com misturas de plásticos binárias e bem secas (Hamos, 2012; Wersag, 2012; ver Tabela 4-1).

Após um processo de trituração grosseira, os plásticos residuais podem ser separados nas seguintes frações de polímero por NIR: PS claro, ABS claro, PC/ABS claros, PP claro, PPO/OS claros e materiais escuros que não podem ser identificados com NIR.

O PS claro e o ABS claro, bem como a fração escuro, são mais prováveis de conter quantidades maiores de BFR, que podem ser separadas pela tecnologia S/F pela realização de dois ciclos de separação em meio de densidade de 1.000 e por volta de 1.100 kg/m³. A tecnologia S/F é baseada no fato de que ABS e PS ricos em BFR exibem densidades significativamente maiores se comparados com ABS e PS que não contém BFR.

Como se prevê que a fração de densidade escura 1.00-1.100 kg/m³ contenha tanto ABS quanto PS, uma separação subsequente de ambos os materiais é recomendada e pode ser realizada por separação eletroestática. A técnica mencionada por último está disponível em escala industrial e funciona melhor para misturas binárias e bem secas de plástico. Nesse processo, a mistura de plástico é fornecida por uma esteira vibrante e depositada em uma unidade de carregamento denominada tribo-eletrônica. Plásticos diferentes são carregados aqui de forma seletiva e específica de acordo com o material, assumindo uma carga positiva ou negativa. Após o carregamento, a mistura plástica atinge um campo de alta tensão onde os componentes são separados eletrostaticamente em frações puras separadas de acordo com suas cargas: partículas positivas são atraídas por um eletrodo negativo, enquanto partículas negativas são rejeitadas e vice-versa.

Desmontagem e triagem manual (S/F)

A abordagem mais elaborada é a triagem manual, preferencialmente assistida por NIR manuseável e uma ferramenta manual de identificação de bromo (SSS ou XRF). Além dessas ferramentas, a equipe de separação deve checar as embalagens procurando selos que indiquem o tipo de material. Utilizando essas técnicas, o pessoal treinado pode ser capaz de coletar uma grande parte de materiais (quase) livres de BFR de fluxos de plástico. Subsequentemente as tecnologias NIR possibilitarão a produção de frações de tipos definidos de polímeros para processamento adicional. Uma desvantagem dessa abordagem pode ser o fato de que itens de grande porte, como carcaças de impressoras, monitores e TVs com grandes níveis de BFRs são produtos à parte e exigem um tratamento de resíduos adequado. Em contraste, as partes plásticas de equipamentos sem-BFR ou com pouco BFR são normalmente menores e não são frequentemente desmontadas e tratadas por técnicas de trituração.

Triturador, afundamento e flutuação e separação eletrostática

Plásticos triturados de WEEE misturado (especialmente pequenos utensílios de WEEE) tem que passar por etapas de remoção de metais ferrosos e não ferrosos e poeira antes de serem tratados por um processo S/F de duas etapas em meios de densidade por volta dos 1.100 kg/m³ e 1.000 kg/m³. A fração menor que 1.000 kg/m³ será então rica em PP e com quantidades menores de PE. A fração de densidade intermediária é considerada como contendo tipos livres de BFR e PS e tipos preenchidos de PP. Essas frações podem ser subsequentemente separadas por separação eletrostática. (Hamos, 2012; Wersag, 2012; ver Tabela 4-1).

Triturador, XRT e Espectroscopia

Da fração de WEEE misturado, uma fração plástica é recuperada nas instalações mais modernas de tratamento de WEEE por um conjunto de processos de esmagamento, trituração e separação mecânica. Como essa fração de um tamanho típico de partículas abaixo de 20 mm, são exigidos processos de separação online automatizados ao invés de processos de separação manuais para aprimorar essa fração para recuperação de polímero.

Bromo e cloro podem ser removidos pela tecnologia XRT online produzindo uma fração pouco-bromada de plásticos misturados composta de cerca de 16 tipos de polímeros. Os principais tipos de polímeros (PS,ABS e PP) podem ser recuperado subsequentemente por NIR online; no entanto, essa técnica está limitada a fração de materiais claros, que, infelizmente, não é a maior fração de plásticos WEEE.

Em um teste piloto atual, a Fraunhofer IVV (Freising, Alemanha) e a Unisensor (Karlsruhe, Alemanha) estão testando e otimizando uma nova técnica automatizada de separação baseada em espectroscopia a laser. Os resultados obtidos até o momento indicam que essa técnica é capaz de separar vários tipos de polímeros de um fluxo de entrada misturado de plásticos triturados de forma automática com níveis de rendimento altos (1 tonelada por hora). A espectroscopia a laser (em contraste com NIR) é capaz de identificar plásticos pretos e escuros e pode, portanto, se tornar uma tecnologia importante para a transformação de plásticos triturados de WEEE livres de BFR em frações de tipos de polímeros comercializáveis. Maiores investigações estão tendo como foco a identificação de BFRs com espectroscopia laser, aplicando níveis de rendimento igualmente altos (Schlummer, 2011; Unisensor, 2012).

4.3.5. Comparação de tecnologias para a separação de fluxos de polímeros

Algumas combinações práticas de tecnologias usadas para a separação de polímeros para diferentes materiais de entrada estão listadas na Tabela 4-1. Além disso, são mencionados: o produto que será possivelmente produzido, o status de desenvolvimento e a economia ou sistemas comerciais disponíveis

TABELA 4-1: COMBINAÇÕES DE TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO, MATERIAIS UTILIZADOS, PRODUTOS, STATUS DE DESENVOLVIMENTO E OBSERVAÇÕES SOBRE A ECONOMIA RELACIONADA

Combinação	Entrada adequada	Produtos livres de BFR	Status do desenvolvimento	Economia	Referência
Desmontagem, NIR □ S/F(Separação eletrostática)	Plásticos de itens WEEE desmontados	ABS, PS	Aprovado	A economia depende do rendimento de produtos livres de BFR	Schlummer (2011)
Desmontagem, S/F(Separação eletrostática)	Carcasas de TV	HIPS	Aprovado	Aprovada	Schlummer (2011)
Desmontagem, separação manual (S/F)	Plásticos de itens WEEE desmontados	ABS, PS, PC-ABS	Aprovado	Não aprovada em países industriais	
Trituração, S/F (Separação eletrostática)	WEEE misturado (pequenos utensílios)	ABS, PS, PP	Aprovado	Sistema funciona com sucesso na wersag AG (Großschirma, Alemanha)	Hamos (2012) Wersag GmbH (2012)

Triturador, XRT e espectroscopia	WEEE misturado	BFR e mistura plástica “livre” de PVC	Aprovado	Não há informações	Schlummer (2011) Unisensor (2012)
----------------------------------	----------------	---------------------------------------	----------	--------------------	--------------------------------------

4.3.6. Instalações de escala total para a separação de plásticos contendo WEE e POP-PBDE

A Tabela 4-2 lista algumas das instalações de tratamento de WEEE atualmente operantes e seu potencial para separação de plásticos contendo POP-PBDE.

TABLE 4-4: *INSTALAÇÕES DE TRATAMENTO DE WEEE E PLÁSTICO WEEE DE ESCALA TOTAL E SEU POTENCIAL PARA A SEPARAÇÃO DE PLÁSTICOS CONTENDO POP-PBDE*

Entrada de WEEE (país)	Técnicas de separação	Polímeros separados	Qualidade dos polímeros separados	Eliminação de PBDE/BFR (Conforme a RoHS)	Estágio de desenvolvimento*	Referência
Plástico misturado de WEEE (Áustria, China)	Não divulgada	Tipos de ABS, HIPS e PP com pouco BFR	Boa (de acordo com cliente)	Sim A fração rica em BFR é incinerada	Escala Industrial	MBA Polymers (2012)
EEE pequeno, produtos brancos (Suíça)	Inclui XRT	Polímeros livres de BFR e PVC	Boa	Sim	Escala Industrial	RUAG Technology (2012)
Plásticos WEEE (RU)	Não divulgada	Tipos de ABS e HIPS com pouco BFR	Boa	Sim	Escala Industrial	Morton (2007)
Plásticos WEEE (Alemanha)	Não divulgada (incl. S/F e eletrostática)	Tipos de ABS, HIPS e PP com pouco BFR	Boa	Sim	Escala Industrial	Wersag GmbH (2012)
Carcasas de TV e computadores (Suécia)	Manual, não divulgada	Tipos de ABS e HIPS com pouco BFR	Boa	Sim	Escala Industrial	Retegan et al. (2010)
Plástico misturado de WEEE (Alemanha)	Trituração e XRT sucessivos	Polímeros livres de BFR e PVC	Ainda não aprovada	Sim	Escala Industrial	Adamec Recycling (2012)

(UNEP 2010a with modifications)

4.3.7. Recuperação de energia e gerenciamento de resíduos de plástico POP-PBDE separado

A recuperação de energia em incineradores BAT/BEP adequados ou possivelmente em outras dependências térmicas BAT/BEP oferece opções de recuperação de energia/material²⁸ para frações plásticas contendo POP-PBDE. As tecnologias e exigências do tratamento são descritas no capítulo 7.

Considerações de BAT/BEP para aterramento de materiais contendo POP-PBDE são descritas no Capítulo 8 e Anexo 2. Como foi previamente comentado (capítulo 3.3) essa opção é a menos recomendável de acordo com as considerações de vida útil já que os POPs não são destruídos e sim armazenados para a próxima geração.

4.4. BAT/BEP para tecnologias de processamento de plásticos contendo PBDE

As exceções listadas sob a Convenção permitem a reciclagem de materiais contendo POP-PBDE caso o país tenha se registrado para tal exceção. Para a reciclagem de polímeros contendo POP-PBDE as seguintes BAT/BEP devem ser consideradas e são abordadas nesse capítulo:

- Minimização de exposição ocupacional na fase de processamento (ver);
- Rotulação de frações de plástico WEEE contendo POP-PBDEs para processamento e rotulação adicionais dos artigos produzidos, como plástico para reciclagem;
- Tipo de artigos produzidos a partir dessas frações de plástico WEEE.

4.4.1. Histórico e riscos de exposição

Para a produção de novos produtos plásticos de plástico WEEE reciclado, o plástico deve ser remoldado e, dependendo do produto, também extrudido. Essas operações são conduzidas em temperaturas elevadas (190 a 260 °C) e estão associadas com emissões de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (VOCs/SVOCs). Tecnologias menos controladas de extrusão/moldagem podem atingir os 300°C; com degradação parcial de plásticos e PBDEs e o aumento de emissões relacionadas.

A moldagem e extrusão de plásticos PBDE retardador de chamas pode resultar na exposição dos trabalhadores. Trabalhadores envolvidos na fabricação e produção de resinas contendo PBDE estão expostos a concentrações maiores de PBDEs (U.S. ATSDR 2004). A exposição ocupacional pode ocorrer aqui em locais de trabalho confinados onde produtos plásticos e de espuma contendo PBDEs são reciclados, ou onde monitores de computador contendo PBDEs são reparados (U.S. ATSDR 2004).

Uma grande preocupação na moldagem/extrusão de plásticos contendo PBDE é que em um estudo Alemão e em um estudo Japonês foram detectados PBDD/F em altos níveis em um local de trabalho na Alemanha (Brenner and Knies 1990) e em extrusoras de plástico no Japão (Ota et al. 2009). Os níveis de PBDD/P no estudo japonês medindo entre 2002 e 2006 dependências produzindo plástico retardador de chamas onde nas saídas das extrusoras foram detectados uma média de 23.000 ng/m³ e um máximo de 140.000 ng/m³. O estudo japonês também mediu PBDEs, com níveis médio nas dependências de moldagem em 270.000 ng/m³ e um nível máximo de 2.100.000 ng/m³ indicando riscos de exposição a PBDEs e PBDD/Fs.

Medições de PBDEs e PBDD/Fs e outras emissões das plantas de moldagem e extrusão que processam plásticos WEEE reciclados não foram identificadas. Esses plásticos contêm em média menos de 10.000 mg/kg nos materiais de entrada.

Enquanto plásticos da reciclagem tem níveis mais baixos de PBDE se comparados ao plástico com retardador de chama original, esses plásticos de WEEE podem conter altos níveis de PBDD/Fs antes da moldagem (Sindik et

²⁸ A recuperação de materiais é considerada para os metais em WEEE, incluindo o coprocessamento de uma parte da fração de polímero.

al. 2015). Portanto o risco associado da exposição ao plástico WEEE deve ser considerado em sua remoldagem/extrusão.

Além disso, os efluentes das operações de processamento do plástico podem conter PBDE e PBDD/Fs com emissões associadas (Ota et al. 2009) e devem ser controlados.

4.4.2. Tecnologias de processamento e controle de exposição e emissões

Uma variedade de tecnologias de processamento é utilizada para converter o plástico da reciclagem (e polímeros virgens) no formato exigido para o produto final. O processamento é basicamente uma etapa de transformação física através da utilização de diferentes tecnologias (Comissão Europeia 2007) como:

- Extrusão (para canos, perfis, folhas e grânulos para isolamento de cabos)
- Moldagem por injeção (para produtos de formatos diferentes e geralmente complexos, como partes de máquinas, plugs elétricos e equipamentos médicos como seringas; termoplásticos e termoendurecíveis)
- Pultrusão para barras, tubos, etc.
- Balões para termoplásticos
- Filme para termoplásticos
- Prensagem (para resinas)
- Fiação (para fibras)

As preocupações ambientais e de saúde com a moldagem e extrusão de plásticos reciclados são as emissões de compostos orgânicos voláteis/semi-voláteis incluindo POP-PBDEs. Em alguns casos são geradas águas residuais com potencial para grandes cargas de compostos orgânicos, solventes gastos e resíduos não recicláveis. A água residual deve sempre estar conectada a uma instalação de tratamento de resíduos. Lama contaminada deve ser incinerada.

Durante a extrusão e moldagem vapores são gerados, contendo compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs) possivelmente incluindo PBDEs e outros POP-BFRs. A produção de vapores é influenciada por (UK Health and Safety Executive 2013):

- O material sendo processado, incluindo intervalos de temperatura recomendados e tempo de retenção/espera;
- Processos operacionais, incluindo purga;
- A confiabilidade do controle de temperatura; e
- Manutenção de máquinas/equipamentos.

Um grande desafio em BAT/BEP é a redução de VOC/SVOC. Documentos detalhados dedicados ao controle das emissões foram desenvolvidos pelos governos (e.g. UK Health and Safety Executive 2013) e indústrias (e.g. Du Pont 2013). A EU desenvolveu um documento transversal de referência para BAT (BREF) (Comissão Europeia 2016).

Técnicas para redução de emissões VOC/SVOC no design dos processos

Técnicas para a redução de emissões podem ser consideradas durante a estruturação do processo e da instalação. Condições estruturais para o processo (e.g. temperatura, pressão, pressão de vapor dos materiais/químicos) podem influenciar os níveis de emissão de VOC e SVOC.

As técnicas para redução de emissões de VOC e SVOC resultantes da estruturação do processo incluem (Comissão Europeia 2011a):

- A otimização dos parâmetros de design e físicos do reator para minimizar emissões (de VOC) (misturas de plástico reciclado homogêneas, temperatura otimizada, sistemas de sucção adequados)
- Minimização da utilização de compostos voláteis e da utilização de materiais com pressão de vapor baixa

- Tratamento de fluxos de águas residuais contendo VOCs por remoção, retificação ou extração, para remoção de solventes que podem contribuir para as emissões VOC em operações de tratamento adicionais
- A efetuação de separação sólido-líquido para a minimização da emissão de VOC (e.g. utilizando centrífugas, mantendo o sistema fechado)

Técnicas para redução de emissão VOC/SVOC no design da instalação

A seleção dos componentes da instalação e a maneira que eles são configurados pode influenciar decisivamente e extensão de emissões fugitivas. Essa seleção deve considerar:

A) A limitação do número de pontos de emissão potenciais

O design adequado do layout dos canos, minimizando o comprimento e reduzindo o número de conectores e válvulas. Além disso, encaixes e canos soldados podem ajudar a reduzir as emissões.

B) Maximização dos elementos de contenção inerentes ao processo

Fechar os sistemas de drenagem de efluentes e os tanques utilizados para armazenamento/tratamento de efluentes

C) Coleta e tratamento de emissões/vapores

D) Seleção de materiais adequados para os equipamentos e seleção adequada dos equipamentos para o processo, além de procurar evitar corrosão através do revestimento dos equipamentos

E) Facilitar as atividades de monitoramento e manutenção facilitando o acesso aos componentes principais

F) Seleção de equipamentos de alta qualidade (e.g. válvulas apropriadas, vedações de alta integridade para aplicações críticas, compressores e agitadores adequados com selos mecânicos)

O tratamento de emissões/vapores é descrito em documentos específicos disponíveis na internet (e.g. UK Health and Safety Executive 2013; Du Pont 2013). Uma maneira efetiva de controle dessas emissões é a sua “captura” durante a emissão e sua remoção pela ventilação de exaustão antes de sua dispersão no ar da atmosfera do local de trabalho. Essa técnica de “captura” é chamada de ventilação de exaustão local (LEV) (Du Pont 2013). O sistema LEV é composto de uma ventoinha de exaustão, que puxa o ar e os contaminantes para dentro do exaustor pelos canos e um limpador de ar para remover o PBDEs e outros contaminantes, antes de liberar o ar para o ambiente externo. O exaustor deve ter um formato que permita a cobertura da fonte bem como ser prático ainda permitindo o acesso ao equipamento para operações normais (Du Pont 2013). A velocidade do ar no ponto de emissão e captura dos contaminantes “velocidade de captura” deve ser de ao menos 0.5 metros por segundo (Du Pont 2013). Uma checagem simples de sua eficiência pode ser feita utilizando um “tubo de vapor” para produzir um fluxo de “fumaça” branca e densa no local onde os contaminantes são emitidos. A fumaça seguirá o fluxo de ar e deve ser capturada com rapidez (entre 1-2 segundos) pelo exaustor (ver ilustração: Ventilation “Smoke Tube”) (Du Pont 2013). Caso a fumaça escape do exaustor e passe para o ar da atmosfera, então devem ser feitos ajustes a localização e/ou velocidade de ar do exaustor.

Atividades onde um sistema LEV provavelmente será exigido são:

- Reciclagem de tipos diferentes de polímeros em unidades de pelletização;
- Formação de bolsas em cabeças de selagem onde o filme geralmente gruda e superaquece;
- Linhas de balão com arrefecimento interno de bolhas onde o ar carregado de fumaça precisa ser conduzido para o lado de fora;
- No esgotamento de moldes e bocais;
- Máquinas mais antigas onde o controle de processos é menos confiável.

É importante obter assistência profissional no design de um sistema LEV para garantir que ele cumprirá com as expectativas de performance, manutenção, nível de ruído e conformidade com regulamentações ou licenças ambientais e do local de trabalho (Du Pont 2013).

Considerações Econômicas: Apesar de a redução de emissões precisar de um custo de investimento ela também fornece oportunidades para a poupança de matérias primas. Em países com incentivos econômicos para baixas emissões essa redução também pode ter implicações econômicas.

Checklist de controles

A UK Health and Safety Executive desenvolveu em sua ficha informativa uma checklist de controle para minimizar o risco de fumaça ser produzida no processamento de plásticos e suas exposições relacionadas (UK HSE 2009).

Os pontos principais para a checklist de controle são (UK Health and Safety Executive 2009):

- Informação sobre o material, incluindo ficha de segurança (SDS) do fornecedor/distribuidor da formulação específica para seleção da temperatura correta de processamento, informações sobre a degradação dos produtos e aditivos e seus possíveis efeitos na produção de fumaça.
- Informação sobre operação: A marcação clara de todos os materiais virgens e de Retífica para que o material/tipo errado não seja usado. Que os operadores de máquinas sejam treinados e tenham todos os dados de processamento (temperatura, tempo de retenção, mudanças da formulação anterior).
- Limpeza: que as máquinas e barris sejam mantidos limpos.
- Ventilação: Garantir que os processos estejam bem ventilados em todos os casos. Fornecer ventilação por exaustor local (LEV) sempre que os fabricantes do material recomendarem e sua própria avaliação confirmar que é necessário.
- Manutenção das medidas de controle: Uma vez que as medidas de controle são estabelecidas, elas precisam ser mantidas através de checagens diárias e mensais, para que continuem fornecendo um bom controle o tempo todo. Procedimentos regulares de inspeção devem acontecer.
- Procedimentos: Especificar por escrito, de forma clara, os procedimentos a serem adotados. Isso ajudará a garantir que as ações sejam corretamente compreendidas e realizadas conforme o intencionado.
 - Treinar operadores para trabalhar de acordo com os procedimentos estabelecidos, e se certificar que supervisores chequem regularmente se os procedimentos estão sendo cumpridos.
 - Fornecer procedimentos de emergência no processamento de materiais sensíveis ao calor (e.g. acetatos e PVC).
 - Se certificar que quaisquer procedimentos de emergência sejam claramente especificados e praticados por todos que possam precisar utiliza-los. Procedimentos de emergência e simulações devem incluir a evacuação da área provavelmente afetada.

4.4.3. Controle de produtos produzidos a partir de plástico contendo PBDE

Apesar de não ser recomendado pela COP5, é permitida a reciclagem de frações plásticas contendo POP-PBDEs. Nesse caso deve ser garantido que a reciclagem e o descarte final sejam realizados de forma ambientalmente segura (ver capítulos 7 e 8). Caso a reciclagem de artigos contendo POP-PBDE seja feita, deve ser garantido que esses materiais sejam utilizados para produzir artigos de uso não sensível, como, por exemplo, pallets. No passado materiais contendo PBDE foram reciclados para uso sensível como brinquedos de crianças e materiais que entram em contato com comida (Chen et al. 2009, Ionas et al. 2014; Puype et al. 2015; Samsonok and Puype 2013). Devido aos riscos da exposição ao PBDE, materiais contendo PBDEs (Chen et al. 2009; Ionas et al. 2016; Liu et al. 2017) não devem ser utilizados para usos sensíveis como:

- Brinquedos e outros itens plásticos com risco de exposição a bebês e crianças;
- Embalagem de comida; recipientes de comida e outros materiais que entram em contato com comida;
- Silos, armazenamento e encanamento cara comida e alimentação de animais;

- Equipamentos de cozinha;
- Interior de geladeiras; interior de freezers;²⁹
- Partes plásticas de contato direto como mobílias, cabos de ferramentas e portas;
- Dispositivos médicos.

4.4.4. Rotulação de frações de plásticos e artigos contendo POP-PBDE

BEP pode implicar que as frações plásticas ou plásticos misturados para reciclagem de WEEE sejam rotulados ou marcados para que sua origem seja conhecida quando são exportados/importados ou utilizados por indústrias para a produção de novos artigos. Esses produtos feitos de materiais contendo POP-PBDEs seriam rotulados (ver *POPs Labelling—considerations*, UNEP 2012) para garantir seu gerenciamento adequado no fim da vida útil conforme exigido pela Convenção de Estocolmo (ver texto da Convenção de Estocolmo, Anexo A partes IV e V).

A rotulação/classificação de frações contendo POP-PBDE também precisa garantir que as frações plásticas contendo POP-PBDEs e outras frações plásticas de reciclagem de WEEE³⁰ não sejam recicladas para usos sensíveis (ver acima).

A rotulagem de plástico em EEE foi estabelecida no e.g. Japão onde um Padrão Industrial Japonês (JIS) foi estabelecido para otimizar a reciclagem de plásticos em utensílios elétricos domésticos, “marcando para identificação as partes plásticas de equipamentos elétricos e eletrônicos (JIS-C9912³¹)” (Aizawa et al., 2010). Esse padrão exige a marcação de partes plásticas com retardadores de chamas, plásticos reciclados e procedimentos de desmontagem. Portanto, o fluxo de informação está ligado ao fluxo de volume. O sistema de marcação inclui, em particular, plásticos já reciclados por “reciclagem de ciclo fechado” (Reciclagem de plásticos de utensílios elétricos domésticos para a confecção do mesmo tipo de utensílios). Taxas alvo para a reciclagem de diferentes categorias eletrônicas também foram estabelecidas (Aizawa et al., 2010).

Produtos produzidos a partir de artigos contendo PBDE devem ser rotulados para garantir o gerenciamento ambientalmente seguro (UNEP 2015) no fim da vida útil.

5. BAT/BEP específicas: Materiais POP-PBDE/BFR no setor de transporte

O setor de transporte (carros, ônibus, caminhões, trens, navios³², e aviões) representa um dos maiores fluxos globais de materiais e resíduos. A propriedade de automóveis (incluindo carros, ônibus e caminhões, com base em dados de 2010) passou, mundialmente, a marca do 1 bilhão em 2010 (Sakai et al., 2014). Um dos usos principais de c-PentaBDE era na espuma PUR para o setor de transporte. O c-PentaBDE era utilizado no

²⁹A reciclagem de polímeros de polímeros WEEE que não contém nenhum químico prejudicial é encorajada seguindo o princípio berço-a-berço e.g. polímeros de refrigeradores/geladeiras para refrigeradores/geladeiras.

³⁰Esses polímeros podem conter outras substâncias perigosas, como metais pesados (incluindo antimônio e cádmio), outros BFRs, PFRs ou flexibilizadores. .

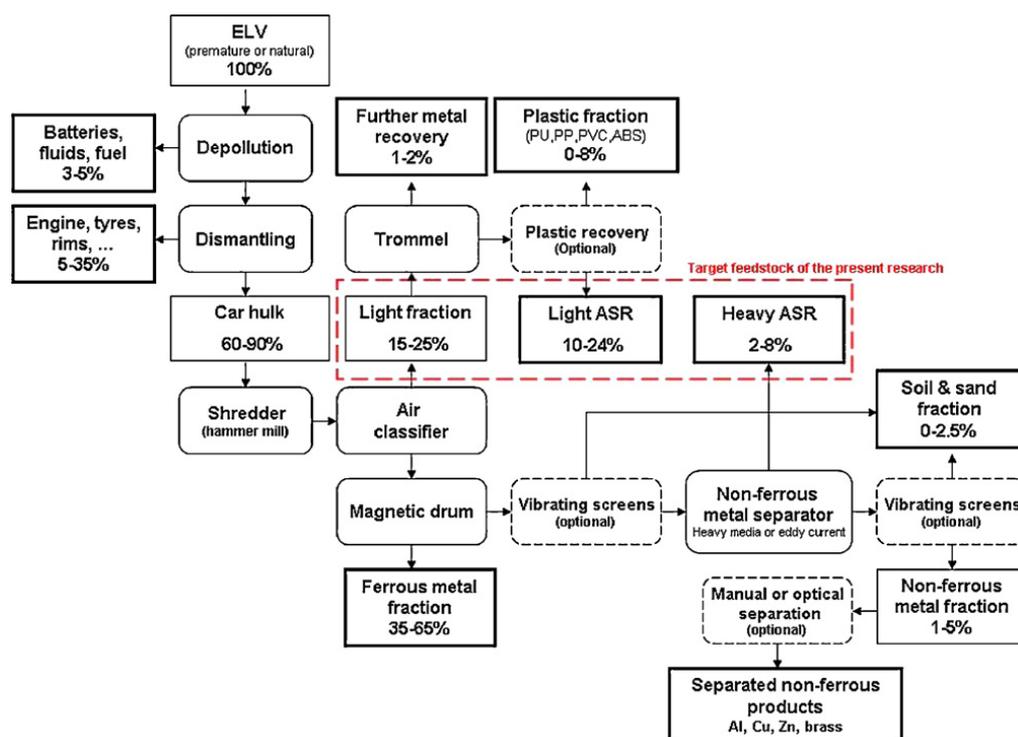
³¹JIS-C9912 (Japan Standard Association 2007)

³²A desmontagem de embarcações é abordada na Convenção da Basileia (<http://www.basel.int/ships/index.html>)

revestimento de assentos, descansos de cabeça e tetos, e tinha aplicação no revestimento de têxteis. O c-OctaBDE também era utilizado nas partes plásticas (e.g. painel, volante). O setor de transporte pode ser considerado como uma grande fonte de estocagem e reutilização/reciclagem de POP-PBDEs devido a vida útil relativamente longa dos veículos (especialmente em países em desenvolvimento) e tem uma taxa alta de reutilização e exportação.

Os contaminantes POP em veículos no fim da vida útil (ELVs) podem incluir também bifenilas policloradas (PCBs)³³ e PCDD/PCDF (*Stockholm Convention BAT/BEP Guidelines* (UNEP 2007a); Vermeulen et al., 2011). Outras substâncias perigosas encontradas em ELVs são os metais pesados, como o cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco, que também devem ser considerados para a avaliação adequada do gerenciamento final de resíduos ASR. Devido a esses contaminantes, alguns países classificaram o ASR como resíduo perigoso e estabeleceram controles legislativos. É relatado que as concentrações totais de metais (pesados) em ASR chegam a 22% (Lanoir et al., 1997; Vermeulen et al., 2011). O ASR também contém níveis significantes de cloro – normalmente de 1wt% a 4wt% - principalmente pela presença de PVC ou borracha butílica (Boughton, 2007; Vermeulen et al., 2011). ELVs também contém resíduos de óleos e substâncias prejudiciais a camada de ozônio (ODS) como refrigerantes CFC e refrigerantes clima ativos como HFC, que precisam de pré-tratamentos específicos antes da etapa de trituração.

Os países em desenvolvimento começaram a aplicar medidas BEP para o gerenciamento de veículos e ELVs recentemente. Uma abordagem BEP é o conceito de a mecânica rural ecológica abordar o gerenciamento de resíduos dos veículos reparados e veículos em fim de vida útil (Nwachukwu et al., 2011).



(VERMEULEN ET AL., 2011)

FIGURA 5-1: ESQUEMÁTICA DO PROCESSAMENTO DE UM VEÍCULO NO FIM DA VIDA ÚTIL

Tradução dos termos da imagem

³³Os dados disponíveis indicam que os bifenilos policlorados liberados de instalações de trituração vem da produção industrial/intencional de bifenilos policlorados e foram introduzidos com ou óleos e fluidos dielétricos, etc., contidos nos veículos ou, mais provavelmente, em bens de consumo triturados em produtos brancos específicos (*BAT/BEP Guidance Stockholm Convention*).

ELV (premature or natural): 100%	ELV (prematuro ou natural: 100%
Batteries, fluids, fuel: 3-5%	Baterias, fluidos, combustíveis: 3-5%
Depollution	Despoluição
Further metal recovery: 1-2%	Recuperação adicional de metais: 1-2%
Plastic fraction (PU, PP, PVC, ABS): 0-8%	Fração plástica (PU, PP, PVC, ABS): 0-8%
Engine, tires, rims... : 5-35%	Motor, pneus, calotas...: 5-35%
Dismantling	Desmontagem
Trommel	Trommel
Plastic recovery (optional)	Recuperação de plásticos (opcional)
Car hulk: 60-90%	Carcaça do carro: 60-90%
Light fraction: 15-25%	Fração leve: 15-25%
Light ASR: 10-24%	ASR leve: 10-24%
Heavy ASR: 2-8%	ASR pesado: 2-8%
Target feedstock of the present research	Matérias primas alvo da presente pesquisa
Shredder (hammer mill)	Trituradora (moinho de martelos)
Air classifier	Classificador de ar
Soil and sand fraction: 0-2,5%	Fração de terra e areia: 0-2,5%
Magnetic drum	Cilindro magnético
Vibrating screens (optional)	Peneiras vibratórias (opcional)
Non-ferrous metal separation	Separação de metais não ferrosos
Heavy media or eddy current	Meio pesado ou corrente parasita
Ferrous metal fraction: 35-65%	Fração de metais ferrosos: 35-65%
Manual or optical separation (optional)	Separação manual ou ótica (opcional)
Non-ferrous metal fraction: 1-5%	Fração de metais não ferrosos: 1-5%
Separated non-ferrous products	Produtos não ferrosos separados
Al, Cu, Zn, brass	Al, Cu, Zn, bronze

5.1. Reutilização de veículos contendo POP-PBDEs

O reparo e reutilização é o gerenciamento de fim de vida útil preferível para os veículos considerando a hierarquia de gerenciamento de resíduos. A reutilização poupa energia de nova fabricação e evita o impacto ambiental da produção de novas matérias primas, o que é particularmente importante para fluxos de material tão intensivos em recursos.

