

A Convenção de Estocolmo e a indústria da celulose e papel – Parte I

The Stockholm Convention and the pulp and paper industry – Part I

Autores/Authors*: Ewelín M.P.N. Canizares¹
Cláudia Alcaraz Zini²

LEIA A PARTE II DESTA ARTIGO NA PRÓXIMA EDIÇÃO DA REVISTA O PAPEL.
READ THE PART II OF THIS ARTICLE IN THE NEXT EDITION OF O PAPEL JOURNAL.

INTRODUÇÃO

Há quarenta anos (Mull 2007), Rachel Carson escreveu *Primavera Silenciosa* (Carson 1962), um livro revolucionário, alertando o mundo para os riscos do DDT (1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil)etano) e outros compostos químicos sintéticos. Tais compostos, atualmente denominados de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs - *Persistent Organic Pollutants*) são comumente encontrados nos tecidos de seres humanos e de outras espécies (WWF 2004). Poluentes orgânicos persistentes compõem um grupo restrito de compostos químicos orgânicos que exibem propriedades como persistência, bioacumulação, toxicidade e transporte ambiental de longo alcance. Os POPs são solúveis em gorduras e acumulam-se nos organismos por serem resistentes à degradação ou porque sua metabolização é mais lenta do que seu processo de aquisição. Outra possibilidade é que os metabólitos desses compostos também apresentem toxicidade, lipofilicidade e resistência à degradação, como é o caso do DDE (1,1-dicloro-2,2-di(p-clorofenil)etileno), um dos metabólitos do DDT (Porta, Zumeta *et al.* 2003), entretanto, para a maioria dos POPs o processo de metabolização é muito lento. Como resultado dos diferentes processos de absorção e eliminação desses poluentes, diversos padrões de acumulação ocorrem nas variadas espécies, e essas dissimilaridades podem resultar em diferentes níveis de contaminação nos seres vivos presentes num dado ambiente.

As concentrações mais altas de POPs são encontradas nos animais que ocupam o topo da cadeia alimentar. Sendo assim, os seres humanos são fortes candidatos à bioacumulação, ficando expostos a problemas de saúde normalmente relacionados à presença desses compostos, como, por exem-

INTRODUCTION

Forty-five years (Mull 2007) ago, Rachel Carson wrote Silent Spring (Carson 1962), a groundbreaking book that alerted the world to the hazards of DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane), and other man-made chemicals. Such compounds - now termed Persistent Organic Pollutants, or POPs – routinely reside in the tissues of humans and other species (WWF 2004). Persistent organic pollutants are a small group of organic chemicals exhibiting the combined properties of persistence, bioaccumulation, toxicity, and long-range environmental transport. These fat-soluble chemicals accumulate because organisms either cannot metabolize them or, when they do, they acquire POPs faster than they can metabolize them, as these organisms are continuously exposed to this kind of pollution. Other possibility is that their metabolites may be also toxic, lipophilic and resistant to degradation, as in the case of DDE (1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethylene), a metabolite of DDT (Jarrod 2003), although most POPs are generally slowly metabolized. As a result of all these different processes of pollutants uptake and elimination, there are several patterns of compounds accumulation in various species. These dissimilarities can result in distinct contamination levels to different animals living in the same environment.

The highest concentrations of POPs occur in long-lived animals occupying the top position of food chains,

*Referências dos Autores / Authors' references:

1. Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) - Email: ewelinmpc@gmail.com
State Foundation for the Environment Protection (FEPAM) - Email: ewelinmpc@gmail.com
2. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Email: cazini@iq.ufrgs.br
Chemical Institute, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) - Email: cazini@iq.ufrgs.br

plo, danos neurológicos, câncer, desordens reprodutivas e supressão da imunidade. À vista do fato inequívoco de que cada ser humano é portador de uma mistura única de POPs em seus tecidos e sabendo-se que estes compostos apresentam atividade hormonal, a comunidade internacional elaborou um tratado que visa restringir ou eliminar a produção e o uso desses materiais tóxicos, de forma a eliminar sua presença de matrizes como sangue, gordura e leite humanos. A comunidade internacional respondeu à ameaça dos POPs através da negociação de um tratado global, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (Convention), que foi adotada em maio de 2001 e entrou em vigor em maio de 2004.

A Convenção de Estocolmo e o Toolkit do Programa Ambiental das Nações Unidas (PNUMA)

A Convenção de Estocolmo teve suas origens na Conferência de Cúpula (RIO-92) sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento das Nações Unidas (*United Nations Conference on Environment and Development - UNCED*) realizada no Rio, e também na adesão à Agenda 21, que preconiza a redução e eliminação das emissões e descargas dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como ação prioritária. A Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes das Nações Unidas ocorreu em 23 de maio de 2001, onde o Brasil, ali presente, tornou-se signatário da Convenção (UNEP 2001). As nações que acessam a Convenção são chamadas Participantes e aquelas que ratificam a mesma são designadas Partes. Atualmente, 162 nações são Partes e 183 dos 191 membros da Organização das Nações Unidas eram Participantes da Convenção.

A ratificação da Convenção implica na sua implementação, na elaboração prévia de um Plano Nacional de Implementação e na execução de um inventário nacional de POPs, com a participação de representantes de todos os setores da sociedade (UNEP 2008).

Com base no conhecimento existente, reconheceu-se que os POPs difundem-se via transporte global através do ar e do mar, fazendo com que concentrações crescentes dos mesmos ocorram em locais distantes ao de uso e descarte originais; e que as informações toxicológicas disponíveis são suficientes para determinar uma ação internacional imediata (UNEP 1999).

Os primeiros POPs a serem apontados foram aqueles conhecidos como “os doze sujos”, ainda hoje assim designados: nove pesticidas (aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex, toxafeno), as bifenilas (PolyChlorinated Biphenyls, PCBs), empregadas como líquido isolante em transformadores e capacitores e os sub-produtos de geração não intencional, as dioxinas (PCDD - dibenzo dioxinas policloradas ou PolyChlorinated Dibenzo-Dioxins) e furanos (PCDFs – dibenzo furanos policlorados ou PolyChlorinated Dibenzo Furans).

a fact that makes humans prone to accumulation. Health problems linked to POPs include neurological damage, cancer, reproductive disorders, and immune suppression. Faced with clear evidence that every person carries a unique mixture of hormonally-active persistent organic pollutants in their tissues, the international community has crafted an important agreement to restrict or eliminate these toxic materials from production and use, in order to rid them from blood, fat, and breast milk. The international society has responded to the threat from POPs by negotiating a global treaty, the Stockholm Convention on POPs (Convention), which was adopted in May 2001, and entered into force in May 2004.

The Stockholm Convention and the Toolkit of the United Nations Environment Program (PNUMA)

The convention has its origins in the United Nations Conference on Environment and Development – UNCED - (Earth Summit) which was held in Rio in 1992 and on the adoption of Agenda 21. The Stockholm Convention on POPs occurred on May 23rd 2001 and Brazil became a signatory in that occasion. (UNEP 2001). The nations that access the Convention are called Participants and those countries that undergo a ratification process, are called Parties. Nowadays, 162 nations are Parties and 183 out of the 191 members of the United Nations Organization are Participants of the Convention.

The ratification of the Convention implies in its implementation, and consequently in the previous elaboration of a National Implementation Plan, and a National Inventory of POPs, with the participation of Governments and relevant intergovernmental and non-governmental organizations (NGOs), including collaboration of the stakeholders and representatives of all sectors of the society. (UNEP 2008).

This Conference acknowledged that POPs are transported globally by air and sea, resulting in increasing concentrations far from the original site of use or release. Available information and toxicological evidence sufficed to determine an immediate international action, and instructed the preparation of an international legally binding instrument for implementing it (UNEP 1999).