Desde que a utilização de POP-PBDEs foi interrompida na Europa ou no Japão antes dos anos 2000, uma grande parte desses veículos não está mais operante em países industrializados mas alcançaram o fim da vida útil ou foram exportados para países em desenvolvimento, incluindo aqueles em economia de transição. Portanto, o setor de reutilização para veículos em países industrializados nessas regiões não é impactado de forma significativa por POP-PBDES (Morf et al., 2003). Alguma forma de cuidado especial deve ser aplicada para

veículos na/da América do Norte onde o c-PentaBDE e o c-OctaBDE foram utilizados até 2004 com o maior volume de utilização de PBDE (ver capítulo 2).

Em países em desenvolvimento, onde os veículos são utilizados por décadas, muitos carros dos anos 1970, 1980 e 1990 ainda estão operantes (*POP-PBDE Inventory Guidance 2012*). Nessas regiões os POP-PBDEs no setor de transporte podem ser de relevância particular. A exposição humana, particularmente de motoristas de taxi ou outros motoristas profissionais, ao POP-PBDEs de veículos contendo essas substâncias pode ser relevante, especialmente para veículos velhos contendo espuma PUR, considerando os resultados dos estudos de exposição conduzidos nos EUA (Imm et al., 2009; Stapleton et al., 2008, Betts, 2003). Portanto, a reutilização de veículos contendo POP-PBDEs não é recomendada.

5.2. Tratamento e reciclagem de veículos no fim da vida útil

Veículos no fim da vida útil contém materiais valiosos (em particular metais) e, portanto, a taxa de reciclagem de ELVs sempre foi alta em países industrializados (cerca de 70%) (Cossu and Lal, 2015). O impacto ambiental da fração não reciclada de um ELV não deve, porém, ser ignorado, já que essa fração frequentemente exibe características perigosas devido a presença de óleos e lubrificantes gastos, metais pesados, ODS fluorado e POPs e GHGs fluorados (Vermeulen et al., 2011; Babayemi et al. 2016). Muitos ELVs hoje em dia também têm ar condicionados contendo ODS e/ou GHGs. Portanto, a etapa de desmontagem e despoluição é de importância decisiva para o gerenciamento ambientalmente seguro de ELVs.

Normalmente os materiais contendo POP-PBDEs acabam na fração ASR durante o processamento de ELVs (ver Figura 5-1). O ASR normalmente sofre separação adicional em “ASR leve” e “ASR pesado” onde a espuma PUR é contida na fração leve e compõe de 4% a 20% dessa fração (ver Figura 5-2).

Em países industrializados os resíduos leves de trituração de ELVs normalmente não são reciclados, mas são sujeitos a destruição térmica/recuperação de energia (ver Capítulo 7) ou descarte em aterros (ver Capítulo 8 e Anexo 3) (Cossu and Lal, 2015).

Alguns países industrializados introduziram legislação exigindo quotas de reciclagem para ELVs (e outros materiais) (Sakai et al., 2014), e.g. o Governo japonês introduziu a Lei Sobre Reciclagem de ELVs (ELV Recycling Law) em 2002, que requer que os fabricantes recuperem CFCs, airbags, e ASR de ELVs e reciclem de forma adequada os materiais restantes. A Europa introduziu a Diretiva ELV 2000/53/EC exigindo a reutilização e recuperação de um mínimo de 95% e a reutilização e reciclagem de um mínimo de 85% a partir de 2015 (Comissão Europeia 2013c). Mais recentemente, algumas instalações reciclam as frações de polímeros conforme descrito abaixo.

5.2.1. Desmontagem e despoluição do veículo

Antes da desmontagem, as partes potencialmente perigosas e tóxicas devem ser removidas do ELV. Fluidos, como fluidos de freio, petróleo, fluidos do volante, óleo de motor, refrigerantes (ODS e GHG) e fluidos de transmissão, geralmente são removidos dos ELVs ou outros dispositivos antes da trituração. Isso é especialmente aplicável no caso de PCBs, que devem ser identificados e removidos de qualquer dispositivo antes da trituração. Atenção específica deve ser dada à transformadores e condensadores. Medidas mais detalhadas são descritas nas orientações de BAT/BEP da Convenção de Estocolmo para os químicos do Anexo C (UNEP, 2007a).

Essa etapa de despoluição oferece a opção de remoção de materiais contendo POP-PBDEs para tratamento adicional. Esses materiais podem ser separados utilizando técnicas de detecção de bromo (ver capítulo 3.6), particularmente se os polímeros não impactados são considerados para a reciclagem de material.

No passo da desmontagem, os componentes reutilizáveis e recicláveis são removidos, dando ênfase especial em componentes de valor suficiente para comercialização ou contendo materiais valiosos (e.g. catalisadores). A tabela 5-1 lista as partes de ELV que podem ser facilmente recicladas, indicando também produtos finais possíveis.

Em geral, entre 5 e 35% do volume de um ELV pode ser removido para reutilização ou reciclagem, dependendo da idade do ELV, do valor de mercado das peças removidas, e dos custos de mão de obra para sua remoção (Vermeulen et al., 2011). Existe uma grande diferença entre, por exemplo, países europeus, onde apenas 5 a 10% do volume de um ELV é removido durante a desmontagem, e a Coreia do Sul, onde até 35% da massa de um ELV é removida durante essa etapa (Ferrão et al., 2006; Jung et al., 2007; Forton et al., 2006). Isso demonstra o grande potencial da etapa de desmontagem como uma medida BEP.

A exposição a poluentes (incluindo POP-PBDEs) deve ser minimizada pelos processos apropriados (e.g. com baixa geração de poeira) e com utilização de equipe apropriada e equipamentos de proteção.

TABELA 5-1: PARTES DE ELVs QUE PODEM SER RECICLADAS

Part	Material	Recycled as
Window	Glass	Tiles
Seat	Foam and fibre	Soundproofing materials for vehicles
Body, trunk, hood and door	Steel	Car parts and general steel products
Wire harness	Cu	Cu and engines products (cast Al reinforcement)
Bumper	Resin	Bumper, interior parts, toolbox, etc.
Radiators	Cu and Al	Gun metal ingots and Al products
Coolant, engine and gear oil	Oil	Alternative fuel for boilers and incinerators
Engine transmission, suspension and wheel	Steel and Al	General steel and Al products
Catalytic converter	Precious metals	Catalytic converters or precious metal (e.g. platinum) recycling
Tire	Rubber	Raw material and energy recovery (e.g. cement kilns)

(ZAMERI E SAMAN; 2006; VERMEULEN ET AL., 2011)

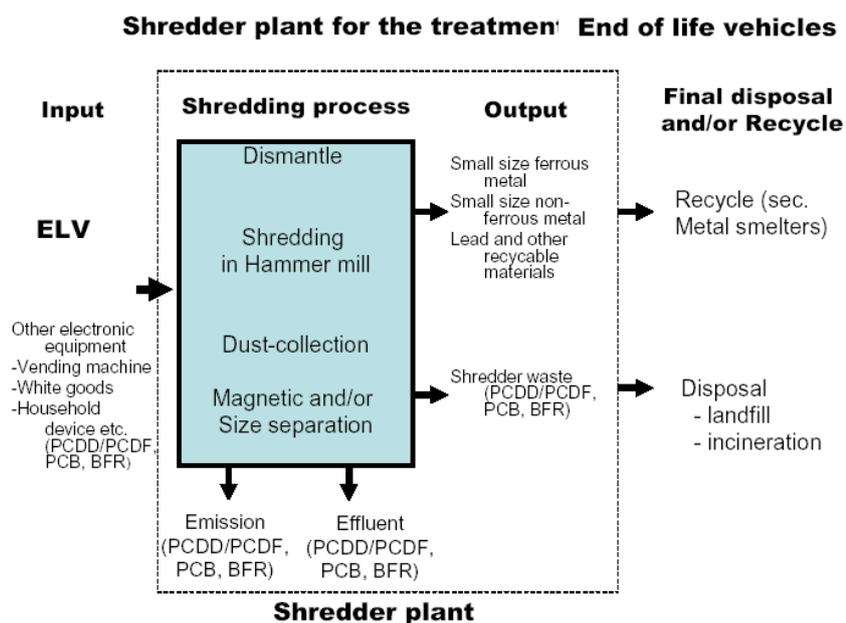
Tradução dos termos da imagem

Part	Parte
Material	Material
Recycled as	Reciclado como
Window	Janela
Glass	Vidro
Tiles	Azulejo
Seat	Assento
Foam and fibre	Espuma e fibra
Soundproofing materials for vehicles	Materiais de isolamento acústico para veículos
Body, trunk, hood and door	Carroceria, porta-malas, capô e porta
Steel	Aço
Car parts and general steel products	Partes do carro e outros produtos de aço
Wire harness	Fiação elétrica
Cu	Cu
Cu and engines products (cast Al reinforcement)	Cu e produtos do motor (reforço moldado de Al)
Bumper	Para-choque
Resin	Resina
Bumper, interior parts, toolbox, etc.	Para-choque, partes interiores, arsenal, etc.
Radiators	Radiadores
Cu and Al	Cu e Al

Gun metal ingots and Al products	Lingotes de metal de armas
Coolant, engine and gear oil	Líquido de refrigeração, óleo de motor e para engrenagens
Oil	Óleo
Alternative fuel for boilers and incinerators	Combustível alternativo para caldeiras e incineradores
Engine transmission, suspension and wheel	Transmissão do motor, suspensão e volante
Steel and Al	Aço e Al
General steel and Al products	Outros produtos de aço e Al
Catalytic converter	Conversor catalítico
Precious metals	Metais preciosos
Catalytic converter or precious metal (e.g. platinum) recycling	Reciclagem de conversor catalítico ou metais preciosos (e.g. platina)
Tire	Pneu
Rubber	Borracha
Raw material and energy recovery (e.g. cement kilns)	Recuperação de matéria prima e energia

5.2.2. Instalações de trituração

Instalações de trituração para o tratamento de veículos no fim da vida útil são listadas no Anexo C da Convenção de Estocolmo como uma fonte que tem o potencial de formar e emitir POPs produzidos de forma não intencional; portanto, elas são descritas nas orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007, Part III Source category (k)). Uma visão geral do processo é mostrada na Figura 5-2.



(UNEP, 2007A)

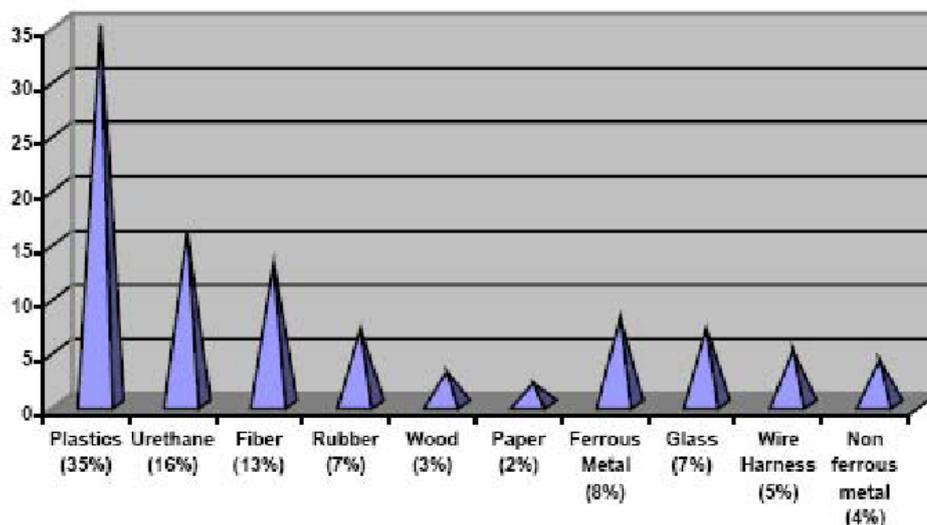
FIGURA 5-2: VISÃO GERAL DO PROCESSO DE FRAGMENTAÇÃO

Tradução dos termos da imagem	
Shredder plant for the treatment of End of life vehicles	Centro de fragmentação para o tratamento de veículos no fim da vida útil
Input	Entrada
Shredding process	Processo de fragmentação
Output	Saída
Final disposal and/or Recycle	Descarte final e/ou reciclagem
ELV	ELV
Dismantle	Desmontagem
Small size ferrous metal	Metal ferroso pequeno
Small size non-ferrous metal	Metal pequeno não-ferroso
Lead and other recyclable materials	Chumbo e outros materiais recicláveis
Recycle (sec. Metal smelters)	Reciclagem (sec. Fundições de metal)
Other electronic equipment -Vending machine - white goods - household devices etc. (PCDD/PCDF, PCB, BFR)	Outros equipamentos eletrônicos - máquina automática de vendas - eletrodomésticos brancos - utensílios domésticos, etc. (PCDD/PCDF, PCB, BFR)
Shredding in hammer mill	Fragmentação em moinho de martelos
Dust-collection	Coleta de poeira
Magnetic and/or Size separation	Separação magnética e/ou por tamanho
Shredder waste (PCDD/PCDF, PCB, BFR)	Resíduos de fragmentação (PCDD/PCDF, PCB, BFR)
Disposal - Landfill - incineration	Descarte - Aterro - Incineração
Emission (PCDD/PCDF, PCB, BFR)	Emissão (PCDD/PCDF, PCB, BFR)
Effluent (PCDD/PCDF, PCB, BFR)	Efluente (PCDD/PCDF, PCB, BFR)
Shredder plant	Centro de fragmentação

Vários componentes de veículos são feitos de materiais não-ferrosos, como cobre, alumínio e zinco. No processo de fragmentação, a separação magnética é utilizada para remoção da fração ferrosa magnética dos outros materiais. Os metais não-ferrosos, como cobre e alumínio, são normalmente separados em outra etapa, por separação ótica ou manual. O restante é ASR, que é estimado em 15 a 30% do peso dos ELVs (UNEP, 2007; Vermeulen et al., 2011). O ASR consiste em vidro, fibra, borracha, líquidos automobilísticos, plástico, espuma PUR e terra (Figura 5-3) e é normalmente separado em “fração leve” (contendo espuma PUR, e a maioria dos têxteis e plásticos) e “fração pesada” (ver Figura 5-1).

Já que as instalações de trituração são capazes de gerar poeira e outras emissões (incluindo os poluentes supracitados) medidas coletivas e técnicas, como sistemas de sucção e ventilação, devem ser implementadas

para controlar os perigos à segurança e à saúde. Além disso, uma equipe adequada e equipamento de proteção devem ser utilizados.



(UNEP, 2007A)

FIGURE 5-3: COMPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS TRITURADOS

Tradução dos termos da imagem	
Plastics (35%)	Plásticos (35%)
Urethane (16%)	Uretano (16%)
Fiber (13%)	Fibra (13%)
Rubber (7%)	Borracha (7%)
Wood (3%)	Madeira (3%)
Paper (2%)	Papel (2%)
Ferrous metal (8%)	Metal ferroso (8%)
Glass (7%)	Vidro (7%)
Wire Harness (5%)	Fiação elétrica (5%)
Non ferrous metal (4%)	Metal não ferroso (4%)

5.2.3. Reciclagem através de despolição otimizada e técnicas pós-trituração

Como é mencionado no Capítulo 5.2.1, uma parte significativa dos materiais pode ser reciclada. Os materiais possivelmente contendo POP-PBDEs (espuma PUR e plástico/têxteis do interior) normalmente não são listados como materiais sendo reciclados (ver Tabela 5-1). No entanto, devido à pressão crescente para reciclagem de materiais, uma parte maior da fração de polímeros necessitará ser reciclada no futuro. De acordo com Ferraõ et al. (2006), aumentar a reciclagem de polímeros de ASR é o objetivo principal e.g. a meta europeia de 95% de reciclagem até 2015. Já que os polímeros estão cada vez mais sendo utilizados em carros, essa fração se tornará mais relevante ainda no futuro. Portanto, várias instalações BAT/BEP para o processamento de ASR foram estabelecidas na Europa (ver Tabela 5-2).

A espuma PUR (considerada como contendo a maior fração de POP-PBDE)³⁴ é aproximadamente 5%, e pode chegar a 15%, da fração ASR (em média 16 kg de espuma PUR por carro); no entanto, ela compõe mais de 30% do seu volume (Hoffman, 2008). A indústria dos EUA afirma que a viabilidade da espuma recuperada de resíduos de trituração para o mercado da restauração de espumas depende de dois fatores chave: (i) o desenvolvimento de um processo econômico para a recuperação de espuma dos resíduos fragmentados, e (ii) a confirmação de que a espuma recuperada cumpre com as exigências de qualidade (Hoffman, 2008). O conteúdo POP-BDE pode se tornar uma das exigências de qualidade.

O Laboratório Nacional Argonne desenvolveu um sistema de separação de polímeros com base na flutuação de espuma (Hoffman, 2008). Seis tanques são utilizados, cada um com uma função específica, dependendo do polímero sendo recuperado. As soluções químicas em cada tanque são escolhidas para a aplicação específica. Esse sistema foi utilizado para a recuperação de polímeros selecionados do ASR, partes de carros desmontadas, sobras de plásticos industriais, e eletrônicos de consumo (Selke, 2006). O Argonne descobriu que a espuma de melhor qualidade é proveniente do desmonte e lavagem das espumas de assentos. Porém afirma que a separação manual da espuma não é econômica para países industrializados (Hoffman, 2008; UNEP, 2010b).

Em 2004 a NV Salyp of Ypres da Bélgica inaugurou o Centro Salyp ELV, que opera a tecnologia Argonne sob licença, para recuperação de espuma PUR e outros polímeros de resíduos triturados. É relatado que esse processo operacional tenha capacidade de 6 toneladas de ASR por hora. A instalação também utilizou a tecnologia licenciada de uma firma alemã, a KUTEC, para separação de diferentes tipos de termoplásticos do fluxo rejeitado da tecnologia Argonne. A tecnologia Argonne separa seus resultados em três fluxos: fines, espuma, e o fluxo rico em termoplásticos. O fluxo de espuma é limpo e vendido para mercados como reutilização de espuma para forro de carpetes e acolchoamento em automóveis (Selke, 2006; UNEP, 2010b).

Outras instalações pegam frações ricas em polímeros do processo de fragmentação de veículos. Uma pré-condição aqui é uma etapa de pré-processamento para gerar uma fração rica em polímeros com 70 a 80% de polímeros, para que o transporte para uma instalação de reciclagem de plásticos seja economicamente viável (Slijkhuis, 2011).

TABLE 5-2: PANORAMA DE TECNOLOGIAS PÓS-TRITURAÇÃO³⁵

	Argonne	Galloo	MBA-polymers	Salyp process	Stena	R-plus (WESA-SLF)	VW-Sicon
Separation techniques							
Air classification	X	X	X	X	X	X	X
Magnetic separation	X	X	X	X	X	X	X
Eddy current separation	X	X	X	X	X		X
Screening		X		X	X	X	X
Trommel separation	X	X		X	X		
Optical sorting				X			X
Manual sorting					X		
Drying						X	
Float/sink separation		X		X	X		X
Froth flotation	X						
Thermo-mechanical sorting				X			
Wet grinding			X				
Hydrocyclone			X				
Static, hydrodynamic separation tanks		X					
Heavy media separation					X		
Status of development	Operating plants	Operating plants	Operating plants	Operating plants	Operating plants	Operating plants	1 trial plant + 2 under construction
Overall recovery rate	90% of polymers > 6 mm 90% of metals > 6mm	90%	Not given	86%	80%	92%	95%

(Vermeulen et al., 2011)

³⁴ Nos Estados Unidos, as principais aplicações de espuma PUR no transporte (assentos, descansos de braço/cabeça) foram tratadas com aproximadamente 1% de c-PentaBDE para cumprir com a MVSS 302 (Luedeka, 2011; ver Capítulo 6).

³⁵ Other operating facilities recovering polymers from ELVs are TBS in Enns (Austria) and SRW in Espenhain (Germany).

Tradução dos termos da imagem	
Separation techniques	Técnicas de separação
Air classification	Classificação de ar
Magnetic separation	Separação magnética
Screening	Triagem
Trommel separation	Separação Trommel
Optical sorting	Triagem ótica
Manual sorting	Triagem manual
Drying	Secagem
Float/sink separation	Separação via flutuação/afundamento
Froth flotation	Flutuação de espuma
Thermo-mechanical sorting	Triagem termo-mecânica
Wet grinding	Moagem úmida
Hydrocyclone	Hidrociclone
Static, hydrodynamic separation tanks	Tanques de separação estática e hidrodinâmica
Status of development	Status de desenvolvimento
Overall recovery rate	Taxa de recuperação total
Argonne	Argonne
Galloo	Galloo
MBA-polymers	Polímeros-MBA
Salyp process	Processo Salyp
Stena	Stena
R-Plus (WESA-SLF)	R-Plus (WESA-SLF)
VW-Sicon	VW-Sicon
Operating plants	Instalações operantes
90% of polymers >6mm 90% of metals >6mm	90% de polímeros >6mm 90% de metais >6mm
Not given	Não informado
1 trial plant + 2 under construction 95%	1 instalação de testes + 2 sendo construídas

5.3. Recuperação de energia e descarte de ASR e outros resíduos ELV

5.3.1. Recuperação de energia

O ASR tem um valor calorífico alto (14–30 MJ/kg) favorável para recuperação de energia. No entanto, o alto conteúdo de cloro, juntamente com a presença de retardadores de chamas bromados e a grande concentração de metais pesados e cinzas, limita sua utilização como substituto de combustível (Vermeulen et al., 2011).

Portanto o ASR requer incineradores de resíduos BAT para tratamento adequado. Na Suíça, todo o ASR é co-incinerado com uma taxa máxima de co-incineração de 5%. O tratamento ou incineração não-BAT através de pirólise leva à formação de PCDD/PCDF e outros POPs produzidos não intencionalmente (Sakai et al., 2007; Weber e Sakurai, 2002).

O objetivo das técnicas avançadas de recuperação secundária para produção de combustível derivado de resíduos é a segregação do ASR e isolamento dos materiais combustíveis com pouca quantidade de cinzas e com poucas concentrações de halogênios e contaminantes. As frações ricas em halogênios e metais pesados necessitam de tratamento adicional e gerenciamento de resíduos adequado, o que pode ser desafiador. A fração mais fina de ASR geralmente contém as concentrações mais altas de cinzas e óleos minerais, combinada com o menor valor calorífico. Técnicas de triagem, agitação, tambores rotativos, ou separação F/S podem ser aplicadas para remover essa fração fina, melhorando assim as características combustíveis do ASR (Morselli et al., 2010; Boughton and Horvath, 2006; Hjelmar et al., 2009). Componentes de polímeros halogenados como materiais contendo POP-PBDE/BFR, PVC ou borracha (butílica) são as principais fontes das altas concentrações de halogênios frequentemente encontradas em ASR. A remoção de PVC do ASR é uma maneira simples de diminuir a concentração total de cloro. Vários estudos mostram que a separação de densidade, utilizando uma banheira de densidade entre 1.1.100 e 1.200 kg/ m³, pode remover a maioria (até 68%) do plástico clorado e contendo POP-PBDE/BDR (densidade cerca de 1.400 kg/ m³ ou mais) dos materiais combustíveis de ASR (Hwang et al., 2008; Boughton, 2007). Em alguns casos os metais pesados devem ser removidos do ASR antes da reciclagem ou recuperação de energia para cumprir com os limites regulatórios da aplicação final (Vermeulen et al., 2011).

Tecnologias de tratamento térmico para recuperação de energia/material são descritas no capítulo 7.

Uma outra abordagem de “reciclagem” para ASR é a incorporação direta da fração fina de ASR em materiais como compósitos, concreto ou asfalto, que podem ser considerados formas de armazenamento temporário. Na EU, de acordo com a emenda à Regulamentação POP No. 1342/2014, essas abordagens de “reciclagem” de poeiras da fração triturada de automóveis não serão mais permitidas caso os resíduos mostrem conteúdo maior que 0.1% de PBDEs.

5.3.2. Descarte de ASR

As concentrações de alguns metais pesados em ASR, como Cu, Cd, Pb, Ni, Zn, podem exceder os valores limite aplicáveis nas regulamentações de aterramento e representar uma ameaça ao meio ambiente já que esses metais têm potencial de lixiviação do ASR depositado (Gonzalez Fernandez et al., 2008). Considerações similares podem ser feitas para POP-PBDEs e PCBs. O descarte de ASR é, portanto, problemático e é regulado e.g. na EU o ASR é classificado como resíduo perigoso de acordo com a lista de resíduos perigosos (2000-532-EEC, conforme a emenda)³⁶. No entanto, apesar dessa reserva poluente, até os países industrializados depositam ASR em aterros. Na EU, de acordo com a emenda da regulamentação POP No. 1342/2014, o armazenamento/aterramento temporário da fração triturada de automóveis ou fração de pós automobilísticos não será mais permitida caso os resíduos contenham mais de 0.1% de PBDEs. Considerações de BAT/BEP para o depósito de materiais contendo POP-PBDEs são descritas no Capítulo 8 e no Anexo 3.

³⁶ Anexo III à Diretiva Europeia 2008/98/EC, com emenda da Regulamentação da EU de No. 1357/2014 e da Decisão da EU 2014/955/EU com a Decisão 2000/532/EC sobre a lista de resíduos pertinente à Diretiva 2008/98/EC.

5.4. Considerações para países em desenvolvimento

Existem evidências limitadas da ocorrência de reciclagem de materiais de ELVs contendo POP-PBDEs em países em desenvolvimento. A primeira avaliação preliminar nacional dos novos POPs na Nigéria não encontrou nenhuma atividade de reciclagem específica de materiais do setor de transporte contendo POP-PBDEs (plásticos e espuma PUR). Atualmente quase não há capacidade BAT/BEP de incineração (ver Capítulo 7) em países em desenvolvimento para o tratamento de ASR contendo POP-PBDE. A maioria dos aterros nesses países também não cumprem nem com os padrões para aterros sanitários e, portanto, estão longe de cumprir com os critérios de aterros onde materiais contendo POP-PBDEs podem ser descartados (ver Capítulo 8 e Anexo 3). Portanto, em geral, os países em desenvolvimento no momento não possuem uma opção apropriada de tratamento no fim da vida útil para polímeros de ELVs contendo POP-PBDEs, e apoio é evidentemente necessário para garantir que esses resíduos sejam tratados de maneira ambientalmente segura.

6. BAT/BEP específico: espuma PUR contendo POP-PBDEs

A espuma flexível de poliuretano (FPF) é um artigo fabricado com múltiplas aplicações (Luedeka, 2011; UNEP, 2010b), sendo as principais em:

- Móveis estofada residencial e comercial (assentos, cadeiras)
- Colchões residenciais e institucionais e produtos para a cama incluindo travesseiros e coberturas de colchão
- Veículos (carros, caminhões, trens, navios, aviões; também ver capítulo 5) como estofamento para assentos, acabamentos estofados, e painéis acústicos)
- Aplicações militares e de defesa para assistir na prevenção de incêndios relacionados à combustíveis em veículos, embarcações e aeronaves

Os usos minoritários são em:

- Aplicações em embalagens protetoras
- Serviços de saúde para reter, apoiar, aliviar a pressão, absorver fluidos e aplicações no cuidado de feridas
- Filtragem de ar e fluidos
- Laboratórios e instrumentos de teste como meio de absorção
- Revestimento e isolamento em roupas
- Forro amortecedor para instalação de carpetes residenciais, particularmente nos EUA

Enquanto a FPF pode parecer ser um produto genérico, ela é, de fato, com frequência usada como artigo técnico com atributos específicos de performance criados através de formulações proprietárias e processos de fabricação. Vários fabricantes de FPF produzem mais de 150 produtos diferentes, cada um tendo características únicas adequadas à sua utilização específica (Luedeka, 2011).

A indústria da FPF utiliza basicamente dois processos de produção: “slabstock” (que, fora dos EUA, é referida como “espuma em bloco”) e moldagem. Cada método requer formulações únicas de produtos utilizando uma variedade de materiais primas, incluindo, mas não limitado à, um agente de expansão de polioliol, diisocianato, surfactante, catalisador e vários aditivos específicos opcionais incluindo, em alguns casos, produtos retardadores

de chamas. (Luedeka, 2011). Formulações para slabstock e produtos moldados pode exigir ajuste anterior ou durante a produção para responder a condições ambientes da produção incluindo umidade, temperatura e pressão barométrica. Esses ajustes de formulação podem incluir variações em concentração e/ou mudanças na seleção das várias matérias primas incluindo aditivos como retardadores de chamas opcionais (Luedeka, 2011).

A utilização regional de POP-PBDEs (capítulo 2) é particularmente relevante para considerações sobre a reciclagem de espuma PUR possivelmente impactada por esses mercados devido a exportações/importações de veículos.

6.1. Reuso de mobília e colchões possivelmente impactados por POP-PBDEs

A reutilização de mobília (e.g. sofá, cadeira(poltrona)), colchões ou têxteis contendo FPF é o gerenciamento de fim da vida útil recomendado considerando a hierarquia de gerenciamento de resíduos. A reutilização poupa energia de fabricação e evita os impactos ambientais da produção de novas matérias primas.

Os mercados com padrões de inflamabilidade para mobílias na época de produção de c-PentaBDE (antes de 2005) são os EUA e o Reino Unido. Colchões para consumidores privados não foram tratados com c-PentaBDE de forma significativa, esse químico foi usado principalmente para instituições públicas/governamentais, como prisões, dependências militares ou hospitais (Luedeka, 2011).

Para a maioria dos outros países, não foram estabelecidos padrões de inflamabilidade específicos para mobília. Portanto, esses países/regiões não são impactados, ou são impactados de forma minoritária, pelo c-PentaBDE nas aplicações de espuma PUR dependendo de sua importação desses artigos de países com padrões de inflamabilidade específicos (EUA e RU). Portanto, o setor de reutilização de mobílias e colchões provavelmente não é impactado (de forma significativa) por POP-PBDEs na maioria dos países/regiões. Na EU, de acordo com a emenda à Regulamentação POP No. 1342/2014, a destruição de PBDEs nos resíduos com conteúdo maior de 0.1% de PBDEs é exigida, e, portanto, não é permitido que tais produtos sejam colocados no mercado para reutilização.

No entanto, se um sofá, travesseiro ou veículo antigo contém c-PentaBDE, a exposição humana aos POP-PBDEs pode ser relevante (Betts, 2003; Imm et al., 2009; Stapleton et al., 2008; UNEP, 2010b) e sua reutilização não é recomendada.

A suposição de que a maioria das regiões não é impactada por POP-PBDEs nessas áreas de utilização exige confirmação antes que o uso irrestrito desses artigos possa ser considerado uma BEP. As partes que descobrirem quantidade relevante de c-PentaBDE nesses artigos de uso ou reuso podem precisar avaliar se medidas adicionais para a proteção da saúde humana são necessárias.

6.2. Reciclagem/recuperação de espuma PUR

A reciclagem de artigos contendo espuma PUR como mobília, veículos, colchões, partes de refrigeradores e construção necessitam de considerações de gerenciamento como a origem geográfica e os anos de produção dos artigos. A utilização de retardadores de chamas e o tipo de retardadores utilizados dependem muito da região e do país. É suposto que mais de 90% do c-PentaPBDE em espuma PUR, e também a maioria do hexabromobifenilo (HBB), foi produzido/utilizado nos EUA e que grande parte já está depositada em aterros, sendo utilizada, ou reciclada no amortecimento de carpetes (UNEP, 2010a, 2010b). Portanto também pode ser presumido que a maioria das outras regiões e países (excluindo os EUA/América do Norte) têm um conteúdo baixo de c-PentaBDE e HBB atualmente em sua espuma PUR.

No entanto, o monitoramento recente de POP-PBDEs em produtos para bebês nos EUA relevou que esses produtos podem conter POP-PBDEs (Stapleton et al., 2011). Em todas as instalações lidando com reciclagem ou fim da vida útil de espuma PUR, as considerações BAT/BEP gerais (Capítulo 3.1; Anexo 1) devem ser consideradas. Considerando que foram encontrados níveis altos de c-PentaBDE no sangue de funcionários de uma instalação de reciclagem de espuma PUR nos EUA (Stapleton et al., 2008), as medidas de segurança ocupacional, como a eliminação de espuma PUR contaminada antes do processamento das espumas, devem ser

consideradas em instalações que conhecidamente processam espuma PUR contendo c-PentaBDE. Além disso medidas de proteção coletiva (ventilação; sistema fechado de trituração possivelmente com proteção contra explosões) e a utilização de equipamentos de proteção adequados pela equipe, devem ser consideradas.

Para categorias de espuma PUR flexíveis, conhecidas por conter parcialmente materiais impactados por POP-PBDE, esses materiais devem ser inspecionados para achar bromo (ver capítulo 2.6) e para separação dos materiais contendo POP-PBDE. Essa separação pode ocorrer na etapa de coleta ou na instalação reciclando espuma PUR.

Enquanto a separação de polímeros contendo POP-PBDE/BFR através da separação das frações contendo BFR já foi desenvolvida em larga escala para plásticos WEEE (ver capítulo 4), não existe informação sobre esse tipo de separação para outros materiais contendo POP-PBDE/BFR, incluindo espuma PUR. Para itens maiores de espuma de poliuretano como colchões ou mobília, os mesmos métodos de triagem utilizados para plásticos WEEE podem ser aplicados com XRF manuseável ou espectroscopia *sliding spark*. Um estudo, possivelmente financiado pelo governo, pode revelar se tal abordagem é necessária em um país.

Caso dependências para recuperação térmica não estejam disponíveis no país, o material contendo POP-PBDE pode ser armazenado (Capítulo 3.1) até que as tecnologias adequadas estejam disponíveis ou são descartados em aterros sanitários, caso em conformidade com a legislação nacional, sendo essa a opção menos preferível (ver Capítulo 8 e Anexo 2).

Na EU, de acordo com a emenda à Regulamentação POP No. 1342/2014, o aterramento desses resíduos PUR não será mais permitido caso eles apresentem conteúdo de PBDEs maiores que 0.1%.

A decisão sobre o tratamento final da espuma PUR não impactada deve ser baseada em considerações LCA. Dependendo das circunstâncias locais (mercado disponível, logística, qualidade das instalações térmicas), a reciclagem ou recuperação térmica pode ser a opção preferível. Na EU, os valores limites para destruição devem ser considerados, de acordo com a Regulamentação EU-POP No. 1342/2014.

6.2.1. Religação: Reciclagem de espuma PUR com eliminação de c-PentaBDE

Religação é o processo onde restos de espuma PUR são triturados em partes pequenas e então reconstituídos com um aglutinante de poliuretano prepoliol para produzir um produto de espuma de poliuretano agregado (USEPA, 1996). O uso mais comum é na produção de amortecedores de carpetes (Eaves, 2004). A grande maioria de amortecimento de carpetes é utilizada em países de língua inglesa, especificamente nos EUA, Reino Unido e Austrália. Pouco amortecimento para carpetes é utilizado ainda no resto do mundo (Luedeka, 2011). Outras utilizações para religação incluem assentos de ônibus (USEPA, 1996) e tapetes para ginásios (Zia et al., 2007). Outras utilizações de reciclagem para espumas que não são utilizadas na recuperação de colchões ou para religação incluem camas de animais de estimação, bichos de pelúcia e isolamento (UNEP, 2010b).

A exposição relevante à POP-PBDEs na reciclagem de PUR e instalação de carpetes foi demonstrada em um estudo preliminar dos EUA (Stapleton et al., 2008) e existem também riscos óbvios de exposição aos consumidores.

6.2.2. Recuperação de material de colchões

Conforme mencionado no capítulo 6.1, normalmente apenas colchões em instituições específicas (e.g. prisões, hospitais, quartéis militares) contém retardadores de chamas, até em países com padrões de inflamabilidade. Essas fontes específicas poderiam ser monitoradas a procura de bromo/PBDE para uma visão geral da presença de POP-PBDEs/BFRs. Caso POP-PBDEs sejam detectados nesses usos, eles devem ser excluídos da reciclagem ou detectados (e.g. XRF) e separados.

Uma avaliação da reciclagem de colchões pela International Sleep Products Association resume alguns dos problemas principais com a recuperação de materiais para colchões (International Sleep Products Association, 2004):

- A economia da reciclagem está finalmente balanceada e o valor dos materiais recuperados de colchões não são capazes de manter uma operação de descarte de colchões. Encontrar uma fonte de renda sustentável para suplementar esse rendimento é, portanto, de suma importância para uma operação de sucesso (taxas para consumidores, revendedores, fabricantes ou municípios equivalentes à “gorjeta” que um aterro teria cobrado para descartar o colchão).
- A facilitação de local e segurança são essenciais já que é importante minimizar o custo de transportar um produto para outra instalação e na venda de materiais recuperados para clientes.
- A preparação dos resíduos recuperados de forma comercializável pode ser difícil – particularmente para resíduos de aço, que são de longe os materiais mais valiosos e facilmente recuperáveis de colchões.
- Desmontagem manual de baixa tecnologia parece ser mais eficiente que as alternativas automatizadas. Apesar de novas tecnologias estarem sendo desenvolvidas, uma abordagem manual utilizando trabalhadores relativamente pouco-qualificados equipados com facas tipo x-acto é a abordagem mais utilizada atualmente. No entanto, grandes gastos ainda são necessários para a trituração dos produtos que não podem ser desmontados manualmente. Incluindo separadores magnéticos, empilhadeiras para manusear os produtos e resíduos, etc.

6.2.3. Retífica

Eaves (2004) afirma que a diminuição da utilização de resíduos de espuma para o amortecimento de carpetes na América do Norte estimulou a implantação de processos inovadores permitindo que os fabricantes triturarem resíduos de espuma do processo de fabricação de forma não-criogênica. O pó ultrafino pode ser utilizado para substituir aproximadamente 10% dos químicos virgens na fabricação de novas espumas. Cuidados específicos tem que ser tomados para a segurança ocupacional na exposição dos trabalhadores à essa espuma fina (respirador de partículas). Com pouco ajuste de formulação, a espuma resultante supostamente possui propriedades iguais à espuma original. A economia é impulsionada majoritariamente pela diferença de valor dos resíduos e o preço de matérias primas químicas (Eaves, 2004). A Retífica, no entanto, não possui atualmente utilização significativa na indústria de espuma PUR (Luedeka, 2011).

6.2.4. Recuperação química (glicólise)

A reciclagem química de espuma de poliuretano ainda se encontra nos estágios iniciais. Algumas companhias desenvolveram o reprocessamento do poliuretano e.g. a glicólise térmica de espuma PUR é aplicada na Alemanha (<http://www.rampf-ecosystems.de/en/home/>).

6.3. Rotulagem de artigos produzidos a partir de espumas PUR recicladas

Caso a espuma PUR contendo POP-PBDE seja reciclada, deve ser garantido que isso não leve à exposição humana, conforme observado e.g. para a equipe de reciclagem e instaladores de carpetes trabalhando com religação (Stapleton et al., 2008). Também deve ser garantida a não/baixa exposição aos consumidores. Finalmente o gerenciamento ambientalmente seguro no fim da vida útil desses artigos deve ser garantido. Esses artigos podem ser rotulados como pré-condição para que gerenciamento ambientalmente seguro adicional possa ser implementado (ver *Guidance on labelling of products or articles that contain new POPs or use new POPs during manufacture – initial considerations*). Na EU, os valores limite para destruição de acordo com a Regulamentação EU-POP No. 1342/2014 devem ser considerados.

6.4. Outros materiais possivelmente impactados por POP-PBDEs

Mais alguns usos minoritários para POP-PBDEs foram aplicados no passado:

- Têxteis (e.g. têxteis revestidos em veículos)
- Borracha (e.g. para esteiras de transporte)
- Revestimentos/vernizes

Apesar de nenhuma BAT/BEP ter sido desenvolvida para esses usos menores: a mesma abordagem básica descrita para espuma PUR pode ser considerada:

- Estudo da existência de POP-PBDEs nesses setores no país/região
- Avaliação das atividades de reciclagem desses materiais
- Exclusão de fluxos especificamente impactados da reciclagem
- Triagem e separação de bromo através de abordagens de detecção de bromo na reciclagem
- Reciclagem de fluxos de materiais livres de POP-PBDE
- Recuperação de energia de fluxos de materiais contendo POP-PBDE (ver capítulo 7)

Caso as opções supracitadas não estejam disponíveis no país, o material pode ser armazenado (ver Capítulo 3.3; Anexo 1) até tecnologias adequadas estarem disponíveis ou descartados em aterros sanitários, sendo essa a opção menos favorável (ver Capítulo 8 e Anexo 2).

7. Recuperação energética/material de materiais contendo POP-PBDEs

As orientações BAT/BEP deste documento não descrevem cada BAT/BEP para as tecnologias individuais de tratamento térmico já que descrições BAT/BEP significantes de cada processo necessitariam de centenas de páginas. No entanto, essas descrições estão compiladas nos Documentos de Referência de Melhores Técnicas Disponíveis (BREFs) desenvolvidos para processos industriais respectivos (<http://eippcb.jrc.es/reference/>) e descritos, até certo ponto, no documento de orientação de BAT/BEP da Convenção de Estocolmo que dá ênfase na redução de POPs produzidos não intencionalmente (UNEP, 2007). Também referenciar o Capítulo 4.4 e 5.3.1. Tecnologias de destruição de POP-PBDEs emergentes, que ainda não foram totalmente provadas como BAT estão listadas no Anexo 3.

7.1. Observações gerais sobre tratamento térmico de materiais contendo POP-PBDE

7.1.1. Valor calorífico e conteúdo halogênico de materiais contendo POP-PBDE

POP-PBDEs são utilizados principalmente em materiais de valor calorífico alto (plásticos, espuma de poliuretano, espuma de poliestireno, têxteis). Uma opção para a recuperação desses materiais é a utilização da energia presente no material e nos metais ligados aos polímeros contendo POP-PBDE. O valor calorífico de plástico não-retardador de chamas como o poliestireno é de 41.9 MJ/kg, enquanto o valor calorífico de resíduos plásticos domésticos é de aproximadamente 32 MJ/kg (Al-Salem et al. 2009). O conteúdo energético em média dos polímeros WEEE está um pouco abaixo dos 40 MJ/kg, o que corresponde à €80/tonelada (a €2/GJ) (Tange e Drohmann, 2005).

O documento *Technical Guidelines for the Identification and Environmentally Sound Management of Plastic Wastes and for their Disposal* (Convenção da Basileia, 2002) recomenda a reciclagem de matérias primas e recuperação de energia térmica para polímeros contendo POP-PBDE. As orientações afirmam “Resíduos plásticos contendo éteres de difenilos polibromados (PBDE) devem ser excluídos da reciclagem de material devido à possibilidade de emissão de dioxinas e furanos. Ao invés disso esses resíduos plásticos devem ser tratados em instalações de reciclagem de matérias primas ou em incineradores controlados para a recuperação de energia.”

O tratamento térmico de resíduos contendo POP-PBDE (ASR ou plásticos da reciclagem de WEEE) é um desafio para as instalações térmicas devido ao seu grande conteúdo de halogênios. O conteúdo de bromo em frações trituradas de plástico WEEE foi medido em 1.7 a 5.2% e o conteúdo de cloro em 0.1 a 4.4% (Schlummer et al., 2007). Para tais resíduos com conteúdo de halogênios acima dos 1%, em alguns países os incineradores de resíduos perigosos precisarão ser utilizados.³⁷ Quando utilizando outras instalações para a recuperação de energia ou para tratamento, cuidados especiais devem ser tomados para evitar a emissão não intencional de POPs e gases ácidos produzidos, bem como a corrosão (ver abaixo).

7.1.2. Monitoramento de emissões de PBDD/PBDF e PXDD/PXDF

Como os materiais contendo POP-PBDE são retardadores de chamas, sua inflamabilidade é reduzida, o que pode resultar em uma maior formação de produtos de combustão incompleta nas instalações não equipadas com câmaras de combustão extremamente eficientes (Weber and Kuch, 2003), conforme especificado nas orientações BAT/BEP (UNEP 2007) ou mais detalhadamente na EU BREF (Comissão Europeia 2006). Como os materiais contendo PBDE são excelentes precursores de PBDF, a formação de PBDF mais tóxico também é um parâmetro crucial a ser considerado e avaliado durante as operações de recuperação e destruição térmica (Sakai et al., 2001; Weber and Kuch, 2003; WHO, 1998; Vehlow et al., 2002; UNEP, 2010b). Já que o cloro é geralmente presente em níveis relevantes nos materiais contendo PBDE (e.g. plástico WEEE, ASR, espuma PUR), a formação de dioxinas dibenzo-p polibromadas-policloradas e dibenzofuranos (PXDD/PXDF) também pode comprometer a maior parte de compostos semelhantes a dioxinas (Hunsinger et al., 2002; Zennegg et al., 2009). Portanto, somente a medição de PCDD/PCDF nessas operações não é suficiente e pode ser enganosa.³⁸ No entanto, a análise instrumental de congêneres de >5000 PXDD/PXDF com várias centenas de congêneres 2,3,7,8-substituídos, é complexa e não é capaz atualmente de gerar um TEQ. Para superar esse dilema da análise instrumental do PXDD/PXDF misturado halogenado, a utilização de bio-ensaios reconhecidos que medem a toxicidade total das dioxinas-semelhantes como CALUX, DRCALUX ou EROD é recomendada (UNEP, 2007). A habilidade desses estudos de avaliar misturas tão complexas semelhantes a dioxinas foi demonstrada e.g. com a avaliação de instalações de reciclagem de e-resíduos (Yu et al., 2008). Recentemente, foi desenvolvido um método de triagem de alto rendimento envolvendo a limpeza e separação de PBDD/F de dioxinas cloradas em amostras de campo e sua análise subsequente através de bio-ensaios (Suzuki et al. 2016).

Nas instalações mais modernas de incineração, equipadas com medidas de redução de dioxinas para cumprir com o rigoroso limite de emissão para PCDD/F (e.g. <0.1 nanograma/ Nm³) pode ser presumido que PXDD/PXDF também são capturados de forma adequada.

7.1.3. Considerações sobre corrosão causada por Bromo/HBr

O bromo/HBr tem um grande potencial como causador de corrosão, especialmente de partes metálicas. Portanto os efeitos da corrosão precisam ser considerados quando quantidades maiores de resíduos contendo bromo são tratadas termicamente nas instalações. O processo precisa ser observado de perto e os benefícios e desvantagens econômicas avaliadas, incluindo o custo de manutenção e reparos. Particularmente a seção da caldeira é preocupante de um ponto de vista econômico e ambiental. Como todos os halogênios potencializam a corrosão, os operadores de dependências com caldeiras são relutantes em queimar grandes quantidades de resíduos contendo bromo (Rademakers et al., 2002). Conteúdos maiores de bromo podem exigir a utilização de material de alta resistência (e.g. Inconel, Monel, Hastelloy) para soldagem dos elementos da caldeira ou uma

³⁷ A combinação de cloro, bromo e metais catalíticos como o cobre arrisca a geração de altos níveis de PCDD/PCDF, PBDD/PBDF e PXDD/PXDF em outras instalações. A Diretiva de Incineração de Resíduos da EU, por exemplo, requer que caso resíduos perigosos contendo mais de 1% de substâncias orgânicas halogenadas, expressos como cloro, sejam co-incinerados, a temperatura deve ser aumentada dos 850 °C para os 1100 °C (Comissão Europeia, 2000). Como a ligação carbono-bromo é menos estável se comparada à ligação carbono-cloro, é possível que uma temperatura menor seja viável (Yang et al. 2012) porém ela deve ser avaliada por longos períodos (Reinmann et al. 2010).

³⁸ A adição de bromo pode resultar em níveis reduzidos de PCDD/PCDF, parcialmente através de bromação dos aromáticos clorados e formação de PXDD/PXDF.

maior frequência de manutenção com desativação e reinicialização associadas. Uma outra alternativa é o parâmetro de vapor (pressão e/ou temperatura de superaquecimento), ser reduzido, com a redução de eficiência e perdas econômicas e ambientais associadas.

7.1.4. Considerações para a remoção de HBr e bromo em tratamentos de efluente gasoso

Para todas as tecnologias de tratamento térmico, o comportamento do bromo nas dependências e a linha de efluente gasoso precisam ser considerados. Devido ao potencial redox similar do bromo e do oxigênio (ver Tabela 7-1), o bromo está presente no efluente gasoso em parte como HBr e em parte como bromo elementar. A proporção é influenciada pelo nível de enxofre presente, por exemplo.

O HBr (juntamente ao HCl e outros gases ácidos) pode ser removido pelas tecnologias de remoção usuais (depuração seca/semi seca com adsorventes básicos, depuração com solução NaOH, etc.). A técnica para remoção de bromo elementar (e iodo) do efluente gasoso é um estágio redutor de purificação por via úmida com adição de sulfito ou bissulfito.

TABELA 7-1: POTENCIAL DE REDOX DOS HALOGÊNIOS E PONTO DE FERVURA/FUSÃO DE HALOGÊNIOS DE POTÁSSIO E SÓDIO

	Flúor	Cloro	Bromo	Iodo
Ponto de Fervura halogênios de Potássio (°C)	1505	1500	1380	1330
Ponto de Fervura halogênios de Sódio (°C)	1704	1465	1393	1304
Ponto de Fusão halogênios de Potássio (°C)	858	790	732	686
Ponto de Fusão halogênios de Sódio (°C)	995	801	755	662
Potencial de Redox (Potencial Padrão O ₂ +1.23)	+2.87	+1.36	+1.09	+0.54

7.2. Recuperação de energia de materiais contendo POP-PBDE em incineradores

BAT/BEP básicas para a incineração de resíduos é especificada na Seção V da Categoria Fonte A das orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007a). Mais detalhes são descritos no documento EU BREF sobre incineração de resíduos (Comissão Europeia, 2006)³⁹.

Em geral, resíduos triturados dos setores de transporte ou eletrônicos não são adequados para mono-incineração (Moakly et al., 2010). A co-incineração de resíduos triturados tão altos pode ser conduzida em vários tipos de incineradores, como grelha de avanço, incineradores de leito fluidizado e fornos rotativos.⁴⁰ Considerações devem ser feitas em relação à materiais com conteúdo de halogênios excedendo o 1%. Esses resíduos devem ser descartados em incineradores de resíduos perigosos.⁴¹ Incineradores municipais BAT/BE de resíduos sólidos (MSWI) ou fornos de cimento (ver abaixo) podem ser utilizados para o tratamento desses resíduos. Testes pilotos demonstraram que os parâmetros de emissão não aumentam se comparados à procedimentos operacionais normais.

³⁹ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf

⁴⁰ Mark (1998) comparou diferentes alternativas (co-incineração com MSW, co-incineração em um forno de cimento e co-incineração com resíduos perigosos) e concluiu que a co-incineração com de ASR com MSW era a mais adequada.

⁴¹ A Diretiva de Incineração de Resíduos da EU, por exemplo, exige que caso resíduos perigosos com um conteúdo de mais de 1% de substâncias orgânicas halogenadas, expressas como cloro, forem co-incineradas, a temperatura deve ser aumentada de 850 °C para 1100 °C (Comissão Europeia, 2000).

Incineradores de pequena escala e incineradores móveis geralmente não podem ser utilizados para a destruição de POPs contidos em resíduos especialmente devido à suas limitações com relação a estabilidade de operação, qualidade de combustão secundária e tecnologia de limpeza de efluentes gasosos. Para garantir que esses critérios sejam cumpridos e que emissões de POP não intencionais de longo termo sejam baixas, o monitoramento contínuo de dioxinas/UPOPs e POPs respectivos pode ser realizado pelo menos por alguns meses (Reinmann et al., 2010; Weber, 2007).

Conforme mencionado acima, a corrosão de caldeiras (e outras partes) deve ser considerada na incineração de resíduos contendo POP-PBDE/BFR. Caso a taxa de bromo seja consideravelmente mais baixa se comparada com a entrada de cloro a corrosão é majoritariamente causada pelo cloro (Rademakers et al., 2002).

7.2.1. Co-incineração de plásticos de WEEE

Incineradores de resíduos BAT operando de acordo com BEP podem co-incinerar resíduos contendo POP-PBDE sem emissões significativas de POP-PBDEs ou dioxinas bromadas ou cloradas formadas de forma não intencional (Sakai et al., 2001; Vehlow et al., 2002; Weber and Kuch, 2003). No entanto, deve ser enfatizado que durante a queima de combustíveis sólidos de plástico WEEE com uma mistura de resíduos municipais (Hunsinger et al., 2002) níveis extremamente altos de PCDD/PCDF podem ser formados. Incineradores de resíduos BAT operando de acordo com BEP podem co-incinerar resíduos contendo POP-PBDE sem emissões significativas de POP-PBDEs ou dioxinas cloradas e bromadas formadas não intencionalmente (Sakai et al., 2001; Vehlow et al., 2002; Weber and Kuch, 2003). No entanto, vale ressaltar que durante a queima de combustíveis sólidos de plásticos WEE com uma mistura de resíduo municipal (Hunsinger et al., 2002) níveis extremamente altos de PCDD/PCDF podem ser formados. A formação de PXDD/PXDF misturado bromado-clorado em relação ao PCDD/PCDF depende fortemente na proporção Cl/Br da mistura de resíduos ⁴² (Hunsinger, 2010). Esses PCDD/PCDF e PXDD/PXDF podem ser destruídos com eficiência durante a queima controlada de efluentes gasosos na zona secundária de combustão (Hunsinger et al. 2002), finalmente resultando em níveis moderados de PCDD/PCDF e PXDD/PXDF no gás bruto e níveis baixos no gás limpo em incineradores BAT (Nordic Council of Ministers, 2005; Tange e Drohmann, 2005; Vehlow et al., 2002). Esses testes demonstraram que incineradores BAT podem suportar a adição de polímeros contendo POP-PBDEs e os níveis altos de dioxinas cloradas, bromadas e bromadas-cloradas formadas não intencionalmente no primeiro estágio de combustão podem ser destruídos na zona de combustão secundária caso operada de acordo com BAT (tempo de retenção suficiente (2 segundos), controle de temperatura (>850°C) e agitação com design adequado (UNEP, 2007a; Comissão Europeia, 2006). Para cumprir com o limite de emissão de 0.1 ng TEQ/Nm³ são necessários equipamentos de controle de poluição adicionais (UNEP, 2007a; Comissão Europeia, 2006).

7.2.2. Co-incineração de ASR em incineradores de resíduo sólido municipal

Testes intensos em co-incineradores foram feitos em incineradores de resíduo sólido municipal para avaliar a viabilidade técnica e impactos ambientais. Em um teste conduzido na Suíça até 10% de resíduos triturados foram co-incinerados (Jody et al., 2006; Keller, 1999; Disler e Keller, 1997) e em um teste conduzido na Suécia até 20% (Aae Redin et al., 2001). Foi relatado que o co-incinerador cumpria com os limites regulatórios ambientais. Na Suíça atualmente todo o ASR (55.000 t/ano) é tratado em incineradores MSE (a um custo de 150 €/t). Foi demonstrado que emissões de efluente gasoso não mudaram expressivamente se comparadas com a incineração MSW.

Em outro estudo envolvendo a co-incineração de ASR (31%), as concentrações de Zn, Pb, Sn, Sb, Cu e Co de cinzas volantes e poeiras da caldeira aumentaram significativamente: as concentrações de Pb e Zn chegavam

⁴² Em outra série experimental nesse incinerador, a adição de 0.06% de bromo ao combustível (contendo aproximadamente 0.6% de cloro) resultou na formação de altos níveis de PXDD/PXDF (principalmente monobromo e dibromo-policloroDD/DFs) na primeira zona de combustão a níveis mais altos que o PCDD/PCDF. Isso demonstra que apesar da alta proporção Cl/Br de >10 na entrada de combustível, pode haver a formação considerável de PXDD/PXDF (Hunsinger et al., 2001).

respectivamente a serem até 18 e 16 vezes maiores que o nível basal médio (Mark et al., 1998). Na Suíça alguns incineradores lixiviam as cinzas por lavagem ácida para remover os metais pesados.

Apesar de a co-incineração com MSW no teste de ASR supracitado foi conduzida em grandes fornos, o ASR também pode ser co-incinerado em incineradores de leito fluidizado (Vandecasteele, 2011).

Em muitos países, cinzas residuais de incineradores MSW são utilizadas como matéria prima secundária em construção (Arickx et al., 2007; Vandecasteele et al., 2007). Portanto, é importante monitorar os componentes tóxicos (metais pesados, POPs) nas cinzas residuais quando o ASR é co-incinerado (Vermeulen et al., 2011) e evitar contaminação ao meio ambiente em usos adicionais e descarte posterior. Os limites de concentração legais para elementos tóxicos em cinzas residuais são necessários para determinar a quantidade de ASR que pode ser eficientemente co-incinerado (Moakly et al., 2010).

7.2.3. Recuperação de metais

As frações trituradas de ASR e WEEE ainda contém quantidade considerável de metais pesados. BAT/BEP são utilizadas para recuperar os metais da fração pesada de ASR em fundições de metais (ver abaixo) enquanto a fração leve de ASR precisa ser incinerada ou, caso tratamentos térmicos adequados não estejam disponíveis, armazenadas em aterros seguros (ver Capítulo 8 e Anexo 2). Em quase todos os incineradores, os metais pesados, tirando algumas partes metálicas, não são recuperadas das cinzas. Processos em larga escala para recuperar os metais das cinzas foram desenvolvidos (Boesch et al., 2014; Mueller 2016) e são promovidos (ISWA, 2015) na Suíça.

7.2.4. Considerações para países em desenvolvimento

Apenas incineradores BAT devem ser utilizados para incineração de materiais contendo POP-PBDEs considerando o potencial alto de formação não intencional de POPs dos plásticos WEEE e do ASR. No entanto, incineradores BAT normalmente não estão disponíveis em países em desenvolvimento. Considerando o custo final alto de tratamento de resíduos utilizando incineração BAT (aproximadamente US\$100/tonelada) (Brunner e Fellner, 2007; World Bank, 2005) a construção de incineradores BAT em países em desenvolvimento deve considerar uma análise custo-benefício para verificar se é uma opção viável para o tratamento de resíduos contendo POP-PBDEs na realidade específica do país.

7.3. Recuperação em fornos de cimento

7.3.1. Considerações gerais - uso

Algumas considerações chave de BAT/BEP para fornos de cimento são descritas na Seção V para a Categoria Fonte 2B das orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007a). Maiores detalhes são descritos no documento EU BREF sobre “Produção de Cimento, Cal e Óxido de Magnésio” (Comissão Europeia, 2013a)⁴³ e nas Orientações Técnicas da Convenção da Basileia sobre co-processamento ambientalmente seguro de resíduos perigosos em fornos de cimento (Convenção da Basileia 2011). Esse capítulo aborda considerações específicas para o tratamento de materiais contendo POP-PBDE.

Os fornos de cimento são cada vez mais utilizados em sistemas de tratamento de resíduos tanto em países industrializados, quanto em desenvolvimento (Holcim e GTZ, 2006; Reijnders, 2007). Os principais materiais contendo POP-PBDEs como plástico WEEE, ASR e potencialmente outros materiais contendo POP-PBDE/BFR são parcialmente tratados.

As Orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007a) incluem “Resíduos Eletrônicos” na lista negativa de “resíduos não recomendados para co-processamento em instalações de cimento”, conforme:

O resíduo eletrônico é composto de computadores e acessórios, eletrônicos para entretenimento, eletrônicos para comunicação, brinquedos e outros produtos brancos como utensílios de cozinha ou aparelhos médicos. A composição média mostra que os resíduos eletrônicos contêm substâncias

⁴³http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_Published_def.pdf

possivelmente danosas à saúde e ao meio ambiente como Cl, Br, P, Cd, Ni, Hg, PCB e retardadores de chamas bromados em certas concentrações, frequentemente mais altas que os valores limite. Por outro lado, os resíduos eletrônicos contêm um conteúdo alto de metais preciosos raros, por isso grandes esforços devem ser feitos para sua reciclagem. O co-processamento das partes plásticas de resíduos eletrônicos é uma opção interessante, mas requer desmontagem e separação prévia (Holcim e GTZ 2006).

(UNEP, 2007a)

Isso reflete o interesse da indústria em fornos de cimento como uma opção possível de recuperação de energia para resíduos de polímeros contendo POP-PBDEs de equipamentos eletrônicos e elétricos (Tange e Drohmann, 2005).

ASR (e outros resíduos contendo PBDE) também são um combustível alternativo e matéria prima mineral para produção de cimento já que cerca de 50wt% do ASR consiste em matéria combustível como plástico ou borracha; e mais 40wt% consiste em silicatos, cálcio, alumínio e ferro (Boughton, 2007; Vermeulen et al., 2011). Quando o combustível do forno de cimento contém 50% de ASR, ao invés da combinação de combustíveis fósseis normalmente utilizada, efeitos negativos significativos na qualidade do clínquer foram notados (Gendebien et al., 2003). Nesse caso as concentrações de Cl, Pb, Cd, Cu e Zn no clínquer aumentaram em uma ordem de magnitude ou mais (Gendebien et al., 2003); e a especificação Suíça para clínqueres não foi cumprida para Cl, Cd, Cu, Pb e Zn. Outros problemas relacionados à co-incineração de ASR em fornos de cimento incluem o aumento em formação de cinzas, entupimento da zona de injeção de combustível, volatilização de mercúrio e grandes concentrações de elementos perigosos na poeira do forno de cimento (Reijnders, 2007; Fink, 1999). Em geral, melhorar e purificar o ASR é necessário antes do seu uso como substituto de combustível a altas porcentagens em um forno de cimento (Vermeulen et al., 2011).

A eficiência da destruição de POP-PBDEs nos resíduos dependerá em grande parte do ponto de entrada no forno. Moléculas estáveis (e precursores de dioxinas) como pesticidas POPs e PCBs precisam ser alimentados na “extremidade quente” do forno em chamas de temperatura até 2000°C e tempo de retenção maior que 2 segundos para garantir uma eficiência alta de destruição. Isso também garante a destruição de POP-PBDEs em combustíveis secundários e a supressão da formação de PBDD/PBDF nesse ponto de entrada. No entanto, resíduos contendo POP-PBDE (e.g. plástico WEE, partes trituradas de automóveis/transportes, espuma de poliuretano para mobília, isolamento ou colchões), são frações de resíduos sólidos difíceis de serem alimentadas na “extremidade quente”. Essas frações de resíduos sólidos são normalmente alimentadas na entrada mais fria do forno onde as temperaturas são entre 800°C e 1000°C e o tempo de retenção depende muito da configuração da planta do forno de cimento (Waltisberg, 2010). Para tecnologias de tratamento térmico, o comportamento do bromo dentro da instalação e a linha de efluente gasoso devem ser considerados (ver Capítulo 7.1.4 acima). Similar ao PCB e outros POPs, o tratamento de resíduos contendo POP-PBDE/BFR em fornos de cimento requer uma avaliação detalhada e específica para a área, incluindo pontos de entrada, temperatura, tempo de retenção, eficiência de destruição de POP-PBDE (especialmente se o combustível for alimentado na entrada do fogo) e emissões relacionadas. Um teste-de-queima adequadamente configurado, juntamente com o estabelecimento da eficiência de destruição, deve ser sempre realizado antes de qualquer resíduo POP seja considerado para descarte de rotina. Idealmente os projetos de destruição de POPs são monitorados de forma contínua por amostragem a longo prazo de POPs formados não intencionalmente e dos POPs no material de entrada (Weber 2007).