The first defined POPs were known as “the dirty dozen”, and are still designated as such: nine pesticides [aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorobenzene (HCB), mirex, toxaphene], Poly-Chlorinated Biphenyls (PCBs), dioxins (PCDDs - Poly-Chlorinated Dibenzo Dioxins) and furans (PCDFs – PolyChlorinated Dibenzo Furans). The PCBs were used as insulation liquid in electric transformers and capacitors and PCDD/PCDFs are unintentional by-products PCDD/PCDFs of different processes (Convention).

O objetivo principal da Convenção é proteger a saúde humana e o meio ambiente dos principais efeitos deletérios dos POPs.

A Convenção exige que as Partes eliminem ou minimizem a produção, uso, importação e exportação dos POPs intencionalmente produzidos, com exceção do DDT. Esse último pode ser usado no controle de vetores, de acordo com as normas da Organização Mundial da Saúde - OMS (*World Health Organization - WHO*). No que diz respeito aos POPs produzidos de forma não intencional, (PCDD-Fs, HCB e PCBs), as Partes devem minimizar suas emissões e, quando possível, eliminá-las no contexto das fontes antropogênicas.

Os países desenvolvidos já têm inventários completos, pelo período de alguns anos, mesmo para os poluentes cujas análises são mais complicadas e custosas, como as PCDD/PCDFs, ao passo que para os países em desenvolvimento a realização desses inventários não é simples. De forma geral, esses países não possuem infra-estrutura laboratorial para análise de tais poluentes e nunca fizeram um inventário completo dos mesmos. A fim de contornar esta falta de informação, o Conselho de Administração do Programa Ambiental das Nações Unidas (*United Nations Environment Program, UNEP* ou PNUMA) fornece um instrumento para realização da estimativa das emissões de dioxinas e furanos, denominado “Instrumental Padronizado para Identificação e Quantificação das Emissões de Dioxinas e Furanos – *Toolkit*” ou simplesmente *Toolkit*, forma adotada neste texto. (Chemicals 2005; UNEP 2006). O *Toolkit* é uma metodologia destinada a auxiliar países a estabelecerem seus inventários de dioxinas e furanos, tanto em âmbito nacional como regional.

É uma ferramenta flexível que pode ser aplicada a qualquer país, sendo especialmente valiosa para nações que não possuem dados relacionados a emissões de dioxinas e furanos. Nesses casos é possível fazer uma primeira estimativa das emissões de PCDD/PCDFs e de suas fontes em potencial. Os países que já possuem dados relacionados a dioxinas e furanos podem empregar o *Toolkit* para revisar e/ou atualizar seus inventários, assim como procurar concordância entre os dados experimentais e aqueles obtidos através do *Toolkit*. Entretanto, como qualquer outro método, o *Toolkit* requer comparação com dados reais, validação e atualização. O objetivo básico do *Toolkit* é possibilitar o cálculo da estimativa média anual da liberação de PCDD/PCDFs para cada matriz (ar, água, solo, produtos, resíduos) a partir de cada processo gerador ali identificado. O *Toolkit* aborda emissões diretas de PCDD/PCDFs das fontes identificadas a partir dos cinco principais emissores (ar, água, solo, produtos, resíduos) (UNEPa).

Na indústria de Celulose e Papel (C&P) as emissões aéreas podem ser devidas à geração de calor e energia a partir da queima de licor negro, de madeira tratada ou não,

The main objective of the Stockholm Convention is to protect human health and the environment from the major effects of POPs.

The Convention requires that Parties phase out or ban the production, use, import and export of the intentionally produced POPs, with the exception of DDT, which will be allowed to be used as a vector control according to World Health Organization – WHO - guidelines until feasible alternatives have been found. For the unintentionally produced POPs, dioxins and furans, HCB and PCBs, Parties should minimize, and where feasible eliminate emissions from anthropogenic sources

In general, inventories of POPs sources in developed countries have already been performed for some years, even for pollutants which analysis are more complicated and costly, such as PCDD/PCDFs. However, in developing countries this is not so easy, as they generally lack the analytical capacity to determine these pollutants and have never carried out a complete inventory of any of these compounds. In order to compensate this problem, UNEP provides an instrument for estimating the dioxin and furan releases, called Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Release (Chemicals 2005; UNEP 2006). The Toolkit is a methodology intended to assist countries to establish release inventories of PCDD/PCDFs at a national or regional level.