A modificação de fornos de cimento com pós-combustão foi recentemente adicionada em alguns fornos na Áustria. Além disso, a melhora do tratamento de efluentes gasosos foi estabelecida em alguns fornos de cimento com utilização de combustíveis secundários e é descrita no Documento de Referência BAT da EU (Comissão Europeia 2014).

Uma segunda consideração importante no tratamento de resíduos contendo POP-PBDE/BFR nos fornos de cimento é a sensibilidade à entrada de halogênios, particularmente em tipos BAT de fornos de cimento com pré-aquecedores de entrada de halogênio. Para fornos com pré-aquecedores (com ou sem um pré-calcinador) – o principal tipo de forno considerado como opção para tratamento de resíduos pelas orientações BAT/BEP da

Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007a) – a média total de entrada de cloro da combinação de matéria prima, combustível e outros materiais (incluindo resíduos) deve permanecer abaixo dos 0.03% (de entrada total recalculada para o clínquer) para evitar o entupimento (Waltisberg, 2010). Aqui, o cloro entrando nos fornos de cimento aumenta o forno (perno da área de entrada), resultado em alimentação quente (alimentação na entrada do forno) com níveis de até 2% de cloro nessa área. Essa emissão circula então dentro do sistema com possíveis impactos negativos na operação por entupimento nas áreas mais frias na entrada do forno e estágios ciclone mais baixos (Waltisberg, 2010).

O comportamento de bromo em fornos de cimento e emissões associadas de derivados de POPs produzidos não intencionalmente ou de bromo elementar não foram investigadas ou descritas (UNEP, 2010b). Como o bromo tem propriedades físico-químicas similares ao cloro (e.g. ponto de ebulição do sal de potássio (ver tabela 7-1) para KBr/KCl) relevantes para os comportamentos de adsorção/dessorção e portanto acumulação de halogênios em um forno de cimento, o bromo provavelmente agirá de forma similar ao cloro em um forno de cimento.

Com o aumento da entrada de bromo via POP-PBDE e outras frações de resíduos contendo POP-PBFR, o risco aumentado de entupimento em fornos pré-aquecedores e a possível formação de PXDD/PXDF bromado e cloro-bromado e outros orgânicos bromados para todos os tipos de fornos (mas especialmente para fornos úmidos e fornos secos longos) precisam ser considerados e avaliados.

7.3.2. Considerações de monitoramento

Fornos de cimento com pré-aquecedores normalmente tem níveis de emissão PCDD/PCDF abaixo de 0.1 ng TEQ/Nm³ (Karstensen et al., 2006). Níveis aumentados e altos de cloro podem, particularmente para fornos húmidos e secos (longos), levar a níveis de emissão bem acima dos 1 ng TEQ/Nm³. Níveis como 136 ng TEQ/Nm³ já foram relatados (UNEP, 2007a; Karstensen, 2008). Além disso a destruição de POPs pode resultar em emissões de altos níveis de POPs caso o ponto de alimentação errado e temperaturas muito baixas sejam escolhidas. O potencial alto de emissões de POPs, até de um forno de cimento BAT, devido a alimentação de resíduos POPs no ponto de entrada incorreto foi demonstrada recentemente em um projeto de destruição de HCB na Áustria (Funk et al. 2015; Weber et al., 2015). A emissão de longo prazo ao longo de meses resultou na contaminação do meio ambiente, insumos, comida e humanos (Funk et al., 2015).

Portanto para o controle de formação e emissão de POPs não intencionais bem como a emissão de POPs em processos de destruição um regime intenso de monitoramento é necessário.

Opções e limitações para a destruição de POP-PBDEs em resíduos (como plásticos de WEEE, frações trituradas de automóveis/transportes, espuma de poliuretano para isolamento de mobílias ou colchões) em fornos de cimento necessitam de avaliação detalhada do forno individual para decidir sobre as opções e limites de recuperação de energia da emissão de materiais contendo POP-PBDEs nesses fornos. Essa avaliação deve incluir monitoramento abrangente da emissão de POP-PBDEs e outros POPs produzidos não intencionalmente e substâncias tóxicas bromadas e cloro-bromadas incluindo PBDD/PBDF e PXFF/PXDF (também ver Capítulo 7.1.2 acima sobre o monitoramento de emissão de PBDD/PBDF e PXDD/PXDF). Considerando que o acúmulo de cloro (e provavelmente de bromo também) dentro de um forno de cimento pode levar semanas, uma avaliação e monitoramento adequados do destino dos materiais contendo POP-PBDE/BFR em emissões poluentes associadas pode ser melhor realizada através de monitoramento a longo prazo (Reinmann et al., 2010) considerando o padrão CEN recentemente desenvolvido EN 1948-5 para amostragem de PCDD/F a longo prazo (DIN 2015; Reinmann 2015).

Uma fornada-teste adequadamente configurada, incluindo a avaliação de eficiência de destruição do forno, que incorpora uma análise de emissões (incluindo amostragem para POP-PBDEs e PXDD/PXDF) do processo e o acúmulo derivado junto com as concentrações no clínquer e na poeira do forno de cimento, deve sempre ser realizada antes de resíduos POP-PBDE serem considerados para descarte de rotina. Esse tipo de descarte pode ser supervisionado por monitoramento a longo prazo de POPs e PBDD/PBDF produzidos não intencionalmente ou POP-PBDE no acúmulo de emissões (Reinmann et al., 2010) para controle adequado de emissões durante um período de tempo do projeto de destruição POPs.

7.3.3. Estudo de caso

Em um estudo preliminar publicado sobre a destruição de PBDE em forno de cimento, terra contaminada por PBDE foi alimentada na entrada do forno a temperaturas entre 975 e 1035 °C (Yang et al., 2012). As eficiências de destruição e remoção nos testes foram respectivamente de 99.9997% e 99.9998%. PBDD/PBDF foram detectados a níveis por volta dos 0.01 ng TEQ/m³(Yang et al., 2012). O que indica que a temperatura altas (1000 °C) de entrada no forno os resíduos contendo PBDE podem ser destruídos em fornos de cimento BAT quando alimentados em condições apropriadas.

7.3.4. Considerações para países em desenvolvimento

Os fornos de cimento são cada vez mais utilizados em esquemas de gerenciamento de resíduos em países em desenvolvimento para recuperação de energia e de material (Holcim and GTZ, 2006).⁴⁴ As instalações foram e são utilizadas para a destruição de PCB em fluidos térmicos contaminados de transformadores. Em alguns testes piloto elas também foram utilizadas para destruir acúmulos de pesticidas em países em desenvolvimento (Karstensen et al., 2006). Como os estudos sobre a eficiência de fornos de cimento na destruição de resíduos contendo POP-PBDE/BFR ainda não foram publicados (POP-PBDEs e PBDD/PBDF), recomendações finais não podem ser feitas até mesmo para fornos BAT secos.

Para fornos longos secos sem pré-aquecedores e pré-calcinadores, bem como para fornos úmidos, o potencial para formação e emissão de PCDD/PCDF é sabido, particularmente quando combustíveis/insumos (alternativos) ricos em cloro são introduzidos nesses fornos. Portanto esses dois tipos de fornos não podem ser considerados BAT e não são recomendados para utilização na destruição/recuperação térmica de POP-PBDE em resíduos.

Apenas fornos BAT/BEP com pré-aquecedores/pré calcinadores com mais de um estágio prontos para operar de acordo com parâmetros/licenças autorizadas devem ser considerados para esse tipo de gerenciamento de resíduos (Holcim e GTZ, 2006).

7.4. Recuperação em indústrias do metal

Alguns materiais contendo POP-PBDE são tratados ou acabam integrados na fundição de metal/cobre ou outras indústrias do metal. Eles são utilizados para recuperar metais de placas de circuito impresso (PWBs), cabos e outros materiais de polímeros de WEEE, que são combinados firmemente com os metais para serem recuperados. Na maioria dos casos esse material é misturado com outros materiais primários (concentrados de minério, sedimentos anódicos, etc.) ou materiais secundários (e.g. catalisadores, resíduos industriais). Emissões de POP-PBDE foram relatadas em fornos de arco elétricos, instalações de sinterização e fundições de alumínio, o que revela que materiais contendo POP-PBDE estão sendo processados nessas instalações (UNEP, 2010b). As principais fontes para essas emissões são provavelmente a recuperação de materiais de ELVs ou resíduos eletrônicos (UNEP, 2010b).

Para resíduos PCB, opções de tratamento térmico precisam ser avaliadas pela sua eficiência de destruição de POP-PBDEs. Nesse sentido a formação e emissão de dioxinas e furanos halogenados clorados, bromados e misturados necessita ser considerada (Weber e Kuch, 2003; Weber,2007; UNEP, 2010b).

Estudos recentes relataram que as emissões de POP-PBDEs⁴⁵, dioxinas e furanos polibromados (PBDD/PBDF) e dioxinas e furanos cloro-bromados (PXDD/PXDF) dessas indústrias do metal também revelam materiais contendo POP-PBDE (Du et al., 2010a, 2010b; Odabasi et al., 2009; Wang et al., 2010). Apesar do tipo de

⁴⁴<http://www.coprocem.com/>

⁴⁵ Como processos térmicos podem levar a debromação do DecaBDE para PBDE menos-bromado, os padrões de emissão de PBDE nesses estudos permitem apenas conclusões limitadas sobre a entrada de c-Penta BDE e c-OctaBDE nesses processos. Tampouco é possível, sem detalhes específicos sobre os níveis de concentração de compostos bromados nas entradas, avaliar a eficiência ou adequação do tratamento de resíduos contendo PBDE (UNEP, 2010b).

insumos não ter sido documentado de forma específica,⁴⁶ essas emissões indicam que resíduos contendo POP-PBDE foram processados nessas instalações resultando em tais emissões.

Até o momento apenas conclusões limitadas podem ser tomadas sobre a eficiência e o impacto ambiental desses processos para recuperação de energia/material de artigos contendo POP-PBDEs. Esses processos necessitam de maior avaliação antes que conclusões finais sobre BAT/BEP para o tratamento de materiais contendo POP-PBDEs nesse tipo de instalações possam ser afirmadas.

7.4.1. Fundições de cobre e refinarias-fundições integradas

A Categoria 2D “Processos Térmicos na indústria metalúrgica” na Seção V das Orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007) descreve algumas questões BAT/BEP chaves para a produção secundária de cobre. Em particular, BAT/BEP para a redução de emissões POPs produzidas não intencionalmente nesse documento seriam consideradas. Detalhes BAT/BEP sobre as tecnologias são descritos no documento EU BREF sobre indústrias de metal não ferroso (Comissão Europeia, 2001)⁴⁷ bem como o esboço atualizado do documento (Comissão Europeia, 2014).⁴⁸

As fundições tratam uma grande quantidade de fluxos de resíduos misturados, como resíduos triturados, que podem conter concentrações altas de PBDE, outros BFRs, PVC, e metais catalíticos como o cobre (Hwang et al., 2008). Outros materiais retardadores de chama, notavelmente PWBs,⁴⁹ são frequentemente processados em fundições secundárias de cobre para recuperação de cobre e outros metais preciosos incluindo plásticos WEEE. Os PWBs têm uma composição média que inclui de 10 a 20% de cobre, 200-250 ppm de ouro, 1000 ppm de Ag e 80 a 100 ppm de paládio (Hagelüken, 2006). Isso pode ser comparado com minérios de ouro, que podem ser extraídos de forma econômica a concentrações tão baixas quanto 0.5 ppm.⁵⁰ A atração da reciclagem de metais preciosos, incluindo o ouro, de PWBs é, portanto, evidente.

PWBs também contém uma grande quantidade de outros metais especiais de base, muitos dos quais podem ser co-recuperados em refinarias-fundições integradas modernas (Ni, Pb, Sn, Bi, Sb etc.). Detalhes sobre esses processos foram descritos (Hagelüken, 2006). A escala de operações de reciclagem de insumos PWB envolve milhares de toneladas/ano (ver Tabela 7-2) e é recomendada pela indústria para o tratamento de polímeros contendo POP-BFR de eletrônicos (Mark e Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brussels et al., 2006). Portanto, emissões de POP-PBDEs, PBDD/PBDF e PXDD/PXDF podem ser substanciais dependendo da eficiência de destruição das instalações respectivas. Além disso, o documento europeu “Esboço de Referência para Melhores Técnicas Disponíveis para as Indústrias de Metais Não-Ferrosos” afirma: “Caso grandes quantidades de resíduos eletrônicos com retardadores de chamas bromados sejam utilizados como insumos, isso pode resultar na formação de dioxinas halogenadas misturadas” (Comissão Europeia, 2009).

A utilização de polímeros/resina serve um propósito duplo como agente redutor e fonte de energia para o processo de fundição. Antimônio adicional pode ser recuperado em fundições integradas. Apesar de a temperatura na banheira de metal fundido ser alta (acima dos 1100 °C) e adequada para a destruição de POP-PBDEs, a temperatura do ponto de carga para a superfície da banheira varia ao longo de um gradiente de temperatura total de condições ambientes à temperatura da banheira. Fundições podem ser descritas como processos térmicos de combustão incompleta que ocorre no momento de carga do material. Enquanto o coque é majoritariamente oxidado na banheira de fundição, as resinas mais inflamáveis das placas de circuito impresso e dos plásticos de WEE carregadas na fundição são inflamadas e queimam/pirolisam até certo ponto no topo da operação de fundição. Experiências com incineradores de resíduos demonstram que a concentração de PCDD/PCDF e PXDD/PXDF bromados e cloro-bromados no efluente gasoso da primeira zona de combustão é alta (chegando a 1000 ng TEQ/Nm³) quando se adiciona uma alta proporção de WEEE. Essa concentração foi

⁴⁶O estudo de Du et al. (2010) fornece algumas informações limitadas sobre os insumos.

⁴⁷ http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/nfm_bref_1201.pdf

⁴⁸ http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM_Final_Draft_10_2014.pdf

⁴⁹ [PWB is used as an acronym instead of PCB to avoid confusion with Polychlorinated biphenyls\).](http://en.wikipedia.org/wiki/Gold)

⁵⁰ <http://en.wikipedia.org/wiki/Gold>

destruída na zona de combustão secundária (Hunsinger et al., 2002; Hunsinger, 2010). A partir dessa evidência, juntamente com uma consideração básica de formação de dioxinas, altos níveis de PBDD/PCDF bromado e PXDD/PCDF cloro-bromado podem ser formados e emitidos dos caldeirões de fundição tratando POP-PBDE e outros polímeros contendo POP-BFR. Portanto, pós-combustões efetivas são exigidas como BAT/BEP. Além disso, informações da indústria sugerem que pós-combustões são necessárias para tratar gases de escape dos processos de fundição que tratam PWBs (Kegels, 2010). Além do manejo e condicionamento de efluentes gasosos, configurações (geometricamente) específicas e/ou operação do equipamento (tipo e/ou frequência de remoção de fuligem na seção aquecida, sequência do ciclo de limpeza de filtros de poeira), especialmente aqueles operando na faixa de temperatura 200-500°C, para redução de acumulação de carbono residual devem ser considerados adicionalmente para minimizar a formação de novo no setor de arrefecimento já que as cinzas de fundição de cobre tem um potencial extremamente alto de formação de novo.

A utilização de pós-combustão BAT (850° C; tempo de retenção de 2 segundos; agitação suficiente) nas fundições pode possivelmente substituir uma câmara de combustão secundária. Emissões de PCDD/PCDF de até 5 ng/m³ são relatadas no Esboço BREF EU atualizado (Comissão Europeia, 2009) mesmo com a utilização de pós-combustão. Dois grandes estudos piloto em instalações de grande escala sobre a recuperação de plástico BFR WEEE utilizando materiais bromados retardadores de chamas em fundições como substitutos para coque/petróleo como agente redutor foram documentados na Europa (Mark e Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselsaers et al., 2006). Um deles foi em uma fundição integrada na Suécia⁵¹ e o segundo em uma fundição integrada na Antuérpia, Bélgica⁵². Apesar dos valores de PCDD/PCDF terem sido mencionados em ambos estudos, isso não é muito útil e pode ser enganoso para entradas de BDE/BFR.⁵³ Níveis de POP-PBDEs e PXDD/PXDF cloro-bromado, que seriam bem mais informativos, não foram medidos ou não foram relatados.

Não há estudo publicado avaliando a emissão de POP-PBDEs e a formação e emissões de PBDD/PBDF e PXDD/PXDF da reciclagem de matérias primas de materiais contendo PBDE/BFR nas fundições. Essa é uma omissão importante já que esse tipo de reciclagem de matéria prima é utilizado para milhares de toneladas de placas de circuito impresso todos os anos e foi recomendada para polímeros contendo PBDE/BFR de eletrônicos (Mark e Lehner, 2000; Hagelüken, 2006; Brusselsaers et al., 2006).

Para as fundições individuais que querem processar PWB e possivelmente utilizar polímeros contendo POP-PBDE/BFR como um agente redutor, as emissões de POP-PBDEs e dioxinas/furanos halogenados (PCDD/PCDF, PBDD/PBDF e PXDD/PXDF) necessitam ser cuidadosamente medidas antes de decidir sobre a adequação das fundições respectivas ou a eficiência dos tratamentos de pós-combustão e efluente gasoso.

Fundições integradas modernas exigem investimentos bem acima do US\$1 bilhão. Atualmente, apenas de 5 a 10 instalações contam com a performance tecnológica necessária para as operações descritas. Essas incluem as instalações da Umicore (Bélgica), Aurubis AG (antes Norddeutsche Affinerie AG) (Alemanha), Boliden (Suécia/Finlândia), Johnson Noranda (Canadá), e DOWA (Japão). Utilizar dependências metalúrgicas BAT/BEP traz grandes benefícios além de sua boa performance ambiental. Um dos maiores é que uma variedade muito maior de metais pode ser recuperada com rendimentos mais altos e menos exigência de energia do que em instalações não-BAT (Hagelüken, 2006; Hagelüken and Meskers, 2008). Fluxos de resíduos finais são normalmente pequenos, já que as escórias empobrecidas e inertes das operações de fundição podem possivelmente ser utilizadas como material de construção (após consideração de propriedades lixivantes) ou como aditivos para a indústria do cimento.

⁵¹<http://www.boliden.com/>

⁵²<http://www.umicore.com/en/>

⁵³ O valor na zona de vapores durante a reciclagem de resíduos de PC no estudo Suíço foi entre 0.08-0.12 ng TEQ/m³ (perto do limite de emissões de armazenamento dos incineradores de resíduos) (Mark e Lehner, 2000), e é, portanto, acima do nível aceito nos locais de trabalho na Alemanha – 05 ng TEQ/Nm³ (TRGS 557 2000) – mesmo sem considerar o PBDD/PBDF ou PXDD/PXDF. Além disso, no estudo piloto a fundição na Bélgica só mediu PCDD/PCDF e apenas no armazenamento após o tratamento do efluente gasoso (Hagelüken, 2006; Brusselsaers et al., 2006).

Table 7-2: Capacidade de Fundidores Europeus (Mark e Lehner 2000)

Instalações Existentes	Capacidade de Reciclagem (por ano)
Boliden, Suécia	35.000 toneladas de resíduos EandE (25% polímeros)
Umicore, Bélgica	É capaz de tratar >10,000 toneladas por ano (principalmente placas de circuito impresso)
Norddeutsche Affinerie AG, Alemanha (agora Aurubis AG)	Trata 10.000 toneladas de PWBs, mais >15,000 toneladas de plásticos WEEE

Considerações BAT/BEP específicas para redução ou eliminação de POP-PBDEs e emissão de PXDD/PXDF de na fundição de cobre incluem:

- **Pós-combustores BAT de pós-combustão:** As orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo mencionam pós combustores de pós combustão como BAT para minimizar emissões de PCDD/PCDF de instalações secundárias de metais (UNEP,2007). A eficiência da pós combustão precisa ser avaliada para decidir se é adequada para processar materiais contendo POP-PBDE/BFR de forma segura.
- **Tratamentos de efluente gasoso:** As BAT/BEP também incluem como medida primária o manejo e condicionamento adequados para prevenir condições levando à formação sintética de novo PCDD/PCDF. As mesmas medidas reduzem a formação de PXDD/PXDF a menos que sejam emitidos do caldeirão.

As medidas secundárias chave para a redução de POPs não intencionais incluem:

- Injeção de adsorvente (por exemplo, carbono ativado)
- Desempoeiramento de alto nível através de filtros de tecido (para <5 mg poeira/Nm³)

Maiores detalhes podem ser encontrados nas orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007) e no EU BREF (Comissão Europeia, 2014).

7.4.2. Recuperação de materiais e recuperação de energia em forno de arco elétrico

Algumas medidas BAT/BEP principais a serem consideradas para a redução de emissão de POP não intencional de fornos de arco elétricos (EAFs) são descritas na Seção VI Parte III Categoria fonte (b) "Processos térmicos na indústria metalúrgica não mencionados no Anexo C, Parte II" das orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007a). Detalhes sobre as tecnologias BAT utilizadas são descritos no EU BREF para as Indústrias de Ferro e Aço (Comissão Europeia, 2013b) ⁵⁴.

EAFs não foram consideradas instalações para recuperação de resíduos contendo POP-PBDE/BFR. Por muitos anos foi demonstrado que EAFs processando resíduos de metal podem gerar altos níveis de PCDD/PCDF em resíduos sólidos e poeira da limpeza de efluentes gasosos (ENDS, 1997). Mais recentemente, emissões de PBDE e PBDD/PBDF a partir de EAFs foram relatadas na China, Taiwan e Turquia (Du et al., 2010a,b; Odabasi et al., 2009; Wang et al., 2010). Os níveis para processos metalúrgicos foram mais altos do que para incineradores (Du et al., 2010a,b). Isso demonstra que resíduos matéria prima contendo PBDE estão sendo tratados em EAFs e essa prática precisa ser abordada na implementação da Convenção de Estocolmo. Já que EAFs podem facilitar a recuperação de metais, esses casos podem cair na categoria de reciclagem e recuperação de materiais contendo POP-PBDEs.

Considerações BAT/BEP específicas para a redução ou eliminação de emissões de POP-PBDEs e PXDD/PXDF de EAFs incluem:

⁵⁴ftp://ftp.irc.es/pub/eippcb/doc/IS_11_17-06-2011.pdf

- **Separação de materiais contendo POP-PBDE do resto dos resíduos:** essa etapa de separação é particularmente importante para fornos de arco elétricos que não tem uma BAT. Como materiais recuperados/reciclados através de EAF podem conter POP-PBDEs, os seguintes tipos de resíduos necessitam ser considerados:
 - Resíduos automotivos e componentes de outros veículos de transporte (ônibus, trens, aviões) contendo POP-PBDEs na espuma de poliuretano dos assentos, descansos de braço/cabeça e tetos, bem como plásticos de interiores ou cabos.
 - Produtos brancos e outros WEEE contendo POP-PBDEs nas partes plásticas.
- **Pós-combustores BAT de pós-combustão:** As orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007) mencionam pós combustores de pós combustão como uma BAT para minimizar a formação e emissão de PCDD/PCDF para EAF. Já para os fundidores a eficiência da pós combustão precisa ser avaliada para decidir até que ponto EAFs utilizando BAT (incluindo pós combustão) são capazes de processar de forma segura materiais contendo POP-PBDE/BFR. É recomendado, também para BAT/BEP EAFs, que o material contendo POP-PBDEs passe por uma etapa adicional de separação antes de recuperar os metais na caldeira.
- **Tratamento de efluente gasoso:** BAT/BEP também recomendam o manejo e condicionamento adequados do efluente gasoso para prevenir formação de novo de PCDD/PCDF. As mesmas medidas podem incluir a utilização de pós combustão, seguida por uma rápida irrigação do efluente gasoso.

Medidas secundárias chave para redução de uPOPs incluem:

- Injeção de adsorvente (por exemplo, carbono ativado)
- Desempoeiramento de alto nível através de filtros de tecido (para <5 mg poeira/Nm³)

Maiores detalhes podem ser encontrados nas orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007) e no EU BREF (Comissão Europeia, 2014).

7.4.3. Reciclagem de matéria prima dos polímeros POP-PBDE na indústria de produtos siderúrgicos primários

As orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007a) não incluem uma BAT para operações de alto forno já que não são listadas como uma fonte relevante de uPOPs; no entanto, alto fornos são cobertos pela BREF sobre ferro e aço da EU (Comissão Europeia, 2001, 2013b).

Plástico e possivelmente outros polímeros são utilizados na indústria primária de ferro para i) substituir coque em alto fornos ou ii) para substituir o carvão na produção de coque (Japan National Institute for Environmental Studies, 2010; Comissão Europeia, 2013b). Uma LCA para carcaças de TV contendo POP-PBDE (Hirai et al., 2007) comparou quatro cenários: reciclagem de material, reciclagem de insumos, incineração e aterros. Ela concluiu que a reciclagem de insumos de materiais contendo POP-PBDE na indústria primária do ferro seria preferível se comparada a segunda melhor opção, que é a reciclagem de materiais, porém notou que a capacidade é limitada devido ao conteúdo de Br nos plásticos.

De acordo com o documento de referência BAT para ferro e aço, resíduos triturados são insumos na produção primária de aço (Comissão Europeia, 2013b). Não existem dados publicados para as emissões de um alto forno operante com co-tratamento explícito de materiais contendo POP-PBDE. O documento BAT/BEP, no entanto, enfatiza que, para avaliar as opções e limitações da utilização de insumos provenientes de frações tão ricas em polímeros (de eletrônicos misturados e/ou automóveis triturados) é necessário determinar o conteúdo de metais pesados dos insumos de polímeros⁵⁵ para avaliar sua viabilidade e limitações de uso⁵⁶ (Comissão Europeia 2013b). Hirai et al. (2007) descobriu que o conteúdo de bromo/halogênio era um fator limitante da extensão de

⁵⁵ Particularmente de mercúrio, mas também de cobalto, cromo, arsênico, chumbo, níquel, cádmio e zinco.

⁵⁶ A BREF Europeia sobre o aço especifica os limites para cobalto, cromo, arsênico, chumbo, níquel, mercúrio, cádmio e zinco na reciclagem de insumos plásticos em alto fornos (Comissão Europeia, 2009).

uso na indústria primária do aço⁵⁷ já que a indústria japonesa de aço só aceita conteúdo de halogênio de até 0.5% (bromo ou cloro). Na Europa o conteúdo de halogênio permitido parece ser maior.⁵⁸

As condições em um alto forno têm probabilidade de destruir POP-PBDEs e outros orgânicos halogenados em fornos de alta eficiência. No entanto, emissões de POP-PBDEs e PBDD/PBDF precisam ser avaliadas em detalhe para garantir a conformidade com as obrigações da Convenção de Estocolmo.

7.4.4. Materiais contendo POP-PBDE na indústria secundária de alumínio

Algumas recomendações chave BAT/BEP a serem consideradas para instalações de produção secundária de alumínio considerando a redução de emissões de u-POPs estão descritas na Seção V da Categoria fonte 2D “Processos Térmicos na Indústria Metalúrgica” das orientações BAT/BEP da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2007). Detalhes sobre as tecnologias são descritos nos documentos EU BREF sobre indústrias de metais não-ferrosos (Comissão Europeia, 2014)⁵⁹.

PBDD/PBDF e PXDD/PXDF foram detectados em emissões de gases armazenados de fundições secundárias de alumínio (Du et al. 2010 a, 2010b). PBDEs também foram encontrados na entrada de resíduos de uma instalação de reciclagem de alumínio. Amostras foram coletadas de resíduos do manejo de plásticos WEEE, poeiras dos filtros de um esmagador eletrônico, pó do ciclone de um esmagador eletrônico e resíduos leves de um triturador de carros. Na análise de rastreio, PBDEs foram identificados em todas as amostras em quantidades entre 245–67.450 ng/g. Os níveis mais altos foram encontrados nos plásticos de eletrônicos. Outros retardadores de chamas bromados também foram observados em todas as amostras. Os maiores congêneres de PBDE encontrados foram pentaBDE (150 ng/g), hexBDE (20 ng/g) e decaBDE (10 ng/g) (Sinkkonen et al., 2004).

Portanto, instalações de alumínio secundário deveriam ser adequadamente avaliadas com relação a emissão de POP-PBDEs, PBDD/PBDF e PXDD/PXDF no ar e em resíduos sólidos.

7.4.5. Fundição de antimônio na reciclagem de plásticos WEEE

Alguns plásticos WEEE retardadores de chamas podem ser recuperados na fundição de antimônio, na qual é recuperado Sb_2O_3 ⁶⁰ e o plástico serve como agente redutor (UNEP, 2010b). Infelizmente não existem dados sobre volumes tratados, eficiência de destruição de POP-PBDEs, ou a quantidade de POP-PBDEs e PBDD/PBDF emitidos nesses processos. Não existem relatórios publicados sobre o monitoramento de emissão de PBDE e PBDD/PBDF durante a recuperação de antimônio do plástico WEEE.

A BAT para processamento de plásticos contendo POP-PBDE/BFR em fundidores de antimônio exige pós combustão para tratamento adequado de efluente gasoso. Medições podem determinar a adequação de se utilizar um fundidor de antimônio no processamento de plásticos contendo POP-PBDE.

7.4.6. Considerações para países em desenvolvimento

Estudos recentes na China, Taiwan e Turquia relataram emissões de PBDE e PBDD/PBDF nas indústrias de metal (fundições de cobre, fornos de arco elétrico, instalações de sinterização, indústria secundária de alumínio), revelando que materiais contendo POP-PBDE/BFR estão sendo tratados nessas instalações (Du et al., 2010; Odabasi et al., 2009; Wang et al., 2010). Como vários países em desenvolvimento tem algumas dessas indústrias, é provável que ocorram emissões provenientes dessas instalações. Porém também pode ser possível que essas

⁵⁷ O conteúdo de bromo de resíduos em carcaças de TV geradas no Japão a cada ano é 705 toneladas ou quase o dobro das 400 toneladas de halogênio total que pode ser aceito/gerenciado pela reciclagem de insumos plásticos na indústria primária do aço japonesa. Consequentemente, um máximo de cerca de 50% dos plásticos de TVs pode, teoricamente, ser recuperado via essa opção no Japão (Hirai et al., 2007).

⁵⁸ Na Europa um conteúdo de cloro de até 1.5% (Bremen/Alemanha) (Tukker, 2002) e 2% (Linz/Áustria) (Comissão Europeia, 2009) é supostamente aceitável na indústria do aço.

⁵⁹ ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf

⁶⁰ Utilizado como um sinérgico retardador de chamas com retardadores de chamas halogenados.

instalações recuperem metais e energia desses fluxos de materiais/resíduos com os benefícios associados da conservação de recursos e eficiência de energia.

No entanto, as indústrias do metal na maioria dos países em desenvolvimento estão em um nível tecnológico baixo e tecnologias de redução estão geralmente subdesenvolvidas. Portanto não é claro atualmente se as indústrias do metal em países em desenvolvimento são locais adequados para o tratamento de materiais contendo POP-PBDEs.

Como ainda existem lacunas de conhecimento consideráveis nas diferentes indústrias do metal até mesmo nos países industrializados (fundições de níquel, fornos de arco elétrico, alumínio secundário e fundições de antimônio), atualmente nenhuma recomendação pode ser feita para essas práticas em países em desenvolvimento. O monitoramento das emissões nas instalações que tratam materiais contendo POP-PBDE/BFR é um primeiro passo vital.

8. Descarte de resíduos contendo POP-PBDE em aterros

A maioria dos países em desenvolvimento não estabeleceram esquemas de reciclagem para separação de POP-PBDEs de fluxos grandes de material como veículos no fim da vida útil, plásticos WEEE, mobília e colchões. Tampouco possuem a capacidade, humana ou de recursos financeiros,⁶¹ para práticas sofisticadas de gerenciamento, tratamento e descarte de resíduos. Portanto, em muitos países em desenvolvimento, uma grande quantidade de resíduos ainda é descartada em aterros, por vezes com queima a céu aberto que tem impactos negativos severos para a saúde humana e no meio ambiente. O Anexo 2 fornece informações sobre uma estrutura para aterramento de resíduos contendo POP-PBDEs concebida principalmente para países em desenvolvimento, incluindo países com economia em transição. O Anexo 2 pode ser entendido com uma especificação da Orientação Técnica da Convenção da Basileia sobre aterros especialmente projetados (Convenção da Basileia 2000) elaborando detalhes específicos, incluindo algumas questões sustentáveis, sobre o descarte de resíduos contendo PBDE.

8.1. Desvantagens do aterramento de resíduos contendo POP-PBDE

Vários estudos demonstram que POP-PBDEs juntamente com outros POPs (PCBs, PCDD/PCDF e outros compostos semi-voláteis) são emitidos, juntamente com metais pesados e outras substâncias, em aterros e lixões não-sanitários, causando danos ao solo e à hidrosfera (Osako et al., 2004; Odusanya et al., 2009; Danon-Schaffer, 2010; Weber et al., 2011; Zennegg et al., 2010; Götz et al., 2012; Kajiwarra et al., 2013). Uma grande variação de níveis de PBDE foi encontrada nos lixiviados de diferentes aterros. Os níveis de PBDE nos mesmos aterros mostrou diferenças de emissões nos lixiviados ao longo do tempo (Olukunle et al. 2014). As concentrações mais altas foram medidas em países Sul-Asiáticos (Kwan et al. 2013). Níveis mais altos foram encontrados em lixiviados com matéria orgânica dissolvida e matéria particulada (Kwan et al. 2013). Níveis elevados de POP-PBDEs foram detectados em humanos em até 10 km de distância de aterros californianos, indicando a relevância da exposição (Liu et al. 2016).

POP-PBDEs também foram detectados em solos adjacentes a aterros em várias regiões do Canadá (Danon-Schaffer, 2010), indicando emissão atmosférica de POP-PBDE⁶² de aterros e depósito subsequente. POPs e emissões de metais pesados de aterros contendo resíduos triturados de veículos no fim da vida útil e e-resíduos podem, em última análise, exigir remediação dispendiosa (Takeda, 2007). A desbromação de PBDEs foi relatada em aterros de clima tropical como tendo potencial de aumentar a toxicidade (Kwan et al. 2013).

⁶¹Uma pesquisa medindo os custos do gerenciamento de resíduos em diversas regiões demonstrou que as despesas com gerenciamento de resíduos municipais é de entre 0.2% a 0.4% do PIB para a maioria dos países e que os recursos financeiros para o gerenciamento de resíduos envolvem uma gama com fator de 500 (Brunner and Fellner, 2007).

⁶²Potenciais emissões atmosféricas de PBDE em níveis baixos foram encontradas na Alemanha em aterros sanitários (Weinberg et al. 2010). Incêndios e queima a céu aberto em aterros pode ser uma fonte do aumento de emissões em países em desenvolvimento (Babayemi et al. 2014).

Essas descobertas enfatizam que o descarte de resíduos contendo POP-PBDE em aterros só deve ser uma opção caso todas as BAT/BEPs disponíveis, com tratamento avançado de poluição do ar ou tratamentos equivalentes (ver capítulo 7; UNEP, 2007a) tenham sido exploradas e aplicadas quando possível.

Na EU, o aterramento de resíduos contendo POP-PBDEs não é mais permitido (o Anexo V da Regulamentação EU-POP No. 1342/2014 enumera explicitamente os resíduos que podem ser permanentemente armazenados em aterros especiais).

8.2. Aterros sanitários para o descarte de resíduos contendo POP-PBDE

Apenas aterros sanitários bem projetados, com ao menos as medidas da planta conforme descritas abaixo, devem ser considerados para o depósito de materiais contendo POP-PBDE (ver Anexo 2; BIPRO, 2007; Keet et al., 2010):

- Localização adequada dos aterros considerando proximidade à habitantes e outros receptores sensíveis, águas subterrâneas locais, águas de superfície e riscos de enchente.
- Segurança rígida do local e controle total dos resíduos que entram no aterro para descarte.
- Gerenciamento do aterro para minimizar riscos de incêndio, com compactação e cobertura apropriadas, etc. (ver UNEP, 2007a).
- Operação do aterro com cobertura diária.
- Revestimentos de fundo de qualidade para minimizar vazamentos.
- Caracterização e limitação para minimizar infiltrações.
- Coleta, controle e tratamento de lixiviados.
- Coleta, controle e tratamento de efluente gasoso
- Regime de monitoramento abrangente com assistência a posteriori prolongada (possivelmente por séculos).

8.3. Considerações sobre manutenção a longo prazo para aterros sanitários

A expectativa de vida da planta e as medidas de contenção para aterros sanitários são limitados com estimativas variando entre décadas e séculos. Experiências práticas atuais não são abrangentes o suficiente para fornecer considerações de manutenção a longo prazo para aterros sanitários (Buss et al., 1995; Allen, 2001; Simon e Mueller, 2004); no entanto, pode ser esperado que artigos aterrados contendo POP-PBDE e outros serão parcialmente emitidos via lixiviado nos sistemas ambientais ao longo do tempo (ver capítulo 8.1). O período de tempo estimado para a vida dos PBDEs e outros químicos tóxicos persistentes foi modelado (e.g. Danon-Schaffer, 2010), e foi indicado que a ameaça de POP-PBDEs ao meio ambiente persistirá para além da capacidade de contenção dos aterros. Maiores informações são necessárias sobre o comportamento a longo prazo de PBDEs e outros químicos tóxicos persistentes para avaliação da ameaça ao meio ambiente, incluindo mudanças climáticas e eventos climáticos extremos (Laner et al., 2009; Weber et al., 2011).

O design de aterros BAT deve considerar precipitações maiores, taxas de infiltração e de erosão com produção de lixiviado ampliada; mobilização de uma fração maior de resíduos; degradação mais rápida dos revestimentos; e maiores taxas de volatilização. A situação é especialmente preocupante para planícies de inundação, áreas baixas e litorâneas onde as enchentes e a interação com águas de rios e/ou do mar representam uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana devido a bioacumulação (Bebb and Kersey, 2003). Para a construção de novos aterros, os riscos de enchente (e contaminação de águas subterrâneas e de superfície) devem ser considerados a longo prazo (e.g. 10.000 anos) caso resíduos contendo POP-PBDE (e outros POPs) forem ser aterrados. Além disso, todos os aterros atualmente armazenando resíduos contendo POP-PBDE (e outros POPs) deveriam ser mapeados e avaliados em um banco de dados nacional, que incluía avaliações de risco de enchentes (Laner et al., 2009). Esses dados seriam ligados ao inventário de locais contaminados contendo POP-PBDEs (ver capítulo 7 do *POP-PBDE Inventory Guidance*), PFOS (ver capítulo do *PFOS Inventory Guidance*) ou outros POPs (UNEP, 2005; UNIDO, 2010; Hatfield Consultants e World Bank, 2009).

Referências

- Aae Redin L, Hjelt M, Marklund S. 2001. Co-combustion of shredder residues and municipal solid waste in a Swedish municipal solid waste incinerator. *Waste Management* 19, 518–525.
- Adamec Recycling. 2012. <http://www.adamec.de>
- Aizawa H, Hirai Y, Sakai S-I. 2010. Development of Japanese Recycling Policy for Electric Home Appliances by the Addition of Plastics Recycling. BFR2010: 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants. Kyoto, Japan.
- Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management* 29, 2625–2643.
- Alcock R.E, Sweetman, A.J, Prevedouros K, Jones, K.C. 2003. Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs. *Environment International* 29, 691-698.
- Aldrian A, Ledersteger A, Pomberger R. 2014. Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF. *Waste Manag.* doi: 10.1016/j.wasman.2014.10.025.
- Allen A. 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology* 60, 3-19.
- Arcadis, EBRC. 2011. Identification and evaluation of data on flame retardants in consumer products – Final report 3|402 for European Commission Health and Consumers DG. Contract number 17.020200/09/549040.
- Arickx S, Van Gerven T, Knaepkens T, Hendrix K, Evens R, Vandecasteele C. 2007. Influence of treatment techniques on Cu-leaching and different organic fractions in MSW bottom ash leachate. *Waste Management* 27, 1422–1427.
- Augenstein D.C, Wise D L. 1976. Fuel gas recovery from controlled landfilling of municipal wastes. *Resource Recovery and Conservation* 2, 103-117.
- Babayemi J, Sindiku O, Osibanjo O, Weber R. 2014. Substance flow analysis of polybrominated diphenyl ethers in plastic from EEE/WEEE in Nigeria in the frame of Stockholm Convention as a basis for policy advice. *Env Sci Pollut Res.* 22, 14502-14514.
- Babayemi J.O, Osibanjo O, Sindiku O, Weber R (2016) Inventory and substance flow analysis of polybrominated diphenyl ethers in the Nigerian transport sector – contribution for end-of-life vehicles policy and management. *Environ Sci Pollut Res Int.* DOI 10.1007/s11356-016-6574-8
- Bantelmann E, Ammann A, Näf U, Tremp J. 2010. Brominated flame retardants in products: Results of the Swiss market survey 2008 - pre-publication. Proceedings of the 5th International Symposium on BFRs, April 7-9 2010. Kyoto, Japan.
- Basel Convention. 2000. Technical Guidance on specifically engineered landfills.
- Basel Convention. 2002. Technical Guidelines for the Identification and Environmentally Sound Management of Plastic Wastes and for their Disposal.
- Basel Convention. 2010. Updated general technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs).
- Basel Convention. 2011. Technical guidelines on the environmentally sound co-processing of hazardous wastes in cement kilns.
- Basel Convention (2014a) Draft technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether, and tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether (POP-BDEs) (Draft of 26 November 2014).

Basel Convention (2014b) Draft technical guidelines on transboundary movements of electronic and electrical waste and used electrical and electronic equipment, in particular regarding the distinction between waste and non-waste under the Basel Convention (Draft of 20 November 2014).

Basel Convention and UNEP. 2011. Guidelines on environmentally sound material recovery and recycling of End-of-Life computing equipment. <http://basel.int/industry/compartnership/docdevpart/ppg21DraftGuidelineFinal-2011-03-15.pdf>

Bebb J, Kersey J. 2003. Potential Impacts of Climate Change on Waste Management R and D Technical report X1-042. Bristol, UK: Environment Agency.

Bentley CL, Banks A, Thai P, Baduel C, Eaglesham G, Brandsma S, Leonards P, Hefferman A, Hearn L, Mueller J. 2013. Development of a non-destructive testing strategy to rapidly identify PBDEs in consumer products. *Organohalogen Compounds* 75, 716-719.

Betts K (2003) Why do peoples' PBDE levels vary widely? *Science News, Environmental Science and Technology* 10. April 2003.

BiPRO. 2007. Management Option Dossier for commercial octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) 12 June 2007. Updated version on the basis of the outcome of the Sixth Meeting of the Task Force on POPs, 4-6 June 2007, Vienna, Austria. Service Contract ENV.D.1/SER/2006/0123r DG Environment, European Commission.

Boesch ME, Vadenbo C, Saner D, Huter C, Hellweg S. 2014. An LCA model for waste incineration enhanced with new technologies for metal recovery and application to the case of Switzerland. *Waste Manag.* 34(2), 378-389.

Boughton B, Horvath A. 2006. Environmental assessment of shredder residue management. *Resources, Conservation and Recycling* 47, 1–25.

Boughton B. 2007. Evaluation of shredder residue as cement manufacturing feedstock. *Resources, Conservation and Recycling* 51, 621–642.

Brebu M, Bhaskar T, Muto A, Sakata Y. 2006. Alkaline hydrothermal treatment of brominated high impact polystyrene (HIPS-Br) for bromine and bromine-free plastic recovery. *Chemosphere* 64, 1021-5.

Brenner KS, Knies H. 1990. Formation of polybrominated dibenzofurans (PBDFs) and -dioxins (PBDDs) during extrusion production of a Polybutyleneterephthalate (PBTP)/glasfibre resin blended with Decabromdiphenyl ether (DBDPE)/Sb203 product and workplace analysis. *Organohalogen Compounds* 2, 319-324.

Bruker. (2009) Identification of brominated flame retardants in polymers. Application Note AN # 59.

Brunner PH, Fellner J. 2007. Setting priorities for waste management strategies in developing countries. *Waste Management Research* 25, 234-240.

Brusselsaers J, Mark F, Tange L. 2006. Using metal-rich WEEE plastics as feedstock/fuel substitute for an integrated metals smelter. A Technical Report produced by PlasticsEurope in cooperation with Umicore and EFRA, November. 2006.

BSEF Bromine Science and Environment Forum. 2000. An introduction to Brominated Flame Retardants. BSEF 19 October 2000.

BSEF Bromine Science and Environment Forum. 2007. Annex E response.

<http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexsubmissions/Octabromodiphenyl%20ether%20BSEF.pdf>

Buss SE, Butler AP, Sollars CJ, Perry R, Johnston PM. 1995. Mechanisms of Leakage through Synthetic Landfill Liner Materials. *Water and Environment Journal* 9, 353-359.

Clavreul J, Baumeister H, Christensen TH, Damgaard A. 2014. An environmental assessment system for environmental technologies. *Environmental Modelling & Software* 60, 18–30.

- Chen S-J, Ma Y-J, Wang J, Chen D, Luo X-J, Mai B-X. 2009. Brominated Flame Retardants in Children's Toys: Concentration, Composition, and Children's Exposure and Risk Assessment. *Environmental Science and Technology* 43, 4200- 4206.
- Chen S-J, Ma Y-J, Wang J, Tian M, Luo X-J, Chen D, Mai B-X. 2010. Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China. *Journal of Hazardous Materials* 176, 979-984.
- Ciacci L, Morselli L, Passarini F, Santini A, Vassura I. 2010. A comparison among different automotive shredder residue treatment processes. *International Journal Life Cycle Assessment* 15, 896–906.
- Cossu R, Lai T (2015) Automotive shredder residue (ASR) management: An overview. *Waste Manag.* 45, 143-151.
- Danon-Schaffer MN. 2010. Polybrominated Diphenyl Ethers in Landfills from Electronic Waste February 2010. PhD thesis. Faculty of Graduate Studies (Chemical and Biological Engineering). University of British Columbia. Vancouver, Canada.
- Danon-Schaffer MN, Grace JR, Ikononou MG. 2014 Investigation of PBDEs in Landfill Leachates from Across Canada. *Environmental Management and Sustainable Development* 3 (1), 74-97.
- Danzer B, Riess M, Thoma H, Vierle O, van Eldik R. 1997. Pyrolysis of Plastics Containing Brominated Flame Retardants. *Organohalogen Compounds* 31, 108-113.
- Deng C, Li Y, Li J, Li H (2014) A Mini-review on Disposal of WEEE Plastics Containing PBDEs with a Special Focus on China. *Advanced Materials Research* 878, pp. 600.
- DIN (2015) Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 5: Long-term sampling of PCDDs/PCDFs and PCBs; CEN/TS 1948-5:2015.
- Disler W, Keller C. (1997) Co-incineration of non-metallic automobile shredder waste (RESH) in solid waste incineration plants, Re'97, Geneva (1997) V. 69–73.
- DiGangi J, Strakova J, Watson A. 2011. A survey of PBDE in recycled carpet padding. *Organohalogen Compounds* 73, 2067-2070.
- Dimitrakakis E, Janz A, Bilitewski B, Gidaracos E. 2009. Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics. *Journal of Hazardous Materials* 161, 913-919.
- Du B, Zheng M, Huang Y, Liu A, Tian H, Li L, Li N, Ba T, Li Y, Dong S, Liu W, Su G. 2010a. Mixed Polybrominated/chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Stack Gas Emissions from Industrial Thermal Processes. *Environmental Science and Technology* 44, 5818-23.
- Du B, Zheng M, Tian H, Liu A, Huang Y, Li L, Ba T, Li N, Ren Y, Li Y, Dong S, Su G. 2010b. Occurrence and characteristics of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in stack gas emissions from industrial thermal processes. *Chemosphere* 80, 1227-1233.
- Du Pont. 2013. Proper use of local exhaust ventilation during processing of plastics. *Responsible care a public commitment. Responsible Care A Public Commitment.*
- Duval D, Maclean HL. 2007. The role of product information in automotive plastics recycling: a financial and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 15, 1158–1168.
- Eaves D. 2004. *Handbook of Polymer Foams*, Smithers Rapra Technology.
- Ebert J, Bahadir M. 2003. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environmental International* 29, 711-716.
- ENDS. 1997. Pesticides, chlorchemicals head list of dioxin sources. *Environmental Data Services (ENDS) Ltd* 271
- ENVIRON. 2003. Voluntary children's chemical evaluation program pilot. Tier I assessment of the potential health risks to children associated with exposure to the commercial pentabromodiphenyl ether product. CAS No. 32534-81-9.

- ESWI. 2011. Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs” 25 March 2011.
- European Commission. 1999. Directive 99/31/EC of the European Parliament and of the Council of 26 April 1999 on the landfill of waste. Off. J. Eur. Communities L182, 1–19.
- European Commission. 2001. Reference Document on the Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries December 2001. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf
- European Commission. 2006. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, August 2006. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf
- European Commission. 2007. Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/pol_bref_0807.pdf
- European Commission. 2008. DIRECTIVE 2008/98/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives.
- European Commission. 2010. Commission regulation (EU) No 757/2010 of 24 August 2010 amending Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council on persistent organic pollutants as regards Annexes I and III
- European Commission JRC. 2010. ILCD Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance. International Reference Life Cycle Data System. First Edition.
- European Commission. 2011c. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment Text with EEA relevance OJ L 174, 1.7.2011, 88–110.
- European Commission. 2013a. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel production, Industrial Emission Directive 2010/75/EU. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/IS_Adopted_03_2012.pdf
- European Commission. 2013b. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_Published_def.pdf
- European Commission. 2013c. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles (consolidated version 20.04.2011).
- European Commission. 2013d. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CWW_Bref_2016_published.pdf
- European Commission. 2014. Draft Reference Document on the Best Available Techniques in the Non-Ferrous Metals Industries. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM_Final_Draft_10_2014.pdf
- Farquhar G.J, Rovers F.A. 1973. Gas production during refuse decomposition. Water Air and Soil Pollution 2, 483–495.
- Ferrão P, Nazareth P, Amaral J. 2006. Strategies for meeting EU end-of-life vehicle re-use/recovery targets. Journal of Industrial Ecology 10, 77–93.
- Fink JK. 1999. Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51, 239–252.
- Forton OT, Harder MK, Moles NR. 2006. Value from shredder waste: Ongoing limitations in the UK. Resources, Conservation and Recycling 46, 104–113.
- Funk B-C, Hutter H-P, Neubacher F, Raschauer B (2015) HCB-Belastung Görttschitztal / Kärnten Verfahrenstechnische – juristische – medizinische Beurteilung. Wien, 15. Mai 2015. (in German)

- Gendebien A, Leavens A, Blackmore K, Godley A, Lewin K, Whiting K.J, Davis R. 2003. Refuse derived fuel, current practice and perspectives, Fin. Rep. for the European commission – Directorate General Environment (2003). Ref: CO5087-4.
- Gleis M. 2011. Challenge or failure - a critical review on gasification and pyrolysis techniques for thermal treatment of waste. Federal Environment Agency, Germany Berlin, May 2011.
- Gonzalez Fernandez O, Hidalgo M, Margui E, Carvalho ML, Queralt I. 2008. Heavy metals content of automotive shredder residues (ASR): Evaluation of environmental risk. *Environmental Pollution* 153, 476–482.
- Götz R, Sokollek V, Weber R. 2012. The Dioxin/POPs legacy of pesticide production in Hamburg: Part 2: Waste deposits and remediation of Georgswerder landfill. *Environmental Science Pollution Research*. DOI: 10.1007/s11356-012-0986-x.
- Hagelüken C. 2006. Recycling of Electronic Scrap at Umicore’s Integrated Metals Smelter and Refinery. *Erzmetall* 59: 152-161.
- Hagelüken C, Meskers C. 2008. Mining our computers – Opportunities and challenges to recover scarce and valuable metals from end-of-life electronic devices. In *Electronic Goes Green 2008* Reichl H, Nissen NF, Müller J, Deubzer O (eds.) Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart Germany, 623-628.
- Hale RC, La Guardia MJ, Harvey E, Gaylor MO, Mainor TM. 2006. Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere* 64, 181-186.
- Hall W, Williams P. 2008. Quantification of polybrominated diphenyl ethers in oil produced by pyrolysis of flame retarded plastic. *Journal of the Energy Institute* 81, 158-163.
- Hamos. 2012. Recycling of plastics from electronic waste. www.hamos.com/products/newsletter/newsletter-archive/2011-recycling_of_plastics_from_electronic_waste,378,eng,455
- Hanari N, Kannan K, Miyake Y, Okazawa T, Kodavanti PR, Aldous KM, Yamashita N (2006), Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environ Sci Technol.* 2006 Jul 15;40(14):4400-5.
- Hatfield Consultants and Worldbank. 2009. The POPs Toolkit. <http://www.popstoolkit.com/>
- Herbstman JB, Sjödin A, Kurzon M, Lederman SA, Jones RS, Rauh V, Needham LL, Tang D, Niedzwiecki M, Wang RY, Perera F. 2010. Prenatal exposure to PBDEs and neurodevelopment. *Environmental Health Perspective* 118, 712-719.
- Hirai Y, Sakai S-I. 2007. Brominated Flame Retardants in Recycled Plastic Products. *Proceedings BFR 2007: 4th International Symposium on Brominated Flame Retardants.*
- Hischier R, Wager P, Gauglhofer J. 2005. Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective?: The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review* 25(5): 525-539
- Hjelmar O, Wahlström M, Andersson MT, Laine-Ylijoki J, Wadstein E, Rihm T. 2009. Treatment Methods for Waste to be Landfilled, Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- Hoffman JM. 2008. New Life for Shredded Plastic Waste - Advanced recycling processes help return shredded plastic scrap into regenerated plastics with properties nearly equaling those of the original material. *Machine Design* (<http://machinedesign.com>)
- Holcim and GTZ. 2006. Guidelines on co-processing Waste Materials in Cement Production. <http://www.coprocem.org/Guidelines>
- Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. 2009. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, 2115-2126.

- Huber-Humer M, Lechner P. 2011. Sustainable landfilling or sustainable society without landfilling? *Waste Management*, 31, 1427-1428.
- Hull R. 2010. Fire Retardants – necessary, nuisance or nemesis? Fifth International Symposium on Brominated Flame Retardants. BFR2010, April 7.-9. 2010 Kyoto/Japan.
- Hunsinger H, Jay K, Vehlow J. 2002. Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace. *Chemosphere* 46, 1263-1272.
- Hunsinger H. 2010. Personal communication with Weber R, 05.05.2010.
- Hwang IH, Yokono S, Matsuto T. 2008. Pretreatment of automobile shredder residue (ASR) for fuel utilization. *Chemosphere* 71, 879–885.
- Imm P, Knobloch L, Buelow C, Anderson HA. 2009. Household Exposures to Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in a Wisconsin Cohort. *Environmental Health Perspectives* 117 (12), 1890-1895.
- InnoNet. 2009. Verkehrsfähige Polymer-Recyclate durch spektroskopische Sortierung und dichte-basierte Störstoffabtrennung (SpectroDense). http://www.vdivde-it.de/innonet/projekte/pz/in_pp248_SpectroDense.pdf
- International Electrotechnical Commission. 2008. International Standard IEC 62321 Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers). Edition 1.0 2008-12 (also adopted as EN 62321:2009), IEC Technical committee TC 111.
- International Sleep Products Association. 2004. Mattress Disposal Task Force: Used Mattress Disposal and Component Recycling – Opportunities and Challenges, 30th September 2004.
- Ionas AC, Dirtu AC, Anthonissen T, Neels H, Covaci A. 2014. Downsides of the recycling process: harmful organic chemicals in children's toys. *Environ Int.* 65, 54-62.
- Ionas AC, Ulevicus J, Gómez AB, Brandsma SH, Leonards PE, van de Bor M, Covaci A. 2016. Children's exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through mouthing toys. *Environ Int.* 87, 101-107.
- IoSys. 2010. "miRoSpark – Universal solution for identifying plastic. http://www.iosysseidel.de/pdf_e/miRosparkHandout_e.pdf; http://www.iosysseidel.de/pdf_d/sss3FRhandout_d.pdf.
- ISWA (International Solid Waste Association). 2015. Bottom ash from WTE plants – metal recovery and utilization.
- Japan National Institute for Environmental Studies. 2010. "Research Center for Material Cycles and Waste Management. <http://www-cycle.nies.go.jp/precycle/kokus/about.html>
- JIS C9912, Japanese Standards Association (JSA JIS). 2007. JIS C9912-2007 The marking for identification of plastic parts for electrical and electronic equipment
- Jody BJ, Daniels EJ. 2006. End-of-life Vehicle Recycling: The State of the Art of Resource Recovery from Shredder Residue, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2006.
- Joung H-T, Cho S-J, Seo Y-C, Kim W-H. 2007. Status of recycling end-of-life vehicles and efforts to reduce automobile shredder residues in Korea. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9, 159–166.
- Kajiwara N. et al. 2013. Leaching Behaviour of brominated flame retardants from the landfill lysimeters simulated as in developing countries. BRF 2013. http://www.bfr2013.com/upload/abstract-download/2013//Abio/13097_BFR2013_kajiwara_abst.pdf
- Karstensen KH. 2008. Formation, release and control of dioxins in cement kilns. *Chemosphere* 70, 543-560.
- Karstensen KH, Kinh NK, Thang LB, Viet PH, Tuan ND, Toi DT, Hung NH, Quan TM, Hanh LD, Thang DH. 2006. Environmentally sound destruction of obsolete pesticides in developing countries using cement kilns. *Environmental Science and Policy* 9, 577-586.

Kawazumi H, Tsuchida A, Arikata K, Tsuchida Y, Hasuo H, Oosaki T. 2011. High performance recycling system for shredded plastics by using Raman identification. 6th Int. Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2011), Toledo, Spain 5–7 October 2011.

Keet B, Giera N, Gillett R, Verschueren K. 2010. Investigation of brominated flame retardants present in articles being used, recycled and disposed of in New Zealand, A technical report prepared for the Ministry for the Environment.

Kegels J. 2010. Personal communication with Weber R. 29.06.2010.

Keller C. 1999. The Swiss way of handling plastics in cars, objectives, concepts and recent developments. Proceedings of Identiplast Congress. APME Publication 1999.

Kennedy PB, Donkin Limited. 1999. Recovery of bromine and energy from waste electrical and electronic equipment containing bromine in the European Union.

Kwan CS, Takada H, Mizukawa K, Torii M, Koike T, Yamashita R, Rinawati, Saha M, Santiago EC. 2013. PBDEs in leachates from municipal solid waste dumping sites in tropical Asian countries: phase distribution and debromination. *Environ Sci Pollut Res Int.* 20(6):4188-4204.

Laner D, Fellner H and Brunner PH. 2009. Flooding of municipal solid waste landfills — An environmental hazard? *Science of the Total Environment* 407, 3674–3680.

Lanoir D, Trouvé G, Deflosse L, Froelich D, Kassamaly A. 1997. Physical and chemical characterization of automotive shredder residues, *Waste Management Research* 15, 267–276.

La Guardia MJ, Hale RC, Harvey E. 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environment Science and Technology* 40, 6247–6254.

Li Y-F, Ma J, Tian C, Jia H, Yang M, Li D. 2010. Global Gridded Emission Inventories of Pentabrominated Diphenyl Ether (PeBDE). European Geosciences Union (EGU) General Assembly 02 – 07 May 2010. Vienna, Austria.

Liu R, Nelson DO, Hurley S, Petreas M, Park J-S, Wang Y, Guo W, Bernstein L, Hertz A, Reynolds P. 2016. Association between Serum Polybrominated Diphenylether Levels and Residential Proximity to Solid Waste Facilities. *Environ Sci Technol.* 50(7), 3945–3953.

Liu X, Yu G, Cao Z, Wang B, Huang J, Deng S, Wang Y, Shen H, Peng X. 2017. Estimation of human exposure to halogenated flame retardants through dermal adsorption by skin wipe. *Chemosphere* 168, 272-278.

Luedeka RJ (2011) United Nations Industrial Development Organization Guidance Document Submission: Flexible Polyurethane Foam Waste Management & Recycling. November 29, 2011.

Luijk R, Govers HAJ, Nelissen L. *Environ Sci Technol* (1992) Formation of polybrominated dibenzofurans during extrusion of high-impact polystyrene/decabromodiphenyl ether/antimony (III) oxide  *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2191-2198

Mark F. 1998. Thermal recovery of (A)SR – a way forward to ELVs management. *BHM* 143: 28–35.

Mark F, Fischer M, Smith K. 1998. Energy recovery from automotive shredder residue through co-combustion with municipal solid waste. *Plastics Europe Technical Report* 8026.

Mark FE, Lehner T. 2000. *Plastics Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment in Non-Ferrous Metal Processes*, Association of plastic manufactures in Europe.

Matsukami H, Suzuki G, Someya M, Uchida N, Tue NM, Tuyen L.H, Viet PH, Takahashi S, Takahashi S, Tanabe S, Takigami H. (2017) Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, 2012-2014. *Chemosphere* 167, 291–299.

Moakly J, Weller M, Zelic M. 2010. An Evaluation of Shredder Waste Treatments in Denmark, Bachelor thesis at Worcester Polytechnic Institute, USA, 2010.