In order to compensate this problem, UNEP provides an instrument for estimating the dioxin and furan releases, called Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Release (Chemicals 2005; UNEP 2006). The Toolkit is a methodology intended to assist countries to establish release inventories of PCDD/PCDFs at a national or regional level. As a flexible tool, the Toolkit can be applied to all countries. Countries that have no PCDD/PCDFs data will find the Toolkit helpful to get an overview of industrial and other activities in order to make first estimates of the potential PCDD/PCDFs sources and releases. Countries with measured data may use the Toolkit to review and update the coverage of their inventory, as well as to seek agreement between their data and data provided by the Toolkit. The basic aim of the Toolkit is to enable an estimate of average annual release to each matrix (air, water, land, products, residues) for each identified process. The Toolkit addresses direct releases of PCDD/PCDFs from the sources located in the national territory of a country into the five release matrices (air, water, land, products, residues) (UNEPa).

From pulp and paper (P&P) mills, emissions to air may arise from the generation of heat or

e de madeira com sal (cada tipo com um fator de emissão diferente). O potencial real da formação de dioxinas, assim como de sua emissão no meio ambiente, dependerá fortemente das condições de operação desses processos e do tipo de tecnologia de controle de poluição atmosférica empregado. (Luthe, Karidion *et al.* 1997; UNEP 2006).

No passado, a produção e o uso de compostos organoclorados e o emprego de cloro elementar na indústria de C&P eram considerados as maiores fontes de contaminação ambiental por PCDD/PCDFs. Atualmente o uso do dióxido de cloro, assim como de outros agentes de branqueamento, reduziu a carga de PCDD/PCDFs nos efluentes a concentrações abaixo dos níveis de detecção (ppq) (Axegård, Carey *et al.* 1997; Thompson e Graham 1997; Harrison 2002). A substituição do Cl₂ no primeiro estágio de branqueamento pelo ClO₂ resultou no Branqueamento Livre de Cloro Elementar (*Elemental Chlorine Free* - ECF), que reduziu dramaticamente a formação de 2,3,7,8-TCDD e 2,3,7,8-TCDF (abaixo de limites de detecção de 0,3 a 0,9 pg/L). No ano de 2000, 67% do mercado mundial de C&P foi suprido com polpa do tipo ECF (Chemicals 2005). Entretanto, mesmo com todo o avanço tecnológico já reportado, há registro de concentrações tão altas como 316 pg/L de PCDD/PCDFs em efluentes de indústrias da China que branqueiam outros tipos de fibras vegetais (Zheng, Bao *et al.* 1997; Zheng, Bao *et al.* 2001).

A poluição de solos por PCDD/PCDFs pode resultar da aplicação de lodo de estações de tratamento de efluentes. A concentração final desses poluentes no solo dependerá de sua concentração no lodo. No sentido de facilitar a realização do inventário de fontes de PCDD/PCDFs, o *Toolkit* separa as principais fontes em dez categorias: 1) incineração de resíduos; 2) produção de metais ferrosos e não-ferrosos; 3) geração de energia ou de calor; 4) fabricação de produtos minerais; 5) transportes; 6) processos de combustão não controlados; 7) uso e produção de compostos químicos e de bens de consumo; 8) fontes diversas; 9) aterros ou disposições diversas de resíduos; 10) identificação de fontes potenciais – *hot spots*) e estabelece suas principais rotas de impacto. (Chemicals 2005).