- Morf L, Taverna R, Daxbeck H, Smutny R. 2003. Selected polybrominated flame retardants PBDEs and TBBPA Substance flow analysis. Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL). Environmental Series No. 338.
- Morselli L, Santini A, Passarini F, Vassura I. 2010. Automotive shredder residue (ASR) characterization from valuable management. *Waste Management* 30, 2228-2234.
- Morton R. 2007. Commercial scale processing options for separation brominated retardants from WEEE polymers – a major practical investigation. Eco-X May 9th-11th 2007, Vienna, Austria.
- Mueller R. 2016. Large-scale Metal Recovery out of Dry Bottom Ash. Presentation, Client Event Hitachi Zosen Inova 03.-04.03.2016, Nottwil, Switzerland.
- Naturvardsverket (2011) Recycling and disposal of electronic waste. Health hazards and environmental impacts. Report 6417 of the Swedish Environmental Protection Agency. March 2011
- Nordic Council of Ministers. 2005. Emission Measurements During Incineration of Waste Containing Bromine. *TemaNord* 2005, 529.
- Nwachukwu MA, Feng H, Achilike K. 2011. Integrated studies for automobile wastes management in developing countries; in the concept of environmentally friendly mechanic village. *Environmental Monitoring and Assessment* 178, 581–593.
- Odabasi M, Bayram A, Elbir T, Seyfioglu R, Dumanoglu Y, Bozlaker A, Demircioglu H, Altioek H, Yatkin S, Cetin B. 2009. Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for POPs. *Environmental Science and Technology* 43, 5205-5211.
- Odusanya DO, Okonkwo JO, Botha B. 2009. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in leachates from selected landfill sites in South Africa. *Waste Management* 29, 96-102.
- OECD. 2001. Extended producer responsibility – A guidance manual for governments.
- Oliaei F, King P, Phillips L. 2002. Occurrence and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in Minnesota environment. *Organohalogen Compounds* 58, 185–188.
- Olukunle OI, Sibiyi IV, Okonkwo OJ, Odusanya AO. 2014. Influence of physicochemical and chemical parameters on polybrominated diphenyl ethers in selected landfill leachates, sediments and river sediments from Gauteng, South Africa. *Environ Sci Pollut Res Int.* DOI10.1007/s11356-014-3443-1.
- Osada M, Tanigaki N, Takahashi S, Sakai S. 2008. Brominated flame retardants and heavy metals in automobile shredder residue (ASR) and their behaviour in the melting process, *J Mater Cycles Waste Manag* 10, 93–101.
- Osako M, Kim Y-J, Sakai S-I. 2004. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* 57, 1571-1579.
- Ota S, Aizawa H, Kondo Y, Takigam H, Hiarai YS, Akai S. 2009. Current status of polybrominated dibenzo-p-dioxin and furans (PBDD/DF) emissions in Japan. *Organohalogen Compounds* 71, 1323-1328
<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2009/09-268.pdf>
- Pace Project Group. 2010. e-Waste Assessment Methodology Manual (Based on the methodology of the e-Waste Africa project of the Secretariat of the Basel Convention) 23 February 2010, v0.4.
- PlasticsEurope. 2010. Presentation at WEEE Forum workshop Brussels/Belgium, May 2010
- Pöhlein M, Bertran RU, Wolf M, van Eldik R. 2008. Versatile and fast gas chromatographic determination of frequently used brominated flame retardants in styrenic polymers. *Journal of Chromatography A* 1203(2), 217-228.
- Puype F, Samsonek J, Knoop J, Egelkraut-Holtus M, Ortlieb M. 2015. Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold on the European market. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 32(3), 410-426.

- Rademakers P, Hesselting W, van de Wetering J. 2002. Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine.
- Reijnders L. 2007. The cement industry as a scavenger in industrial ecology and hazardous substances. *Journal of Industrial Ecology* 11, 15–25.
- Reinmann J, Weber R, Haag R. 2010. Long-term monitoring of PCDD/PCDF and other unintentionally produced POPs – Concepts and case studies from Europe. *Science in China -Chemistry* 53, 1017-1024.
- Reinmann J (2015) CEN TS/EN 1948-5 The worldwide first standard for continuous dioxin emission monitoring – General requirements and type performance test. *Organohalogen Compds* 77, 647-650.
- Retegan T, Felix J, Schyllander M. 2010. Recycling of WEEE Plastics Containing Brominated Flame Retardants – a Swedish perspective Report to the Swedish Environmental Protection Agency April, 2010.
- Rieß M, Ernst T, Popp R, Mueller B, Thoma H, Vierle O, Wolf M, van Eldik R. 2000. Analysis of flame retarded polymers and recycling materials. *Chemosphere* 40(9-11), 937-941.
- Ross PS, Couillard CM, Ikonomou MG, Johannessen SC, Lebeuf M, Macdonald RW, Tomy GT. 2009. Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals. *Marine Pollution Bulletin* 58, 7-10.
- RUAG Technology. 2012. <http://www.ruag.com/de/Technology/Environment>
- Sakai S-I, Watanabe J, Honda Y, Takatsuki H, Aoki I, Futamatsu M, Shiozaki K. 2001. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere* 42, 519-531.
- Sakai S, Noma Y, Kida A. 2007. End-of-life vehicle recycling and automobile shredder residue management in Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9, 151-158.
- Sakai S, Yoshida H, Hiratsuka J, Vandecasteele C, Kohlmeier R, Rotter V, Passarini F, Santini A, Peeler M, Li J, Oh GJ, Chi N, Bastian L, Moore S, Kajiwara N, Takigami H, Itai T, Takahashi S, Tanabe S, Tomoda K (2014) An international comparative study of end-of-life vehicle (ELV) recycling systems. *Journal of Material Cycles & Waste Management* 16, 1-20.
- Samsonek J, Puype F. 2013. Occurrence of brominated flame retardants in black thermo cups and selected kitchen utensils purchased on the European market. *Food Additives & Contaminants. Food Addit Contam Part A: Chem Anal Control Expo Risk Assess.* 30, 1976-1986.
- Schenker U, Soltermann F, Scheringer M, Hungerbuehler K. 2008. Modeling the Environmental Fate of PBDE: The Importance of Photolysis for the Formation of Lighter PBDE. *Environmental Science and Technology* 42, 9244-9249.
- Scheirs J, Kaminsky W. 2006. *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, WileyBlackwell.
- Schlummer M, Brandl F, Maeurer A, van Eldik R. 2005. Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC-UV/MS and GPC-HPLC-UV. *Journal of Chromatography A* 1064, 39-51.
- Schlummer M, Maurer A, Leitner T, Spruzina W. 2006. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). *Waste Management Research* 24, 573-583.
- Schlummer M, Maurer A. 2006. Recycling of styrene polymers from shredded screen housings containing brominated flame retardants. *Journal of Applied Polymer Science* 102, 1262-1273.
- Schlummer M, Gruber L, Mäurer A, Wolz G, van Eldik R. 2007. Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere* 67, 1866–1876.
- Schlummer M. 2011. Contributions to the Stockholm Convention guideline drafts. Vienna, Austria 23.11.2011.

- Schoenberger H. 2009. Integrated Pollution Prevention and Control in Large Industrial Installations on the Basis of Best Available Techniques – The Sevilla Process, *Journal Cleaner Production* 17, 1526-1529.
- Selke SE. 2006. *Plastics Recycling and Biodegradable Plastics Chapter 8. Handbook of Plastics Technologies – The complete guide to properties and performance.* C.A. Harper, McGraw-Hill Professional 600.
- Seidel T, Golloch A, Beerwald H, Böhm G. 1993. Sliding spark spectroscopy. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 347, 92-102.
- Seidel T. 2010. Personal communication with Weber R. 10.06.2010.
- Seidel T. 2012. Personal communication with UNIDO. 01.02.2012.
- Selke SE. 2006. *Plastics Recycling and Biodegradable Plastics Chapter 8. Handbook of Plastics Technologies – The complete guide to properties and performance.* C.A. Harper, McGraw-Hill Professional 600.
- Sellstrom U, de Wit CA, Lundgren N, Tysklind M. 2005. Effect of Sewage-Sludge Application on Concentrations of Higher-Brominated Diphenyl Ethers in Soils and Earthworms. *Environmental Science Technology* 39(23): 9064-9070
- SFT. 2009. Norwegian Pollution Control Authority (SFT). 2009. Guidance on alternative flame retardants to the use of commercial pentabromodiphenylether (c-PentaBDE). SFT, Oslo, February 2009.
- Shaw SD, Blum A, Weber R, Kannan K, Rich D, Lucas D, Koshland CP, Dobraca D, Hanson S, Birnbaum LS. 2010. Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? *Reviews on Environmental Health* 25 (4): 261- 305. <http://www.meriresearch.org/Portals/0/Documents/01-REH%2025%284%292010%20SHAW%20FINAL%20printed.pdf>
- Shimadzu. 2010. Pyrolysis GC/MS of Brominated Flame retardants http://www2.shimadzu.com/applications/gcms/App1_GCMS_PBDE_07C_070_en.pdf.
- Simon F-G, Mueller W. 2004. Standard and alternative landfill capping design in Germany. *Environmental Science and Policy* 7, 277-290.
- Sindik O, Babayemi J.O, Osibanjo O, Schlummer M, Schlupe M, Weber R. 2011. Screening E-waste plastic in Nigeria for brominated flame retardants using XRF – towards a methodology for assessing POPs PBDE in Ewaste exports. *Organohalogen Compounds* 73, 785-788. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2011/1909.pdf>
- Sindik O, Babayemi J, Osibanjo O, Schlummer M, Schlupe M, Watson A, Weber R. 2014. Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in E-waste polymers in Nigeria. *Env Sci Pollut Res.* 22, 14502-14514.
- Sindik O, Babayemi JO, Tysklind M, Osibanjo O, Weber R, Schlummer M, Lundstedt S. 2015. Polybrominated Dioxins and Furans (PBDD/Fs) in e-waste plastics in Nigeria. *Environ Sci Pollut Res Int.* 22, 14462-14470
- Sinkkonen S, Paasivirta J, Lahtipera M, Vattulainen A. 2004. Screening of halogenated aromatic compounds in some raw material lots for an aluminium recycling plant. *Environment International* 30, 363-366.
- Slijkhuis C (MBA Polymers). 2011. Contribution at Stockholm Convention guideline drafting meeting. Vienna 23.11.2011.
- Stapleton HM, Sjödin A, Jones RS, Niehuser S, Zhang Y, Patterson DG. 2008. Serum Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) in Foam Recyclers and Carpet Installers Working in the US. *Environmental Science and Technology* 42, 3453-3458.
- Stapleton HM, Klosterhaus S, Keller A, Lee Ferguson P., van Bergen S, Cooper E, Webster TF, Blum A. 2011. Identification of Flame Retardants in Polyurethane Foam Collected from Baby Products. *Env. Sci Technol* 45 (12), 5323–5331.
- Stempel S, Scheringer M, Ng C, Hungerbühler K. 2012. Screening for PBT chemicals among the “existing” and “new” chemicals of the EU. *Environmental Science and Technology*, DOI: 10.1021/es3002713.

Suzuki et al. (2016) Comprehensive evaluation of dioxins and dioxin-like compounds in surface soils and river sediments from e-waste-processing sites in a village in northern Vietnam: Heading towards the environmentally sound management of e-waste. *Emerging Contaminants*. 2(2), 98–108.

Suzuki G, Nakamura M, Nakata T, Handa H, Tue NM, Takigami H. 2016. Development and application of the selective screening method for chlorinated and brominated dioxins in waste and environmental samples by using the CALUX assays: brominated dioxins tend to be detected at various stages during brominated flame-retarded product's life cycle. 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Florence, Italy.

Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. *Organohalogen compounds* 69, 873-876. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>

Tange L, Drohmann D. 2005. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. *Polymer Degradation and Stability* 88, 35-40.

Takahashi et al. 2009. Report of Kanagawa Industrial Technology Center Journal 15, 62-63. (in Japanese)

Tsuchida A, Kawazumi H, Kazuyoshi A, Yasuo T. 2009. Identification of shredded plastics in milli-seconds using Raman spectroscopy for recycling. *Sensors*, 2009 IEEE 25-28 Oct. 2009. 1473 – 1476.

Tue N. M et al. 2010. Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in breast milk from women living in Vietnamese e-waste recycling sites. *Science of the Total Environment* 408, 2155–2162.

Tue N.M, Takahashi S., Suzuki G, Isobe T, Viet PH, Kobara Y, Seike N, Zhang G, Sudaryanto A, Tanabe S. 2013. Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of nondietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites. *Environ. Int.* 51, 150–157.

Tukker A. 2002. *Plastics Waste - Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration*. Smithers Rapra.

UBA. 2008. Brominated Flame Retardants: Guardian angels with a bad streak? German Environmental Agency, April 2008.

UK Health and Safety Executive. 2013. Controlling fume during plastics processing. HSE information sheet, *Plastics Processing Sheet No 13 (Revision 1)*. www.hse.gov.uk/pubns/ppis13.pdf

UNEP. 2007. Guidelines on Best Available Techniques And Provisional Guidance On Best Environmental Practices Relevant To Article 5 And Annex C Of The Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants. <http://chm.pops.int/Implementation/BATBEP/Guidelines/tabid/187/Default.aspx>

UNEP. 2007. Risk management evaluation on commercial pentabromodiphenylether. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add1.

UNEP. 2009. Guidance on feasible flame-retardant alternatives to commercial pentabromodiphenyl ether UNEP/POPS/COP.4/INF/24.

UNEP. 2010a. Technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/2) Geneva 11-15. October 2010.

UNEP. 2010b. Supporting document for technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6) Geneva 11-15. October 2010.

UNEP. 2010c. Debromination of brominated flame retardants. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/20) Geneva 11-15. October 2010.

UNEP. 2011. Global Guidance Principles for Life Cycle Assessment Databases - A Basis for Greener Processes and Products. <http://www.unep.fr/shared/publications/pdf/DTIx1410xPA-GlobalGuidancePrinciplesforLCA.pdf>

UNEP. 2012. Guidance for the Inventory of commercial Pentabromodiphenyl ether (c-PentaBDE), commercial Octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) and Hexabromobiphenyls (HBB) under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; Draft;

UNEP. 2012. Labelling of products or articles that contain POPs – Initial considerations. July 2012.

UNEP. 2013a. Proposal to list decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE) in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 6 June 2013. UNEP/POPS/POPRC.9/2.

UNEP. 2013b. Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <http://toolkit.pops.int/>.

UNEP. 2013c. Draft guidance on Sampling, Screening and Analysis of Persistent Organic Pollutants in Products and Articles. <http://chm.pops.int/Implementation/NIPs/Guidance/tabid/2882/Default.aspx>

UNEP. 2013d. Guidance on sampling, screening and analysis of persistent organic pollutants in products and articles relevant to the substances listed in Annexes A, B and C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in 2009 and 2011. <http://chm.pops.int/Implementation/NIPs/Guidance/tabid/2882/Default.aspx>

UNEP. 2014. Risk profile for decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE) UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add2.

UNEP and StEP. 2009. Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies: Recycling from E-waste to resources. July 2009.

UNIDO 2010. Persistent Organic Pollutants: Contaminated Site Investigation and Management Toolkit. 340 pp, <http://www.unido.org/index.php?id=1001169>

Unisensor. 2012. <http://www.unisensor.de/produkte/product-details/recyclingindustrie/powersort-200.html>

USEPA. 1979. Polychlorinated Biphenyls 1929-1979 Final Report, US Environmental Protection Agency: 94.

USEPA. 1996. Best Management Practices for Pollution Prevention in the Slabstock and Molded Flexible Polyurethane Foam Industry EPA/625/R-96/005.

USEPA. 2005. Furniture Flame Retardancy Partnership: Environmental Profiles of Chemical Flame-Retardant Alternatives for Low-Density Polyurethane Foam volume 1.

USEPA. 2008. Flame retardants in printed circuit boards. Partnership to evaluate flame retardants in printed circuit boards. Review Draft, Revised November 7, 2008.

Vandecasteele C, Wauters G, Arickx S, Jaspers M, Van Gerven T. 2007. Integrated municipal solid waste treatment using a grate furnace incinerator the Indaver case, Waste Management 27, 1366–1375.

Vandecasteele C. 2011. Personal communication with Weber R. 04.11.2011.

VDI 2343. 2007. Recycling elektrischer und elektronischer Geräte. Blatt 1 bis Blatt 7.

Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Jay K, Mark FE, Tange L, Drohman D, Fisch H. 2002. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities. Technical paper from Association of Plastic Manufacturers Europe (APME).

Vermeulen I, Van Caneghem J, Block C, Baeyens J, Vandecasteele C. 2011. Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. J Hazard Mater. 190, 8-27.

Waaijers SL, Kong D, Hendriks HS, de Wit CA, Cousins IT, Westerink RHS, Leonards PEG, Kraak MHS, Admiraal W, de Voogt P, Parsons JR. 2012. Persistence, Bioaccumulation and Toxicity of Halogen-Free Flame Retardants. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology (accepted).

- Wäger P, Schluop M, Müller E. 2010. RoHS substances in mixed plastics from Waste Electrical and Electronic Equipment. Final Report September 17, 2010. http://www.ewasteguide.info/files/Waeger_2010_Empa-WEEEForum.pdf
- Wäger PA, Hirschier R, Eugster M. 2011. Environmental impacts of the Swiss collection and recovery systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE): A follow-up. *Science of the Total Environment* 409: 1746–1756.
- Wäger PA, Hirschier R. 2015. Life cycle assessment of post-consumer plastics production from waste electrical and electronic equipment (WEEE) treatment residues in a Central European plastics recycling plant. *Sci Total Environ.* 529:158-167.
- Waltisberg J. 2011. Personal communication with Weber R. 6.11.2011.
- Wang L-C, Wang Y-F, Hsi H-C, Chang-Chien G-P. 2010. Characterizing the Emissions of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) and Polybrominated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans (PBDD/Fs) from Metallurgical Processes. *Environ Sci Technol* 44, 1240-1246.
- Wang M, Liu G, Jiang X, Xiao K, Zheng M (2015) Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a secondary copper smelting process. *Environmental Science Pollution Research* (accepted).
- Watanabe I, Tatsukawa R (1987) Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light. *Bull Environ Contam Toxicol* 39(6):953-959
- Weber R, Sakurai T. 2001. PCDD/PCDF formation characteristics during pyrolysis processes. *Chemosphere* 45, 1111-1117.
- Weber R, Kuch B. 2003. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* 29, 699-710.
- Weber R. 2007. Relevance of PCDD/PCDF Formation for the Evaluation of POPs Destruction Technologies – Review on Current Status and Assessment Gaps. *Chemosphere* 67, 109-117.
- Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.
- Weber R, Schlumpf M, Nakano T, Vijgen J. 2015. The need for better management and control of POPs stockpiles. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2(19):14385-14390.
- Weinberg I, Dreyer A, Ebinghaus R. 2011. Landfills as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. *Atmos Environ* 45:935–941.
- Wersag. 2012. Wersag GmbH and Co. KG, Wertstoffe Sachsen <http://www.wersag.de/index.php?page=aboutandlang=eng>
- Wien Energie GmbH. 2014. Pricelist Waste-Management 2014 for the waste treatment plant Werk Simmeringer Haide. 01.01.2014.
- WHO IPCS. 1994. Environmental health criteria. 162 Brominated diphenylethers, World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety
- WHO (World Health Organisation). 1998. Environmental Health Criteria 205: Polybrominated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans. WHO, Geneva Wong MH, Wu SC, Deng WJ, Yu XZ, Luo Q, Leung AO. 2007. Export of toxic chemicals - A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environmental Pollution* 149, 131-140.
- World Bank. 2005. Waste Management in China: Issues and Recommendations. East Asia Infrastructure Department, Urban Development Working Paper No. 9. May 2005.

- WRAP. 2006a. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.
- WRAP. 2006b. Environmental Benefits of Recycling - An international review of life cycle comparisons for key materials in the UK Recycling Sector Sep 2006. Banbury, Waste Resources Action Programme.
- Yang Y, Huang Q, Tang Z, Wang Q, Zhu X, Liu W. 2012. Deca-brominated diphenyl ether destruction and PBDD/F and PCDD/F emissions from coprocessing deca-BDE mixture-contaminated soils in cement kilns. *Environ Sci Technol.* 46(24),13409-13416.
- Yang J, Xu Z. 2015. Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control. *Environ Sci Technol.* (49) 721-733.
- Yu X, Zennegg M, Engwall M, Rotander A, Larsson M, Wong MH, Weber R. 2008. E-waste recycling heavily contaminates a Chinese city with chlorinated, brominated and mixed-halogenated dioxins. *Organohalogen Compounds* 70, 813-817.
- Zameri M, Saman M. 2006. End-of-life vehicles recovery: process description, its impact and direction of research. *Journal Mek.* 21, 40–52.
- ZAR. 2011. Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung. Schlackenaufbereitung <http://www.zar-ch.ch/de/technik/schlackenaufbereitung.html>
- Zennegg M, Yu X, Wong MH, Weber R. 2009. Fingerprints of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxins at two e-waste recycling sites in Guiyu/China. *Organohalogen Compounds* 71, 2263-2267.
- Zennegg M, Schmid P, Tremp J. 2010 PCB fish contamination in Swiss rivers – tracing the point sources. *Organohalogen Compounds* 72, 362-365.
- Zevenhoven R. 2003. Treatment and disposal of polyurethane wastes: options for recovery and recycling. Helsinki University of Technology. Energy Engineering and Environmental Protection. Espoo, June 2004. <http://users.abo.fi/rzevenho/tkk-eny-19.pdf>
- Zia KM, Bhatti HN, Ahmad Bhatti I. 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and Functional Polymers* 67, 675-692.

Anexo 1: Considerações BAT/BEP gerais para setores específicos

Considerações BAT/BEP gerais para setores específicos

Operações de esmagamento, trituração, peneiração e lavagem

No gerenciamento e tratamento de materiais contendo POP-PBDEs operações de esmagamento, trituração, peneiração e lavagem são comuns.

A BAT/BEP é:

Realizar operações de esmagamento, trituração e peneiração em áreas adequadas quando necessário com sistemas de ventilação extrativa ligados a equipamentos de redução de emissões no manejo de materiais que podem gerar emissões para o ar (e.g. poeira, VOCs, odores).

Realizar processos de lavagem considerando:

- a. Identificação dos componentes limpos que podem estar presentes nos itens a serem lavados (e.g. solventes, petróleo, refrigerantes).
- b. Transferência de lavagens para armazenamento adequado e então trata-las da mesma forma que os resíduos do qual foram retiradas.
- c. Utilização de águas residuais tratadas da instalação de tratamento de água para as lavagens ao invés de água nova. As águas residuais resultantes podem ser tratadas e reutilizadas na instalação.

Considerações BAT/BEP gerais sobre emissões no ar e na água

Tratamento de emissões no ar

Para prevenir ou controlar as emissões principalmente de poeira, VOC e odores e alguns compostos inorgânicos, a BAT inclui restringir a utilização de tanques, reservatórios e poços abertos através de:

- a. Prevenir ventilação ou descargas diretas ao ar ligando todos os exaustores a sistemas de redução de poluição adequados ao armazenar materiais que podem gerar emissões ao ar (e.g. VOCs, poeira, odores).
- b. Manter resíduos ou materiais cobertos ou em embalagens a prova d'água.

Operar e fazer manutenção de forma correta no equipamento de diminuição de poluição, incluindo o manejo e tratamento/descarte de materiais gastos de lavagem de gás. Ter um sistema de lavagem de gases para as grandes emissões gasosas provenientes das operações que tenham um ponto de descarga para emissões dos processos.

Ter procedimentos de detecção de vazamentos e de reparação em instalações a) que envolvam uma grande quantidade de componentes de encanamento e armazenamento b) compostos de fácil vazamento e que possam criar problemas ambientais (e.g. emissões fugitivas, contaminação do solo). Isso pode ser visto como um elemento do EMS.

Emissões ao ar devem ser reduzidas pelos menos aos níveis exigidos pela legislação nacional específica. As instalações são encorajadas a utilizar tecnologias BAT para atingir o nível de emissão BAT.

Esquemas adequados de monitoramento devem ser implementados para supervisionar a performance e documentar emissões.

Tratamento de águas residuais

A BAT/BEP é a redução da utilização e contaminação de água:

- a. Aplicando quando necessário impermeabilização e métodos de retenção para depósitos

- b. Fazer checagens regulares dos depósitos, bunkers, poços e tanques
- c. Quando adequado aplicar drenagem separada de água de acordo com a carga de poluição (água do telhado, água da rua, água de processos)
- d. aplicar uma bacia de coleta de segurança
- e. realizar auditorias regulares sobre a água, com o objetivo de reduzir o consumo e prevenir a contaminação de água
- f. separar a água utilizada em processos da água da chuva

Ter procedimentos implementados para garantir que a especificação do efluente é adequada ao sistema de tratamento ou descarga de efluentes

Evitar os sistemas de tratamento de transferência de efluentes

Implementar e operar um sistema fechado onde a água da chuva que cai nas áreas de processamento é coletada juntamente com as utilizadas em lavagens de tanques, derramamentos ocasionais, lavagem de barris, etc. e devolvida a instalação de processamento ou coletada em um interceptor combinado

Separar os sistemas de coleta de água mais contaminada dos de água menos contaminada

Ter uma base de concreto na área crítica, que leve a sistemas de drenagem e tanques de armazenamento ou interceptores que possam coletar água da chuva e qualquer derramamento.

Coletar a água da chuva em uma bacia especial para checagem, tratamento caso contaminada e uso adicional.

Maximizar a reutilização de águas residuais tratadas e utilização de água da chuva na instalação

Identificar as águas residuais que podem conter compostos perigosos. Separar os fluxos de água previamente identificados na instalação e tratar águas residuais de forma específica na instalação ou fora dela.

Selecionar e realizar a técnica de tratamento adequada para cada tipo de água residual

Implementar medidas para aumentar a confiabilidade com a qual a performance do controle e redução de poluição exigidos são realizados (por exemplo, otimizando a precipitação de metais)

Identificar os principais constituintes químicos do efluente tratado (incluindo a composição do COD) e então fazer uma avaliação bem embasada do destino desses químicos no meio ambiente

Apenas descarregar as águas residuais do seu armazenamento após conclusão de todas as medidas e uma inspeção final

Atingir os valores de emissão de água exigidos pela legislação nacional e/ou autoridade competente antes da descarga. As instalações são encorajadas a utilizar tecnologias BAT para atingir emissões baixas de poluentes na água.

Prevenção da contaminação do solo

Para prevenir a contaminação do solo, a BAT é:

- Fornecer e manter as superfícies de áreas operacionais, incluindo aplicar medidas para prevenir ou retirar rapidamente vazamentos e derramamentos, e garantir que a manutenção dos sistemas de drenagem e outras estruturas subterrâneas seja realizada
- Utilizar uma base e uma drenagem interna da instalação impermeáveis
- Reduzir a área da instalação e minimizar a utilização de reservatórios e encanamento subterrâneo
- Evitar as emissões da descarga de águas residuais no solo
- Garantir que apenas lamas não contaminadas do tratamento de águas residuais sejam aplicadas no solo

Anexo 2: Descarte de resíduos contendo POP-PBDE em aterros

Aterramento de materiais contendo POP-PBDE

Os objetivos do gerenciamento de resíduos POPs são três:

- 1) proteção da saúde humana e do meio ambiente;
- 2) conservação de recursos; e
- 3) descarte e estabilização total de resíduos com eliminação de POPs (e nenhuma transferência de problemas relacionados à resíduos para a próxima geração como critério para “sustentabilidade”).

Portanto, para o gerenciamento de resíduos orientado por esses objetivos, o aterramento de resíduos contendo POPs é a opção menos favorável e deve ser evitada em condições normais. Isso é consistente tanto com os resultados de várias análises de ciclo de vida do descarte de POP-PBDE (Vermeulen et al. 2011⁶³; Boughton and Horvath 2006⁶⁴; Ciacci et al. 2010⁶⁵; Duval et al. 2007⁶⁶) quanto com as orientações BAT-BEP da Convenção de Estocolmo (Convenção de Estocolmo 2007)⁶⁷. Essas orientações recomendam, por exemplo, que resíduos triturados de carros que sempre contém POP-PBDEs devem ser descartados em incineradores adequados, equipados com recursos sofisticados de controle de poluição do ar. Portanto, as seguintes orientações para aterramento presumem que todas as possibilidades de estabelecimento de ciclos de materiais “limpos”, ou mineralização de POP-PBDEs através de incineração BAT/BEP com controle avançado de poluição do ar bem como tratamentos alternativos equivalentes foram explorados.

Reciclagem e incineração BAT/BEP são tecnologias de gerenciamento de resíduos dispendiosas. Apesar de o setor informal da reciclagem nos países em desenvolvimento é em alguns casos altamente eficiente a custos baixos, ele normalmente não cumpre com os padrões de saúde ambiental e ocupacional ⁶⁸. Tecnologias BAT/BEP são implementadas principalmente em países industrializados devido ao alto custo. Uma pesquisa sobre o custo do gerenciamento de resíduos em diferentes regiões demonstra que os gastos com gerenciamento de resíduos municipais representam entre 0.2% a 0.4% do Produto Interno Bruto (PIB) da maioria dos países Brunner and Fellner, 2007⁶⁹). Porém como o PIB varia globalmente entre 200 USD e 100.000 USD per capita (The World Bank, 2011)⁷⁰, os recursos financeiros disponíveis para gerenciamento de resíduos envolvem uma gama com fator de 500. É evidente que a prática de gerenciamento de resíduos varia de forma significativa de acordo com a região, já que muitos países ainda não podem arcar com os custos de uma infraestrutura de gerenciamento de resíduos moderna incluindo incineração e outros meios sofisticados de tratamento de resíduos, reciclagem e descarte. Nos países em desenvolvimento, portanto, uma proporção bem mais alta de resíduos ainda é descartada em aterros sanitários do que em países industrializados. Portanto, essas orientações para aterramento têm como

⁶³Vermeulen I, Van Caneghem J, Block C, Baeyens J, Vandecasteele C. 2011. Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. *J Hazard Mater.*190, 8-27.

⁶⁴ Boughton B, Horvath A. 2006. Environmental assessment of shredder residue management. *Resources, Conservation and Recycling* 47, 1–25.

⁶⁵ Ciacci L, Morselli L, Passarini F, Santini A, Vassura I. 2010. A comparison among different automotive shredder residue treatment processes. *International Journal Life Cycle Assessment* 15, 896–906.

⁶⁶ Duval D, Maclean HL. 2007. The role of product information in automotive plastics recycling: a financial and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* 15, 1158–1168.

⁶⁷ Stockholm Convention. 2007. Guidelines On Best Available Techniques And Provisional Guidance On Best Environmental Practices Relevant To Article 5 And Annex C Of The Stockholm Convention On POPs.

⁶⁸ A melhora da saúde ocupacional e a performance do setor informal de gerenciamento de resíduos é de importância crucial para o gerenciamento de resíduos mais sustentável em países em desenvolvimento.

⁶⁹ Brunner PH, Fellner J. 2007. Setting priorities for waste management strategies in developing countries. *Waste Management Research* 25, 234-240.

⁷⁰ World Bank. 2011. *World Development Indicators*, Green Press Initiative, Washington D.C.

alvo principalmente os países em desenvolvimento, incluindo países com economia em transição. Esses países frequentemente utilizam aterros sanitários – as vezes com queima de resíduos ao ar livre – trazendo impactos negativos severos para a saúde humana e para o meio ambiente. Esse Anexo e o Capítulo 8 são também relevantes para os países industriais onde o descarte de resíduos POPs em aterros continua sendo uma prática comum a curto prazo – já que todos os esforços devem ser feitos para garantir a transição para uma abordagem mais sustentável.

Tipos de resíduos contendo POP-PBDEs que são aterrados

Resíduos contendo POPs podem ser categorizados em: A) resíduos consistindo majoritariamente ou exclusivamente de POPs, B) resíduos misturados contendo POPs como aditivos, C) e resíduos contaminados com vestígios de POPs. BAT/BEP e boas práticas de aterramento devem garantir que a informação que permita os operadores identificarem resíduos tipo A esteja disponível em cada carregamento. Caso resíduos tipo B sejam derivados de um único processo como frações trituradas de carros, a presença de POP-PBDEs pode ser avaliada de acordo com o *POP-PBDEs Inventory Guidance* (capítulos 4, 5, e 6) da Convenção de Estocolmo. Na verdade, de acordo com esse documento, resíduos de frações trituradas de carros sempre contém alguma quantidade de POP-PBDEs. No entanto, é muitas vezes difícil para os operadores de aterros identificarem resíduos tipo C, ou resíduos tipo B e C quando misturados com substâncias perigosas adicionais como outros POPs e metais pesados. Portanto, decisões sobre o gerenciamento e aterramento de resíduos contendo POP-PBDEs não podem ser feitas com base apenas no conteúdo de POP-PBDE.

As quatro principais áreas de aplicação para POP-PBDEs, e, portanto, os fluxos de resíduos mais relevantes são (também ver capítulo 4, 5, e 6 do presente documento):

- equipamentos elétricos e eletrônicos (computadores, telefones, cabos, etc.),
- o setor de transporte (plásticos, têxteis e revestimentos etc. em veículos no fim da vida útil),
- mobília, colchões e outros (incluindo carpetes, têxteis e semelhantes),
- o setor da construção (isolamento, laminados, e outros materiais de polímero)

Existem duas maneiras de se determinar concentrações de fluxos de massa nos resíduos contendo POP-PBDE: por análise direta, conforme descrito nas Orientações de Inventário para POP-PBDEs da Convenção de Estocolmo (ver e.g. Sindiku et al. 2014⁷¹), ou pela abordagem de análise de fluxos de massa, conforme aplicado e.g. por Morf et al. (2008)⁷² ou Babayemi et al. (2014)⁷³. Exemplos numéricos de acumulações e resíduos comuns são apresentados nos capítulos 4 e 5 das Orientações de Inventário para POP-PBDEs e HBB da Convenção de Estocolmo. As concentrações correspondentes de POP-PBDE em artigos individuais tratados é entre 1 a 15% e o conteúdo médio de POP-PBDEs em frações de resíduos como invólucros CRT pode ser acima de 0.1% (Sindiku et al., 2014~~Erro! Indicador não definido.~~; Wäger et al., 2010~~Erro! Indicador não definido.~~).

Em geral, as características físicas dos resíduos contendo POP-PBDE são as mesmas de outros resíduos aterrados: caso não sejam previamente tratados, os tamanhos de partículas podem variar entre 10^{-6} a 2 m, e as densidades variam entre 0.02 e 2 g/cm³. Portanto, a preparação de amostras e a análise de resíduos contendo POP-PBDE é uma tarefa difícil e pode ser proibitivamente dispendiosa para

⁷¹ Sindiku O, Babayemi J, Osibanjo O, Schlummer M, Schlupe M, Watson A, Weber R (2014) Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in E-waste polymers in Nigeria. *Env Sci Pollut Res*. DOI: 10.1007/s11356-014-3266-0

⁷² Morf LS, Buser AM, Taverna R, Bader H-P, Scheidegger R. 2008. Dynamic Substance Flow Analysis as a Valuable Risk Evaluation Tool – A Case Study for Brominated Flame Retardants as an Example of Potential Endocrine Disrupters; *Chimia* 62, 424–431.

⁷³ Babayemi J, Sindiku O, Osibanjo O, Weber R. 2014. Substance flow analysis of polybrominated diphenyl ethers in plastic from EEE/WEEE in Nigeria in the frame of Stockholm Convention as a basis for policy advice. *Env Sci Pollut Res*. DOI: 10.1007/s11356-014-3228-6

operadores individuais de aterros. Ainda não existem procedimentos padronizados para amostrar e analisar esses resíduos para POP-PBDE em um desvio exato e padrão. Auxílio para amostragem e caracterização de resíduos é oferecido em CEN/TR 15310-1 Standard⁷⁴.

Categorias de aterros para o recebimento de resíduos contendo POP-PBDE

As categorias de aterros listadas no lado esquerdo da tabela A-1 são comuns em países com gerenciamento avançado de aterros (ver por exemplo a Austrian Landfill Ordinance, (Deponieverordnung, 2008)⁷⁵. Enquanto algumas nações avançadas se recusam de operar aterros perigosos, aterros de resíduos perigosos ainda são designados em outros países, alguns deles utilizando repositórios subterrâneos, como minas de sal ou formações geológicas equivalentes isoladas do ciclo hidrológico por períodos longos. Como a capacidade desse armazenamento subterrâneo é limitada e dispendiosa apenas resíduos tóxicos e com concentrações comparativamente altas são armazenados. Regulamentações específicas da instalação são aplicadas com base na localização e em outras especificações, mas esse tipo de armazenamento subterrâneo de resíduos contaminados com POP-PBDEs é um tópico específico que não é coberto por esse anexo.

As categorias de aterros listadas na Tabela A-1 não são aplicadas normalmente em economias emergentes, onde é mais comum encontrarmos aterros que não cumpram com especificações de planejamento dos aterros sanitários ou com aterros estruturados para receberem materiais mais desafiadores, como resíduos perigosos e resíduos hospitalares. Em países com um PIB baixo o principal papel do gerenciamento de resíduos é a coleta econômica de resíduos já que isso é vital para a higiene e saúde pública. Isso geralmente consome 80 a 90% do orçamento do gerenciamento de resíduos. Portanto, a fração restante não permite atualmente nenhuma forma de planejamento sofisticado como sistemas de coleta de gases e lixiviados tampouco cobre a segurança da instalação e o controle da entrada de resíduos.

Entrega de resíduos para aterros

Os resíduos devem ser caracterizados e controlados antes do aterramento. A caracterização inclui o histórico do resíduo (processo de geração do resíduo), tipo, propriedades e composição do resíduo. A composição do resíduo é determinada de acordo com as regulamentações dos aterros existentes (cf. EU landfill directive (EC 1999))⁷⁶ através da amostragem, pré-tratamento da amostra e análise. A mistura ou diluição dos resíduos para cumprimento com os limites de concentração críticos é proibida e deve ser evitada. Regulamentações modernas restringem substâncias inorgânicas individuais e alguns parâmetros de soma orgânica nas entradas de resíduos, porém não se focam atualmente nas substâncias orgânicas individuais. Em economias emergentes o controle do nível da substância em sua entrada é – por razões econômicas – extremamente difícil tanto para os parâmetros orgânicos quanto inorgânicos

⁷⁴ CEN/TR 15310-1 (2006) Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 1: Guidance on selecting a basic statistical approach to sampling, as applied under a variety of scenarios. 29 December 2006..

⁷⁵ Deponieverordnung (2008) Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung 2008) Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 30. Januar 2008. <http://www.lebensministerium.at/umwelt/abfall-ressourcen/abfall-altlastenrecht/awg-verordnungen/deponievo.html>

⁷⁶ European Commission. 1999. Council Directive 1999/31/EC of 26. April 1999 on the landfill of waste. Amended 21.11.2008.

Tabela A-1:Tipos de aterros, e restrições correspondentes para o descarte de resíduos contendo POP-PBDEs. A tabela serve como um exemplo baseado em classificações existentes na Europa (European Commission 1999)⁷⁷, e pode variar de acordo com o país

	A. Aterro para resíduos inertes	B. Aterro para resíduos não-perigosos		C. Aterros para resíduos perigosos (e.g. depósito subterrâneo)
		B1. Para resíduos inorgânicos (TOC<50 g/kg)	B2. Para resíduos orgânicos (TOC> 50 g/kg)	
Conteúdo geral de resíduos (exemplos)	Solo, detritos limpos, pedras, azulejos, cerâmicas, balastro, etc; nenhuma substância orgânica feita pelo homem	Resíduos misturados de construção e demolição (e.g. concreto, tijolos, asfalto) Resíduos inorgânicos do tratamento de resíduos (e.g. cinzas residuais de incineração MSW)	MSW não tratado e pré-tratado, fração orgânica de resíduos de construção, frações residuais de reciclagem.	Resíduos perigosos Critério: TOC < 60g/kg
Conteúdo relacionado a resíduos POP-PBDE	Nenhum	Resíduos de POP-PBDEs em materiais de polímeros mal separados, e.g. caso resíduos de construção não sejam separados o suficiente Materiais orgânicos em resíduos de combustão incompleta de resíduos (apenas caso TOC < 50 g/kg;	Pode conter alguns resíduos domésticos perigosos, WEEE, resíduos de ELV, mobília e artigos domésticos, e resíduos contendo POP-PBDE do setor da construção (isolamento, laminados, e outros materiais plásticos)	Resíduos concentrados de POP-PBDEs da produção ou fabricação

⁷⁷ European Commission. 1999. Council Directive 1999/31/EC of 26. April 1999 on the landfill of waste. Amended 21.11.2008.

		ou resíduos de priólise sejam mais altos)		
Barreiras adequadas para a retenção de POP-PBDEs	Não	Apenas para períodos limitados	Apenas para períodos limitados O mesmo se aplica para aglutinantes como minerais da argila em caso de cinzas estabilizadas	Possivelmente, caso os POP-PBDEs estejam armazenados de forma segura e recuperável em formação seca e geologicamente estável
Coleta de lixiviados	Não	Sim	Sim	Depende (não é necessária em armazenamento geológico)
Coleta e tratamento de gases	Não	Sim	Sim	Não (Não é necessária)
Regulamentações com relação a POP-PBDEs em resíduos e em eluatos derivados de resíduos. (POP-PBDEs são substâncias lista 1 na Diretiva-Quadro e deve ser evitado que atinjam águas subterrâneas)	Diretiva EU de aterros ⁷⁸ : não há limite de conteúdo total ou eluatos. Regulamento austríaco sobre aterros (2008): Não, mas os limites para eluatos são: EOX < 0,3 mg/kg (as Cl)	Diretiva EU de aterros: não há limite de conteúdo total ou eluatos. Regulamento austríaco sobre aterros: Aterros para resíduos CandD Não, mas os limites para eluatos são: EOX < 3 mg/kg(as Cl) Aterros para resíduos de incineração:	Diretiva EU de aterros: não há limite de conteúdo total ou eluatos. Regulamento austríaco sobre aterros: Não, mas os limites para resíduos são: POX ¹⁾ (as Cl) < 1000 mg/kg (dm) para eluatos: EOX < 30 mg/kg (as Cl)	Diretiva EU de aterros: não há limite de conteúdo total ou eluatos.

⁷⁸ European Commission. 1999. Council Directive 1999/31/EC of 26. April 1999 on the landfill of waste. Amended 21.11.2008.

		Não, mas os limites para eluatos são: EOX < 30 mg/kg (as Cl)		
Regulamentação relacionada a resíduos que podem potencialmente conter POP-PBDEs	Diretiva EU de aterros: TOC < 30 g/kg Regulamento austríaco sobre aterros: Plásticos < 0.5% Por peso (dm)	Diretiva EU de aterros: Não há limite Regulamento austríaco sobre aterros: TOC < 50 g/kg (for CandD) Aterros de resíduos < 30 g/kg)	Diretiva EU de aterros: Não há limite Regulamento austríaco sobre aterros: Valores caloríficos mais baixos < 6.600 kJ/kg	Diretiva EU de aterros: TOC < 60 g/kg

¹⁾ compostos orgânicos de halogênios purgáveis

Investigações buscando POP-PBDES nos resíduos não são exigidas pela regulamentação moderna de aterros. Isso pode ser justificado devido a o fato de que resíduos a serem aterrados são compostos de várias substâncias, muitas pertencendo a família dos POPs e outros compostos perigosos. Portanto, o custo da análise para estabelecimento das concentrações de todas essas substâncias seria alto. É mais eficiente regular os parâmetros soma (Tab A-1), e utilizar os resultados da análise desses parâmetros soma para tomar decisões. Caso as especificações do aterro não sejam cumpridas, resíduos podem ser ou pré-tratados ou descartados em outra categoria de aterro.

Em países em desenvolvimento, a caracterização e o controle de resíduos recebidos deve ser normalmente baseada em experiência local e boas práticas de governança. Resíduos entrantes devem ser inspecionados visualmente e encaixados nas categorias que contêm POP-PBDES, como resíduos triturados e Veículos-no-fim-da-vida-útil (ELV), plásticos e placas do desmontamento de resíduos eletrônicos, materiais de isolamento para construções, ou resíduos da remoção do isolamento de cabos. Resíduos que contêm POP-PBDES, como resíduos de reciclagem ELV, devem ser misturados com outros resíduos não combustíveis e não reativos, reduzindo assim o risco de produção de grandes quantidades de compostos halogenados tóxicos e voláteis em caso de incêndios em aterros (ver abaixo).

Operação e manutenção de aterros contendo POP-PBDES

Aterros sanitários são as construções feitas pelo homem que duram mais tempo e espera-se que os materiais lá enterrados “fiquem lá para sempre”. Considerando os processos geológicos da erosão e do clima, “para sempre” significa por centenas de anos; após esse período, a maioria dos aterros serão removidos por processos geogênicos.

Como POP-PBDES tem degradação muito lenta, o tempo de retenção dessas substâncias será longo também. Danon-Schaffer recentemente simulou a desbromação de DecaBDE para PBDE mais baixo (incluindo POP-PBDES) em aterros (Danon-Schaffer and Mahecha-Botero 2010)⁷⁹. Dependendo das taxas de degradação selecionadas, desbromação significativa ocorre dentro de 70 a cem anos, portanto aumentando os níveis de POP-PBDES ao longo do tempo. Portanto, os aterros representam importantes fontes a longo prazo de POP-PBDES.

Com o tempo, a contenção dos aterros sanitários irá degradar e permitir que as substâncias aterradas escapem. A USEPA expressou a preocupação de que “grandes quantidades de PCBs contidas em áreas de descarte representam uma ameaça severa ao futuro” (USEPA 1979⁸⁰) e os riscos apresentados pelos POP-PBDES são similares. A vida útil dos sistemas de contenção por aterramento é limitada em escalas de tempo que vão de décadas a séculos – a experiência atual ainda não permite conclusões mais precisas (Buss et al. 1995⁸¹, Allen 2001⁸², Simon and Mueller 2004⁸³) – deve ser esperado que POP-PBDES e outras substâncias contidas em aterros sejam emitidas durante longos períodos de tempo (séculos) (Weber et al. 2011)⁸⁴. Portanto, o comportamento dos constituintes de aterros bem como do conteúdo correspondente deve ser conhecido para previsão de níveis de emissão ao meio ambiente durante toda a vida-útil do aterro. Existem vários estudos disponíveis avaliando as primeiras décadas de aterros a céu aberto bem como de aterros sanitários, porém ainda são raros estudos investigando ou simulando o ciclo de vida completo dos PBDES e outros químicos tóxicos persistentes em aterros durante grandes períodos.

Os aterros em economias emergentes podem conter a maior variedade de compostos já que não é possível controlar (completamente) a coleta de resíduos e sua entrega aos aterros. Em economias afluentes, essa situação foi mitigada pelo pré-tratamento de resíduos e pela regulamentação rígida de entrada. No entanto, mesmo sob essas medidas

⁷⁹Danon-Schaffer M.N, Mahecha-Botero A. 2010. Influence of chemical degradation kinetic parameters on the total debromination of PBDE in a landfill system. 30th International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 12-17 September 2010. San Antonio, USA.

⁸⁰USEPA (1979). Polychlorinated Biphenyls 1929-1979 Final Report, US Environmental Protection Agency: 94

⁸¹ Buss SE, Butler AP, Sollars CJ, Perry R, Johnston PM. 1995. Mechanisms of Leakage through Synthetic Landfill Liner Materials. *Water and Environment Journal* 9, 353-359.

⁸² Allen A. 2001. Containment landfills: the myth of sustainability. *Engineering Geology* 60, 3-19.

⁸³ Simon F-G, Mueller W. 2004. Standard and alternative landfill capping design in Germany. *Environmental Science & Policy* 7, 277-290.

⁸⁴Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.

firmes de controle, ainda é possível que alguns resíduos não apropriados sejam descartados em classes particulares de aterros. Portanto é essencial que os aterros sejam construídos com revestimentos e **sistemas de fechamento** para controlar o ingresso de água e o escape de lixiviados. Os custos de contenção dependem do conteúdo (e, portanto, da classe) do aterro. Com o aumento da reatividade e lixiviabilidade das categorias de resíduos dos aterros de tipo A a C, os revestimentos devem cumprir com exigências mais rígidas. Sob as condições das economias emergentes, com o prevailecimento de aterros de resíduos misturados, os revestimentos devem cumprir com as mesmas condições de aterros tipo B. No entanto, isso envolve custos que muitas vezes não são custeáveis pelas economias emergentes.

Para entender e controlar o comportamento dos aterros e as emissões relacionadas, reações que acontecem em aterros devem ser compreendidas. Um aterro é basicamente um reator anaeróbico bioquímico movido pelos nutrientes carbono e nitrogênio e controlado pelo fluxo de água. Em termos simplificados, os produtos finais desse tipo de reator são metano, dióxido de carbono e água. Devido aos vários constituintes orgânicos e inorgânicos, alguns deles refratários, os produtos do aterramento podem conter uma grande quantidade de compostos líquidos e gasosos tanto inofensivos quanto perigosos. Portanto, é de extrema importância a coleta dos lixiviados e gases para atingir as metas de gerenciamento de resíduos.

Emissões de PBDE em aterros

Em geral, substâncias orgânicas que deixam rastros como PBDEs são pouco importantes para o funcionamento do reator do aterro. Isso pode ser diferente no caso específico do aterramento de resíduos de produção ou certos tipos de resíduos industriais (Takeda 2007)⁸⁵. No entanto, o reator do aterro é importante para a emissão de substâncias residuais. Em adição às propriedades intrínsecas dessas substâncias (K_{ow} , coeficiente de Henry, pressão de vapor, solubilidade, persistência), os parâmetros do aterro como temperatura, pressão, força iônica, condições de pH e redox determinam o destino dos constituintes individuais dos resíduos.

Ao avaliar informações sobre emissões de POP-PBDEs de aterros, é importante distinguir entre aterros modernos e outras práticas de descarte que incluem o aterramento de grandes quantidades de resíduos contendo PBDE sem revestimento adequado, aterros ao ar livre, ou aterramento ilegal. A primeira prática resulta em fluxos baixos de POP-PBDEs no meio ambiente (ao menos a curto prazo) enquanto as outras podem resultar em poluição ambiental severa. Vários autores reconhecem que compostos semi-voláteis como POP-PBDEs e PCB estão lixiviando juntamente com metais pesados e outras substâncias de aterros não adequados para o solo e a hidrosfera (Osako et al. 2004⁸⁶, Odusanya et al. 2009⁸⁷, Danon-Schaffer 2010⁸⁸, Danon-Schaffer and Mahecha-Botero 2010⁸⁹, Weber et al. 2011). Concentrações de lixiviados de PBDEs entre 30 a 250 ng/L foram encontrados em um estudo de cinco aterros diferentes na América do Norte por Oliaei (Oliaei et al. 2002)⁹⁰. POP-PBDEs também foram detectados em solos adjacentes a aterros em várias regiões do Canadá (Danon-Schaffer 2010), indicando emissões atmosféricas de POP-PBDE de aterros e depósito subsequente. Valores maiores foram registrados em lixiviados de resíduos triturados de ELV aterrados

⁸⁵Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. *Organohalogen compounds* 69, 873-876. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>

⁸⁶Osako M, Kim Y-J, Sakai S-I. 2004. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* 57, 1571-1579.

⁸⁷Odusanya DO, Okonkwo JO, Botha B. 2009. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in leachates from selected landfill sites in South Africa. *Waste Management* 29, 96-102.

⁸⁸ Danon-Schaffer MN. 2010. Polybrominated Diphenyl Ethers in Landfills from Electronic Waste February 2010. PhD thesis. Faculty of Graduate Studies. University of British Columbia. Vancouver, Canada.

⁸⁹Danon-Schaffer M.N, Mahecha-Botero A. 2010. Influence of chemical degradation kinetic parameters on the total debromination of PBDE in a landfill system. 30th International Symposium on Halogenated Organic Pollutants, 12-17 September 2010. San Antonio, USA

⁹⁰ Oliaei F, King P, Phillips L. 2002. Occurrence and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in Minnesota environment. *Organohalogen Compounds* 58, 185-188.

ilegalmente e resíduos eletrônicos que são fontes conhecidas de emissões de POPs, exigindo ações dispendiosas de remediação (Takeda et al. 2007)⁹¹.

Caso aterros modernos com revestimentos, coleta e tratamento de lixiviados e gases, e gerenciamento cuidadoso da instalação, a poluição por POP-PBDEs pode ser mantida em níveis baixos e ambientalmente toleráveis. Esse é particularmente o caso quando os polímeros contendo PBDE não são degradados e não emitem a substância. Uma avaliação das opções de gerenciamento de c-OctaBDE encomendada pela Comissão Europeia concluiu que não se espera que c-OctaBDE seja lixiviado de forma significativa a partir de polímeros (BiPRO 2007⁹²). Os autores consideram que emissões após o descarte adequado são desprezíveis, uma conclusão que parece aplicável a toda a região UNECE (BiPRO 2007). Uma conclusão similar foi atingida em um relatório preparado para o Departamento do Meio Ambiente da Nova Zelândia para o processo POPRC (Keet et al. 2010⁹³). Através de referências a três aterros investigados, os autores afirmam que o descarte de resíduos plásticos contendo PBDEs em aterros controlados é uma atividade bem desenvolvida e segura resultando em níveis muito baixos de POP-PBDEs nos lixiviados. Se comparada com as quantidades de PBDEs armazenadas, a quantidade desses produtos emitida pelo aterro foi considerada ínfima. No entanto, os autores recomendando que suas descobertas sejam validadas com maior abrangência, e, ao fazê-lo, é importante considerar escalas de tempo maiores pelas quais as ameaças permanecem, utilizando uma abordagem de simulação.

Com base nessas descobertas, o principal problema ambiental – além de incêndios em aterros (ver abaixo) – consiste no aterramento não adequado resultando em contaminação da hidrosfera, como é observado principalmente em países de economia emergente, incluindo os países com economia em transição. Isso pode resultar na exposição de humanos nas proximidades dos aterros, como foi relatado no caso de leite materno de mulheres vivendo em proximidade a um aterro na Índia (Someya et al. 2010)⁹⁴ e para jovens catadores de lixo que vivem e trabalham em um aterro no Nicarágua (Athanasiadou et al. 2008)⁹⁵.

Para países industrializados com aterramento BAT moderno, é necessário estabelecer se a desbromação/transformação de PBDEs é mais rápida que a degradação dos sistemas de contenção – considerando a desbromação da reserva maior de DecaBDE em POP-PBDEs dentro das instalações do aterro.

Para considerações a longo prazo, as mudanças climáticas e eventos climáticos extremos devem ser considerados (Laner et al. 2009⁹⁶; Weber et al. 2011⁹⁷). No entanto, essas causas são impactos genéricos, importantes não somente para POP-PBDEs. Portanto, a prática dos aterros deve considerar esses impactos, que provavelmente devam incluir a degradação mais rápida dos revestimentos, produção aumentada de lixiviado, mobilização de frações maiores de resíduos, e taxas aumentadas de volatilização. A situação é especialmente preocupante para áreas litorâneas, onde

⁹¹Takeda N 2007. Restoration project of Teshima Island stained by illegal dumping. Organohalogen compounds 69, 873-876. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2007/07-402.pdf>

⁹² BiPRO. 2007. Management Option Dossier for commercial octabromodiphenyl ether (c-OctaBDE) 12 June 2007. Updated version on the basis of the outcome of the Sixth Meeting of the Task Force on POPs, 4-6 June 2007, Vienna, Austria. Service Contract ENV.D.1/SER/2006/0123r DG Environment, European Commission.

⁹³ Keet B, Giera N, Gillett R, Verschueren K. 2010. Investigation of brominated flame retardants present in articles being used, recycled and disposed of in New Zealand, A technical report prepared for the Ministry for the Environment.

⁹⁴ Someya M, Ohtake M, Kunisue T, Subramanian A, Takahashi S, Chakraborty P, Ramesh R, Tanabe S. 2010. Persistent organic pollutants in breast milk of mothers residing around an open dumping site in Kolkata, India: Specific dioxin-like PCB levels and fish as a potential source. *Environmental International* 36, 27–35.

⁹⁵ Athanasiadou M, Cuadra SN, Marsh G, Bergman A, Jakobsson K. (2008). Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and bioaccumulative hydroxylated PBDE metabolites in young humans from Managua, Nicaragua. *Environ Health Perspect* 116, 400-408.

⁹⁶ Laner D, Fellner H and Brunner PH. 2009. Flooding of municipal solid waste landfills — An environmental hazard? *Science of the Total Environment* 407, 3674–3680.

⁹⁷ Weber R, Watson A, Forter M, Oliaei F. 2011. Persistent Organic Pollutants and Landfills - A Review of Past Experiences and Future Challenges. *Waste Management and Research* 29, 107-121.

enchentes e a interação com água do mar representam ameaças ambientais e à saúde humana devido a bioacumulação (Bebb and Kersey 2003)⁹⁸.

Emissão de POP-PBDEs a partir de incêndios em aterros

Incêndios em aterros são inevitáveis e ocorrem com frequência – especialmente em economias emergentes. Na verdade, os aterros são por vezes incendiados deliberadamente para economizar espaço nos aterros, recuperar metais, ou melhorar condições de higiene (roedores, aves). Até mesmo em países industrializados com práticas de aterramento modernas, pode acontecer ocasionalmente de um aterro pegar fogo por razões desconhecidas. Uma pesquisa na Finlândia relatou 0.6 incêndios por aterro anualmente, com 25% dos incêndios com profundidade maior que 2 m (Ettala et al. 1996)⁹⁹ onde as condições térmicas são favoráveis para a produção de dioxinas e furanos bromados (PBDD/PBDF).

Incêndios em aterros são sempre de difícil extinção e emitem quantidades consideráveis de substâncias voláteis e pirogênicas perigosas no ar. Eles são uma fonte relevante de PCDD/PCDF particularmente para países em desenvolvimento, incluindo países em transição (UNEP 2013b)¹⁰⁰. A melhor prática para reduzir o risco de incêndios em aterros é o controle rígido da entrada de resíduos queimáveis ou altamente inflamáveis juntamente com a compactação imediata dos resíduos depositados e seguida pela cobertura diária utilizando materiais inertes como resíduos inorgânicos de construção.

A principal preocupação com relação aos incêndios em aterros e POP-PBDEs é sobre a formação e emissão potencial de PBDDs e PBDFs (UNEP 2010b)¹⁰¹. PBDE e PBDD/DF foram medidos em incêndios intencionais de aterros ao ar livre no México como parte de um estudo científico sobre fatores de emissão em instalações de aterramento ao ar livre (Gullett et al. 2009)¹⁰² que demonstrou que o PBDE é provavelmente originado de retardadores de chamas bromados comerciais e não é formado por processos térmicos. As emissões de PBDD/PBDF foram similares em magnitude aos seus homólogos clorados (PCDD/PCDF). A combustão lenta rende emissões maiores do que a combustão rápida. Para um melhor entendimento sobre formação de PBDD/PBDF, o processo de desbromação térmica precisa ser investigado em concentrações de oxigênio e temperaturas variantes, em particular a conversão térmica de DecaBDE em POP-PBDEs mais baixos o que pode contribuir de forma significativa para a formação de POP-PBDEs e PBDD/PBDF em processos térmicos (UNEP 2010b) **Erro! Indicador não definido..**

Medidas BAT para prevenir emissões de POP-PBDEs a curto e longo prazo em aterros

Prática do aterramento

Para prevenir o descarte ilegal de resíduos, os aterros devem ser seguros e cercados por uma cerca eficiente com um portão de entrada que pode ser trancado juntamente com áreas de recebimento adequadas e devidamente controladas para resíduos com uma ponte-báscula. Um escritório também é necessário onde são mantidos registros do tipo e massa/volume dos resíduos juntamente com a área em que foi aterrado. Uma área para armazenamento intermediário de resíduos entrantes problemáticos deve estar disponível permitindo a retenção e, caso necessário, a rejeição de resíduos que não cumpram com as regulamentações. Caso um aterro consista em diferentes classes de A a C (Tabela A-1), vias separadas devem conectar a área de entrada com cada classe de aterro. Devem ser tomados cuidados para prevenir rodas e pneus de veículos de carregar materiais residuais para fora do aterro.

⁹⁸ Bebb J, Kersey J. 2003. Potential Impacts of Climate Change on Waste Management R and D Technical report X1-042. Bristol, UK: Environment Agency.

⁹⁹ Ettala M, Rahkonen P, Rossi E, Mangs J, Keski-Rahkonen O. 1996. Landfill fires in Finland. Waste Management and Research 14, 377-384.

¹⁰⁰ UNEP (2013b) Toolkit for Identification and Quantification of Releases of Dioxins, Furans and Other Unintentional POPs under Article 5 of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. <http://toolkit.pops.int/>.

¹⁰¹ UNEP. 2010. Supporting Document for the Technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6) Geneva 11-15. October 2010.

¹⁰² Gullett BK, Wyrzykowska B, Grandesso E, Touati A, Tabor DG, Ochoa GS. 2009. PCDD/F, PBDD/F, and PBDE Emissions from Open Burning of a Residential Waste Dump. Environmental Science Technology 44, 394-399.

De acordo com BAT, os resíduos são descartados em camadas compactadas, com coberturas diárias com material inerte (e.g. resíduos de construção; adubos não são adequados para coberturas diárias e devem ser evitados). Tais medidas também reduzem o risco de incêndios. Devem ser tomados cuidados para que os incêndios possam ser rapidamente isolados para que não se espalhem pelo aterro e não danifiquem construções ou sistemas de coleta e tratamento de gases e lixiviado. O treinamento da equipe do aterro para precaução de incêndios e segurança é essencial. Além disso, as temperaturas e concentrações de gás na superfície do aterro devem ser observadas. Os riscos devido à falta de estabilidade geotécnica podem ser minimizados pela seleção cuidadosa de resíduos adequados para a classe do aterro e o design de inclinação, e pela compactação intensa e regular de resíduos aterrados combinados com coberturas diárias.

Antes que um aterro possa ser fechado, ele deve ser coberto por um sistema limitador com os objetivos seguintes: i) minimização de entrada de água no conteúdo do aterro e produção de lixiviado; ii) prevenção de escoamento descontrolado de gases do aterro; iii) proteção contra erosão; iv) garantia de re-cultivação. Para atingir o primeiro objetivo a instalação deve contar com inclinações/quedas adequadas junto com um revestimento de topo incluindo um sistema de coleta de água ou uma camada de superfície para gerenciamento de água (balanceamento de precipitação e evapotranspiração).

Coleta e tratamento de lixiviado:

A coleta e o tratamento de lixiviados é um grande fator de custo nos aterramentos, em particular caso os grandes períodos de cuidados a posteriori com necessidade de purificação de lixiviados e monitoramento forem considerados. Portanto, a principal prioridade no gerenciamento de águas de aterros é a garantia de que as águas de superfície e subterrâneas sejam isoladas do aterro para que a geração de lixiviado seja a mínima possível. Tipo, construção e tempo de instalação dos revestimentos de topo e de fundo dependem da classificação do aterro, resíduos depositados, clima, inclinação do aterro, topografia e assentamento do aterro.

As classes de resíduos resumidas na Tabela A-1 oferecem diferentes desafios tendo em vista o gerenciamento de água: enquanto a concentração de poluentes em lixiviados da classe A é baixa, lixiviados da classe B1 são poucos e da classe B2 são, particularmente na fase inicial, muito concentrados em substâncias orgânicas e nitrogênio. Portanto a classe B2 requer tratamento sofisticado por longos períodos (décadas a séculos), a classe B1 precisa de menos esforços, mas ainda necessita ser controlada e monitorada. Devido ao caráter perigoso dos resíduos na classe C, eles não devem entrar em contato com água, e, portanto, relativamente pouco lixiviado será produzido.

Resíduos aterrados na classe B2 contém água e são biodegradáveis, portanto a classe B2 serve como um biorreator. A variável chave para os processos nesse biorreator é a água. Portanto, o controle da água é crucial. Antes do aterramento, um conceito deve ser elaborado com objetivos estratégicos claros: O biorreator deve ser melhorado para acelerar as reações bioquímicas e focar as emissões nas primeiras décadas do aterro, ou uma estratégia de contenção (“dry tomb”) é preferível, onde o reator não é gerenciado tendo em vista a estabilização biológica e enfrenta riscos futuros de emissões a longo prazo caso água entre em contato com a massa dos resíduos.

Uma balança de água é importante para o gerenciamento quantitativo de água, e é uma pré-condição para otimização do tratamento de lixiviado. Tanto a precipitação quanto a evapotranspiração devem ser avaliadas, e a quantidade de lixiviado é registrada como fração da precipitação líquida mensalmente e anualmente.

O sistema de revestimento de fundo de um aterro é um sistema feito pelo homem que previne o transporte de poluentes para a camada de subsuperfície e para as águas subterrâneas. Ela consiste em um revestimento de base e um sistema de coleta de lixiviado. Para aterros da classe A, o revestimento de base consiste em uma camada dupla de material geogênico mineral com um total de 50 cm de espessura. Para aterros da classe B, o revestimento consiste em i) 3 camadas de minerais geogênicos que, conjuntamente, tenham 75 cm de espessura e ii) uma folha de polietileno de alta densidade de espessura 2,5 mm. Alternativas a esses revestimentos são possíveis. Para coletar lixiviados de forma eficiente, a superfície do revestimento de base deve ter um gradiente longitudinal de 2%, e um gradiente lateral de 3%.

A coleta de lixiviados garante a remoção de águas residuais do aterro. Devido às características físico-químicas dos POP-PBDEs, sua fração em lixiviados é geralmente pequena se comparada com o conteúdo total de POP-PBDEs em resíduos aterrados, como foi pontuado acima. As concentrações de lixiviados são ainda mais baixas quando procedimentos padrão para o tratamento de águas residuais são aplicados.

Coleta e tratamento de gases dos aterros:

Devido a degradação anaeróbica de resíduos orgânicos, os aterros B2 produzem entre 100 e 300 m³ de gases por tonelada de resíduos durante um período de 20 anos. Esse gás é majoritariamente metano (40-60% do volume), dióxido de carbono (40-60%)(Mackie 2009)¹⁰³ e outros compostos voláteis em quantidades variáveis. Outros tipos de aterros também podem emitir gases, em quantidades bem menores. Portanto, aterros B2 exigem sistemas de coleta de gases. O objetivo principal da coleta de gás é evitar as mudanças climáticas através da prevenção de emissões de CH₄ e CO₂. A BAT é a coleta e utilização desses gases para energia. Caso a recuperação de energia não for viável, é necessário inflamar o gás de forma controlada a temperaturas elevadas. Em geral, a fração de PBDE transferida para gases do aterro e para a atmosfera é pequena, e será insignificante caso o gás seja coletado e tratado de forma adequada.

BAT/BEP para cuidados a posteriori em aterros

Como os aterros são a construção humana de maior duração cuidados a posteriori são uma questão principal. Estimativas esperam que – de acordo com o tipo de resíduos aterrados e o tipo de pré-tratamento – a necessidade de manutenção pode durar de um a vários séculos (Belevi and Baccini 1989¹⁰⁴, Laner et al. 2011¹⁰⁵). Ainda existem aterros romanos produzindo lixiviados poluentes – ainda que bem diferentes daqueles de aterros modernos (Freeze and Cherry 1979)¹⁰⁶. O objetivo da manutenção é garantir proteção ambiental pela vida útil de um aterro. Isso não significa que a poeira do aterro deva ser monitorada por toda vida útil. Porém requer que o destino do aterro seja investigado, simulado ou observado até que exista certeza suficiente de que as emissões irão ficar abaixo dos limites ambientais durante o restante da vida do aterro. POP-PBDEs podem ter um tempo de redenção de vários séculos antes de serem degradados em compostos mais simples. Existem outras substâncias ainda mais persistentes em aterros. Isso significa que os POP-PBDEs não precisam ser observados de forma específica em uma estratégia de manutenção. É o suficiente controlar os parâmetros soma como o que é apresentado na Tabela A-1.

Meios para manutenção a posteriori

A manutenção a posteriori BAT começa durante a fase operacional do aterro: Emissões como lixiviados e gases, e a composição das águas subterrâneas são monitorados para que seu desenvolvimento seja seguido ao longo do tempo. Essa manutenção continua com uma estimativa de emissões futuras e uma avaliação do impacto esperado no meio ambiente. Já que as condições futuras nos aterros e ao seu redor são previsíveis apenas com bastante incerteza, é necessário combinar um modelo para a previsão de emissões a condições constantes com um segundo modelo considerando diversos cenários (Laner et al. 2010)¹⁰⁷. Em qualquer caso, o monitoramento de e.g. volume e composição de gases e lixiviado, comportamento do assentamento, entre outros, é uma parte essencial do cuidado a posteriori de um aterro. Apesar de essa manutenção ser geralmente focada em ânions, metais, e parâmetros soma orgânicos, ela também pode incluir POP-PBDEs.

Mineiração de aterros e impacto do POP-PBDEs

Os objetivos da mineração de aterros são três:

- A Recuperação de terras
- B Recuperação de materiais
- C Proteção ambiental

¹⁰³ Mackie KR, Cooper CD. 2009. Landfill gas emission prediction using Voronoi diagrams and importance sampling. *Environmental Modelling & Software* 24, 1223–1232.

¹⁰⁴ Belevi H, Baccini P. 1989. Long-Term Behavior of Municipal Solid Waste Landfills. *Waste Management Research* 7, 43-56.

¹⁰⁵ Laner D, Fellner J, Brunner PH. 2011. Future landfill emissions and the effect of final cover installation - A case study. *Waste Management* 31, 1522-1531.

¹⁰⁶ Freeze RA, Cherry J A. 1979. *Groundwater*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall

¹⁰⁷ Laner D, Fellner H, Brunner PH. 2010. Environmental compatibility of closed landfills – assessing future pollution hazards. *Waste Management Research* 29, 89-98.

De um ponto de vista econômico, a “recuperação de terra” é geralmente atrativa e costuma ser a força motriz por trás da mineração de aterros. Esse é o caso especialmente em cidades e áreas urbanas que crescem com rapidez, onde antigos aterros passam a serem cercados por desenvolvimentos residenciais ou comerciais e os valores da terra aumentam. A recuperação de materiais valiosos em aterros ainda não foi provada como economicamente viável e é apenas raramente que os aterros se atentam para a proteção ambiental. Aumentar a busca de atingir os três objetivos pode ser uma solução atraente em várias circunstâncias.

Da perspectiva de POP-PBDEs e outros POPs apenas o objetivo da proteção ambiental é um fator motivador. Já para outros POPs, a escavação de aterros permite a separação física e o tratamento térmico de constituintes dos resíduos que carregam substâncias orgânicas e sua destruição. Devem ser tomados cuidados para prevenir que os POPs e outros químicos tóxicos lixiviem e volatizem durante a escavação. Dependendo dos resíduos aterrados, pode ser necessário a cobertura da instalação para prevenir a emissão de POPs e outras substâncias tóxicas (para um exemplo detalhado, ver SMDK 2011)¹⁰⁸.

Além de produtos da mineralização completa, a mineração dos aterros pode gerar outros produtos como frações de solo, metais e plásticos. Essas frações geralmente contêm níveis significativos de contaminação que podem impactar sua comercialidade. De qualquer modo, será difícil separar mecanicamente de forma efetiva os POPs de outras frações (solo e plásticos!), resultando na contaminação dos outros produtos da separação. Portanto, tendo em vista o gerenciamento de resíduos orientado por objetivos, a prática da mineração de aterros deve produzir uma fração que contém a maioria dos POPs incluindo POP-PBDEs e outros químicos orgânicos perigosos. Essa fração deve ser mineralizada em um incinerado BAT/BEP ou por outra tecnologia BAT/BEP de destruição.

Sumário, conclusões e perspectiva sobre o aterramento de resíduos contendo POP-PBDE considerando BAT/BEP

As emissões de POP-PBDE a partir de aterros são um problema específico, porém secundário, para os aterramentos em países em desenvolvimento se comparado com outros problemas como higiene e saneamento. Em países industriais com aterros modernos, as emissões de POP-PBDE deverão ser pequenas e de significância ambiental relativamente pequena. As exceções incluem incêndios em aterros, e possivelmente a lixiviação a longo prazo de POP-PBDEs e metabolitos quando a contenção dos aterros falha devido a danos ou deterioração do revestimento projetado. Em escala global, os aterros modernos ainda são uma minoria; portanto, a contaminação com POP-PBDEs e outros POPs foi observada nas proximidades dos aterros ao redor do mundo, tanto em países emergentes quanto industriais.

Caso a BAT seja aplicada, as emissões de POP-PBDE devem ser controladas. A BAT inclui o descarte de resíduos contendo POP-PBDE em tipos adequados de aterros, controle rígido de entrada, operação do aterramento com coberturas diárias, revestimentos de fundo e coberturas finais modernas, coleta e tratamento de lixiviado e gases, e manutenção a posteriori com o monitoramento de períodos longos de tempo (séculos). Quando considerando BAT, deve ser lembrado que as regulamentações dos aterros não costumam incluir substâncias orgânicas específicas como os POPs, mas sim padrões para um certo grupo de químicos – como halogenetos orgânicos extraíveis (EOX) e halogenetos orgânicos adsorvíveis (AOX) – são estabelecidos para o gerenciamento seguro de aterros.

¹⁰⁸ SMDK. 2011. Sondermülldeponie Kölliken, <http://www.smdk.ch/index.cfm?andcontent=0101andpage=3>, retrieved December 8, 2011.

Anexo 3: Tecnologias emergentes

As tecnologias emergentes são aquelas que não possuem uma performance a longo prazo com destruição de PBDE e, portanto, não podem em seu estado atual serem recomendadas para operação em países em desenvolvimento.

A. Destruição/recuperação térmica de resíduos contendo PBDE

Sistema de derretimento

No Japão um estudo de um sistema de derretimento direto (gasificação tipo eixo e tecnologia de derretimento) relatou que essa seria uma técnica apropriada para o tratamento de resíduos triturados automotivos (ASR), indicando a decomposição eficiente de retardadores de chamas bromados e dioxinas polibromadas (Osada et al., 2008¹⁰⁹). No entanto, a operação a longo prazo dessa tecnologia precisa ser documentada para ser considerada uma BAT/BEP para recuperação de materiais contendo POP-PBDEs.

Pirólise e gasificação

Em sua definição mais simples a pirólise é a degradação de polímeros a temperaturas moderadas a altas sob condições não oxidantes para que rendam produtos comercializáveis (e.g. combustíveis, óleos, ou carbono ativado). A pirólise é capaz de converter resíduos plásticos em combustíveis, monômeros, ou outros materiais valiosos por processos térmicos e catalíticos de cracking (Tange and Drohmann, 2005¹¹⁰). Esse método pode ser aplicado para a transformação tanto de termoplásticos quanto termoendurecíveis em combustíveis e químicos. Além disso, ele permite o tratamento de resíduos misturados e não lavados (Scheirs and Kaminsky, 2006¹¹¹).

A avaliação do ciclo de vida indicou algumas vantagens possíveis da pirólise se comparada ao aterramento e a incineração (Alston and Arnold)¹¹² que, no entanto, precisarão de confirmação através da operação de longo prazo a larga escala.

No entanto, considerando os resultados da termólise em laboratório, concentrações elevadas de PBDD/PBDF podem ser esperados de processos de pirólise quando existem POP-PBDEs presentes nos resíduos (Ebert and Bahadir, 2003¹¹³; Weber and Kuch, 2003¹¹⁴). Portanto, para a reciclagem de matéria prima de resíduos contendo POP-PBDE via pirólise/gasificação, a formação de PBDD/PBDF pode ser problemática. Além disso, a possível formação de PXDD/PXDF bromado-clorado precisa ser considerada (Weber and Kuch, 2003¹²¹; Weber and Sakurai, 2001¹¹⁵).

Além disso, já que a pirólise e a gasificação são processos térmicos em atmosferas reductentes, os processos de desbromação e descloração podem ocorrer. Isso pode resultar em, por exemplo, emissões altas de PCDD/PCDF para a pirólise de resíduos triturados de automóveis ricos em cloro (Weber and Sakurai, 2001¹²²). Durante a pirólise/gasificação a desbromação significativa de DecaBDE para PBDEs de bromação mais baixas (incluindo POP-

¹⁰⁹ Osada M, Tanigaki N, Takahashi S, Sakai S. (2008) Brominated flame retardants and heavy metals in automobile shredder residue (ASR) and their behaviour in the melting process, *J Mater Cycles Waste Manag* 10; 93–101.

¹¹⁰ Tange L, Drohmann D. (2005) Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. *Polymer Degradation and Stability* 88, 35-40.

¹¹¹ Scheirs J, Kaminsky W. (2006) *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, WileyBlackwell

¹¹² Alston SM, Arnold JC (2011) Environmental Impact of Pyrolysis of Mixed WEEE Plastics Part 2: Life Cycle Assessment. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (21), 9386–9392.

¹¹³ Ebert J, Bahadir M. 2003. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environmental International* 29, 711-716.

¹¹⁴ Weber R, Kuch B (2003) Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* 29, 699-710.

¹¹⁵ Weber R., Sakurai T. (2001) PCDD/PCDF formation characteristics during pyrolysis processes. *Chemosphere* 45, 1111-1117.

PBDEs) ocorre (Hall and Williams, 2008)¹¹⁶. Portanto, em todos os processos de pirólise e gasificação o destino da desbromação de DecaBDE em POP-PBDEs precisa ser considerada e avaliada para a reciclagem de matéria prima de materiais contendo PBDE (c-PentaBDE, c-OctaBDE e c-DecaBDE). A conversão para PBDF durante a degradação térmica de materiais contendo c-PentaBDE, c-OctaBDE e c-DecaBDE na reciclagem de materiais primas também precisa ser considerada e avaliada.

Outra questão a ser considerada é o conteúdo de halogênios do óleo resultante. Apenas se o óleo da pirólise tiver menos de 50 ppm (Cl ou Br) ele pode ser utilizado como combustível de impacto ou corrosão aceitáveis. Ainda assim o status do produto é questionável e depende da situação legal e exigências para produtos combustíveis em diferentes países. Pelo menos em alguns Estados membros da EU, o PCB nos produtos ou é excluído ou é limitado a um nível muito baixo (5ppm). Além disso, o coque resultante da pirólise deve ser analisado para estabelecimento de seu conteúdo de PBDD/PBDF, PCDD/PCDF ou PXDD/PXDF misturado bromo-clorado. Pelo menos em alguns Estados membros da EU, o coque da pirólise receberia o status de resíduo perigoso.

Atualmente a pirólise e a gasificação não podem ser consideradas BAT/BEP para o tratamento de materiais contendo POP-PBDE até que aplicações a longo prazo e em larga escala mostrem como resultado produtos e fluxos de produtos que podem ser considerados ambientalmente seguros.

Uma opção para a possível utilização da pirólise é para o tratamento de materiais contendo POP-PBDE/BFR na recuperação de bromo (ver seção B abaixo).

Considerações para países em desenvolvimento

Nenhuma recomendação positiva pode ser feita atualmente para o uso das tecnologias de pirólise e gasificação no tratamento de materiais contendo POP-PBDE em países em desenvolvimento, incluindo países com economia em transição, devido à falta de operações relatadas a longo prazo e em larga escala utilizando essas tecnologias até mesmo em países industriais. Como a maioria dos projetos de pirólise em países industriais falhou ou foi parado interrompido razões técnicas ou econômicas (Gleis, 2011), pode ser recomendado (atualmente) que países em desenvolvimento não procurem estabelecer instalações de larga escala para pirólise de resíduos.

B. Recuperação de bromo de materiais contendo POP-PBDE/BFR

Existem várias tecnologias promissoras sendo desenvolvidas ou em fase de testes capazes de recuperar o bromo dos polímeros e possivelmente permitir uma melhor reciclagem ou recuperação de matéria prima. Além disso, a avaliação de ciclo de vida de processos térmicos indica que a recuperação do bromo seria benéfica (Bientinesi and Petarca 2009¹¹⁷).

A recuperação do bromo inclui técnicas para recuperação de materiais para reciclagem, reciclagem de matéria prima – tanto em uso para combustível quanto para manufatura, a pirólise de polímeros com recuperação de bromo, a recuperação de bromo em incineradores, e a separação de PBDE/BFR de polímeros para recuperação de bromo em uso industrial. No entanto, a falta de qualquer incentivo de mercado real para a remoção de POP-PBDEs/BFRs de artigos no fim da vida útil é possivelmente uma das razões pelas quais essas tecnologias parecem continuar em estágio de laboratório/testes. Não existia informação disponível sobre nenhuma operação em larga aproximadamente 10 anos após a indústria anunciar essa abordagem como um objetivo (BSEF 2000)¹¹⁸.

¹¹⁶Hall W, Williams P. (2008) Quantification of polybrominated diphenyl ethers in oil produced by pyrolysis of flame retarded plastic. *Journal of the Energy Institute* 81, 158-163.

¹¹⁷ Bientinesi M, Petarca L (2009) Comparative environmental analysis of waste brominated plastic thermal treatments. *Waste Manag.* 29(3), 1095-1102.

¹¹⁸ BSEF Bromine Science and Environment Forum. 2000. An introduction to Brominated Flame Retardants. BSEF 19 October 2000.

Como a opção da recuperação de bromo está aumentando com instalações em larga escala separando polímeros contendo bromo, o status dessas tecnologias, apesar de não estarem disponíveis em larga escala, são brevemente descritos aqui para consideração adicional.

Essas tecnologias irão, no entanto, precisar de maior avaliação antes que alguma recomendação firme possa ser feita em relação ao seu status BAT/BEP. Qualquer avaliação também deve abordar a questão do nível prático de separação de BFR/Bromo de materiais contendo BFR e considerar o preço atualmente alto do Bromo (aprox. \$USD 2,500/tonelada em 2010 e \$USD 4000 em 2011) juntamente com os mercados futuros de bromo e a contribuição que se espera deles em relação a economia do processo.

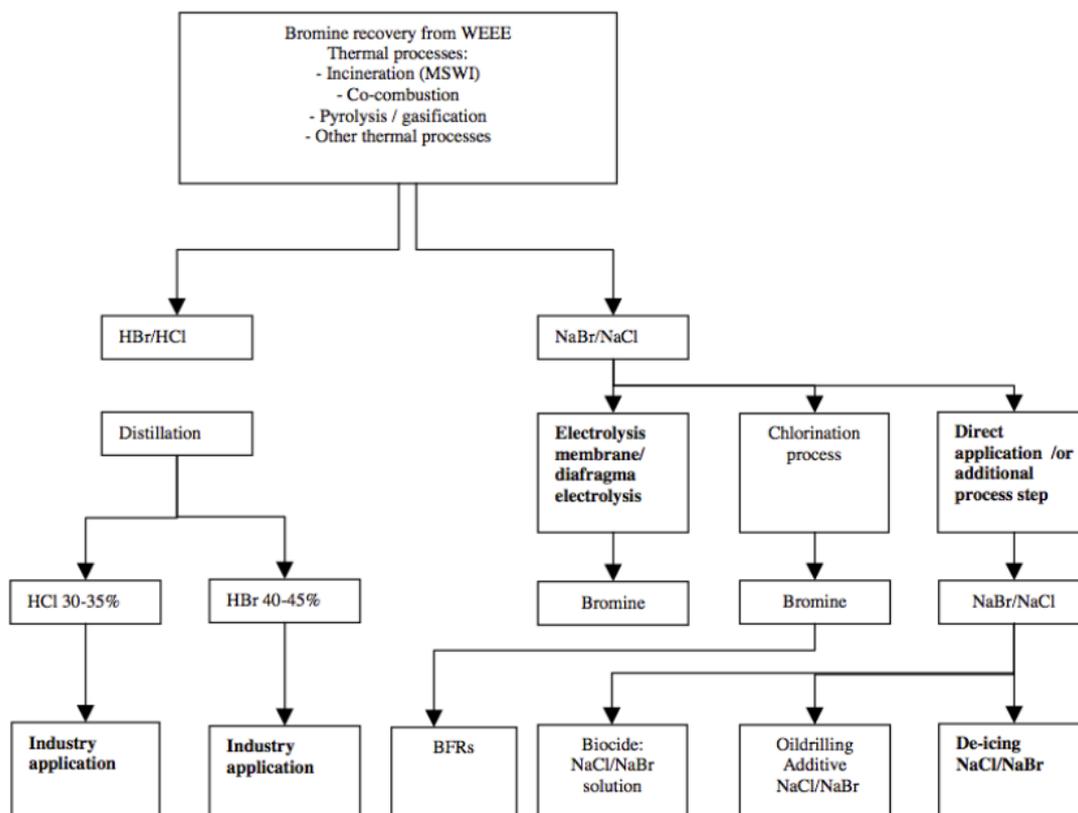


FIGURE A-1: POTENCIAIS OPÇÕES PARA O PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE BROMO E O FECHAMENTO DO CICLO DE BROMO (TANGE AND DROHMANN 2002)¹¹⁹.

Tradução dos termos da imagem

Bromine recovery from WEEE thermal processes: - Incineration (MSWI) - Co-combustion - Pyrolysis/ gasification - Other thermal processes	Recuperação de bromo de processos térmicos WEEE: - Incineração (MSWI) - Co-Combustão - Pirólise/gasificação - Outros processos térmicos
Distillation	Destilação

¹¹⁹ Tange L, Drohmann D. 2002. Waste management concept for WEEE plastics containing brominated flame retardants, including bromine recycling and energy recovery. Flame Retardants 2002. Proceedings of a conference held in London, 5th-6th Feb. 2002.

Industry application	Aplicação na indústria
Electrolysis membrane/ diafragma electrolysis	Eletrólise de membrana/ eletrólise de diafragma
Chlorination process	Processo de cloração
Direct application/ or additional process step	Aplicação direta/ ou etapa adicional de processamento
Bromine	Bromo
Biocide NaCl/NaBr solution	Solução biocida NaCl/NaBr
Oil drilling Additive NaCl/NaBr	Aditivo NaCl/NaBr para extração de petróleo
De-icing NaCl/NaBr	NaCl/NaBr descongelante

Recuperação térmica de Bromo

Recuperação de bromo de incineradores de resíduos

Para incineradores BAT tratando níveis relativamente altos de resíduos contendo POP-PBDE/BFR Vehlow sugeriu que a recuperação do bromo poderia ser possível (Vehlow et al. 2002)¹²⁰. Foi sugerido que uma linha de combustão típica de MSW trata 20 toneladas de MSW por hora e que normalmente, para atingir economias de escala adequadas, várias linhas de operação trabalham juntas. Com a base de que 3% de plásticos WEEE contendo 2.5 wt% de bromo era adicionado às três linhas, (1800 kg/h de plásticos WEEE), isso representaria 45 kg/h de entrada de bromo. Em uma eficiência típica de scrubber de >97% e a um rendimento de reciclagem de bromo de >90%, uma unidade dessas pode, em teoria, reciclar 310 toneladas de bromo por ano. É possível destilar HBr como uma solução de 48%, nesse caso o nível de reciclagem seria por volta de 660 toneladas de 48% HBr por ano. Kennedy e Donkin calcularam que isso poderia contribuir em 7% da renda de um incinerador de resíduos municipal (PB Kennedy and Donkin 1999).

Recuperação de bromo a partir da pirólise

Dois processos utilizando a pirólise foram desenvolvidos em escala-piloto onde a recuperação de bromo a partir de resíduos eletrônicos e plástico residual era uma das características do processo. Um problema principal é conseguir uma separação clara entre o gás/combustível líquido e o HBr. Caso uma concentração alta de halogênios é deixada no combustível (>50 ppm Cl ou Br) ele não pode ser utilizado devido a um potencial alto de corrosão.

O processo Haloclean

O processo Haloclean é uma pirólise a baixa temperatura desenvolvida como um processo térmico-químico para o tratamento de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (Hornung and Seiffert 2006¹²¹, Koch 2007¹²²). O reator Haloclean® foi desenvolvido com um forno rotativo de gás compacto. O processo procura dividir os resíduos eletrônicos triturados em fluxo de material valioso e em fluxo de energia. Em uma pirólise de dois estágios os componentes do

¹²⁰ Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Jay K, Mark FE, Tange L, Drohman D, Fisch H. 2002. Recycling of bromine from plastics containing brominated flame retardants in state-of-the-art combustion facilities

¹²¹ Hornung A, Seiffert H (2006) Rotary kiln pyrolysis of polymers containing heteroatoms. In: Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastic. Editors Scheirs J and Kaminsky W. John Wiley & Sons, Ltd. pp. 549-567

¹²² Koch W (2007) Entwicklung eines thermisch-chemischen Prozesses zur Verwertung von Abfällen aus Elektro- und Elektronikaltgeräten - die „Haloclean“-Pyrolyse. Dissertation. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe/Germany

polímero são convertidos em óleo e gás. Um processo químico adicional (chamado “Reator de Polipropileno”) busca tirar e recuperar o bromo e outros halogênios desses produtos. Metais preciosos podem ser separados a partir do resíduo remanescente da pirólise. Até os dias de hoje apenas uma instalação para demonstração foi desenvolvida. O processo é atualmente utilizado para pirólise de biomassa.

Recuperação de bromo por gasificação-pirólise de dois estágios

Em um teste piloto realizado pela indústria do bromo (EBFRIP) no Centro de Pesquisa sobre Energia (ECN) (Boerrigter 2001¹²³, Tange and Drohmann 2005¹²⁴) na Holanda foi mostrado que é possível recuperar bromo via processos térmicos. O processo (“Pyromaat”) consistiu em uma gasificação simulada, incluindo pirólise (550 °C) e gasificação em altas temperaturas (>1230 °C). Em testes piloto, o HBr foi recuperado por depuração alcalina húmida do gás de síntese do tratamento da fração plástica de WEEE.

Tecnologias para a separação de POP-PBDEs/BFRs da matriz do polímero

Tecnologias para a separação de BFRs (incluindo POP-PBDEs) da matriz de polímeros foram estabelecidos apenas em uma escala piloto para a) polímeros contendo POP-PBDE/BFR e b) placas de circuito impresso.

Essas duas categorias de materiais contendo POP-PBDE/BFR tem valor comercial e esse foi o principal incentivo para o desenvolvimento de melhores tecnologias de reciclagem. Nenhuma das tecnologias de separação está atualmente operante em escala industrial. Para a separação de POP-PBDE/BFR de polímeros a tecnologia parece estar pronta atualmente para aplicação indústria. Para placas de circuito impresso, a tecnologia de separação POP-PBDE/BFR ainda só está desenvolvida e operante em escala de laboratório (ver abaixo).

Separação de BFR/bromo e recuperação de polímeros

As abordagens de separação comuns são baseadas em seleção discriminatória dos componentes mais valiosos dos eletrônicos/polímeros de entrada. Os rendimentos geralmente são baixos, na faixa dos 20% até 60% dependendo do material de entrada, o design da instalação e as tecnologias utilizadas. A carga de POP-PBDE/BFR e bromo, no entanto, são enriquecidas na fração residual dos resíduos.

O processo CreaSolv® extrai PBDE/BFRs de polímeros alvo da fração rica em polímeros e é capaz de remover contaminação não dissolvida (e.g. polímeros não-alvo e outros materiais interferentes) e dissolvida (e.g. POP-PBDEs, PBB ou outros BFRs) dos polímeros alvos (Schlummer et al. 2006¹²⁵) utilizando uma formulação solvente (CreaSolv®). O produto possui altos níveis de BFR com um preço de mercado para Bromo de aproximadamente 4000\$/t, esse processo pode ser utilizado para a recuperação de bromo. Outra alternativa é seu tratamento químico ou incineração. Esse processo foi desenvolvido e otimizado para certas frações de plásticos WEEE e é capaz de produzir polímeros de alta qualidade que cumprem com RoHS até mesmo para frações ricas em BFR (Schlummer et al. 2006).

Um estudo do Reino Unido sobre a aplicação prática e comercial da tecnologia (WRAP 2006)¹²⁶ demonstra que Creasolv® tem o potencial de ser comercialmente viável com um rendimento de 10.000 toneladas/ano. De acordo com o Instituto Fraunhofer IVV, onde o processo foi inicialmente desenvolvido, o processo pode ser desenvolvido comercialmente com capacidades de instalações de no mínimo 200 t/ano (Schlummer 2011)¹²⁷.

¹²³ Boerrigter, H. (2001). Implementation of Thermal Processes for Feedstock Recycling of Bromine, with Energy Recovery, from Plastic Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE) – Phase 2: Production of Bromine Salt in Staged-gasification to Determine Technical Feasibility of Bromine Recovery. ECN-C-01-110 Report (Final version), October 2001.

¹²⁴ Tange L, Drohmann D. 2005. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. *Polymer Degradation and Stability* 88, 35-40.

¹²⁵ Schlummer M, Maurer A, Leitner T, Spruzina W. 2006. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). *Waste Management Research* 24, 573-583.

¹²⁶ WRAP. 2006. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.

¹²⁷ Schlummer M. 2011. Contributions to the Stockholm Convention guideline drafts. Vienna, Austria 23.11.2011.

O processo seria capaz de competir com a incineração (\$100 + tarifa por tonelada) ou descarte em aterro¹²⁸ (custo da tarifa depende da região e da política do país) ou como métodos de tratamento para fluxos de polímeros segregados (WRAP 2006)¹²⁹. O Creasolv vai competir para processos de BFR utilizando técnicas de separação espectroscópicas, já que atinge rendimentos mais altos e tem resultados de alta qualidade. A avaliação WRAP concluiu que o processo poderia competir com a exportação de mistura de plástico WEEE fora do EU (valores de venda cerca \$100/tonelada) caso o plástico-para-reciclagem possa ser vendido a cerca de 80% do valor do preço do plástico virgem.

Recuperação de metais, bromo e energia de PWBs

A reciclagem mecânica de PWBs que também separa os BFRs de outros materiais no processo de recuperação foi desenvolvida em escala de laboratório (Kolbe 2010)¹³⁰. Dentro da estratégia de recuperação de materiais completa o bromo também deve ser recuperado (Kolbe 2011)¹³¹. As principais partes dos metais são removidas mecanicamente de PWB em um primeiro passo. Em um segundo passo a resina PWB é dissolvida e os metais restantes e a fibra de vidro são recuperados. Os metais são recuperados adicionalmente em fundições de metal. A resina dissolvida é desbromada e o bromo é recuperado (como o NaBr). O uso do óleo desbromado resultante é planejado para a instalação. A fibra de vidro é pressionada, lavada e seca e pode ser reutilizada como material de enchimento. A companhia também planeja a reciclagem de resíduos e poeira da produção de placas de circuito impresso.

Um método para recuperar tanto plásticos contendo Br e livres de Br de poliestirenos de alto impacto (HIPS-Br) retardadores de chama bromados foi proposto por Brebu et al. (2006). HIPS-Br contendo 15% de Br foi tratado em autoclave a 280 graus C utilizando água ou solução KOH em várias quantidades e concentrações. O tratamento hidrotérmico (30 ml de água) leva a 90% de desbromação de 1g HIPS-Br mas o plástico é altamente degradado e não pôde ser recuperado. O tratamento alcalino hidrotérmico (45 ml ou 60 ml KOH 1M) mostrou desbromação similar para até 12 g HIPS-Br e o plástico foi recuperado como pellets com distribuição de peso molecular perto da do material inicial. A desbromação ocorre na relação plástico fundido/solução KOH quando o equilíbrio líquido/vapor é atingido dentro da autoclave (280 graus C e 7 MPa de condições experimentais) e depende da proporção da quantidade de plástico/volume de KOH. O sinérgico de óxido de antimônio do HIPS-Br continua no plástico recuperado durante o tratamento.

¹²⁸According to the convention POPs waste need to be destroyed or irreversibly transformed. Landfilling should be avoided if possible as it is not, in most circumstances, an approach which can guarantee long-term security. POPs Studies from different regions are documenting that PBDE are released from landfills and contaminate ground and surface water, the surrounding soil and for developing countries contamination of humans working on or living around the landfill sites has been documented as discussed in the section on final disposal.

¹²⁹ WRAP. 2006. Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers Final Report Project code: PLA- 037 November 2006. Banbury, Waste Resources Action Program.

¹³⁰ Kolbe, P. (2010). Innovative Ansätze im Leiterplattenrecycling in "Recycling und Rohstoffe - Band 3 Karl J. Editors Thome-Kozmiensky/Daniel Goldmann Neuruppin : TK Verlag ISBN 978 3 935317 50 4.

¹³¹ Kolbe, P. (2011). Personal Communication with R. Weber (31.10.2011).