Cada uma das dez principais foi subdividida em uma série de subcategorias, de acordo com a tipologia dos processos envolvidos e das condições de operação. A indústria de C & P encontra-se na categoria 7 – Uso e produção de produtos químicos e outros bens de consumo. Os cinco compartimentos ambientais ou meios nos quais as PCDD/PCDFs podem ser emitidas são ar, água, solo, produtos e resíduos. Os fatores de emissão da indústria de C&P para as diferentes fontes produtoras destes poluentes também se encontram definidos no *Toolkit*. (Chemicals 2005).

Os poluentes

A história dos POPs começa com o crescimento de in-

energy from burning black liquor, treated or untreated wood, and salted wood or bark (with different emission factors). Actual dioxin formation potential and actual release will depend on process conditions and on the kind of air pollution control applied (Uloth 1997; UNEP 2006).

In the past, major sources of environmental contamination with PCDD/PCDFs were due to production and use of chlorinated organic chemicals and the use of elemental chlorine in the P&P industry. Nowadays, the adoption of chlorine dioxide and other bleaching agents has certainly reduced the load of PCDD/PCDFs discharge to undetectable levels (Graham 1997; Uloth 1997; Harrison 2002). The replacement of Cl₂ in the first bleaching stage by ClO₂ resulted in an Elemental Chlorine Free bleaching (ECF), which dramatically reduced the formation of 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF (below detection limits of 0.3 to 0.9 pg/L). In 2000, 67% of the world market was supplied by ECF (Chemicals 2005). In despite of all the reported technological progress, concentrations as high as 316 pg/L of PCDD/Fs are still reported in Chinese P&P mills effluents that bleach non-wood fibers (Xu 1997; Xu 2001).

PCDD/PCDFs soil contamination may result from P&P sludge application, and will depend on the PCDD/PCDFs concentration in the sludge. In order to make the accomplishment of the inventory of the PCDD/PCDFs sources, the Toolkit classifies the main sources in ten classes: 1) waste incineration; 2) ferrous and non-ferrous metal production; 3) heat and power generation; 4) production of mineral products; 5) transport; 6) open burning processes; 7) production and use of chemicals and consumer goods; 8) miscellaneous; 9) disposal; 10) identification of potential hot-spots. It also indicates the main routes of environmental impact of these sources (Chemicals 2005).

The pollutants

The story of POPs begins with the growth of the organic chemical industry in the early 20th century. DDT was first synthesized in 1874, but its insecticide properties remained unknown until reported in 1939 by the Swiss chemist Paul Hermann Müller. A skin rash called chloracne was reported by Karl Herxheimer (Herxheimer 1899) in German workers of the chlorinated organic chemical industry in 1899, although the causal agent, dioxin, remained elusive for many decades. PCBs were first produced commercially in 1929, peaked in 1970, and

dústrias químicas de produtos orgânicos no início do século XX. A primeira vez em que o DDT foi sintetizado ocorreu em 1874, mas suas propriedades inseticidas permaneceram desconhecidas até serem divulgadas, em 1939, pelo químico suíço Paul Hermann Muller. Em 1899, uma erupção cutânea, chamada cloracne, foi reportada por Karl Herxheimer (Herxheimer 1899) em trabalhadores alemães da indústria de produtos orgânicos clorados. Entretanto, as dioxinas, os verdadeiros agentes culpados pela lesão, permaneceram desconhecidas por muitas décadas. Os PCBs foram inicialmente produzidos comercialmente em 1929 e tiveram seu pico de produção em 1970, sendo banidos da produção norte-americana em 1979. Os químicos Otto Diels e Kurt Alder, que desenvolveram o processo Diels-Alder para síntese de dienos em 1928, atribuíram os nomes dieldrin e aldrin para dois compostos que foram sintetizados pela primeira vez como agrotóxicos nos EUA, ao final da década de 40 (ATSDR 1993; ATSDR 1996; USEPA 2002).

O reconhecimento público das potenciais maravilhas vinculadas a certas substâncias químicas, como o DDT, no controle de vetores de doenças veio com a Segunda Guerra Mundial, e foi aumentando com outros exemplos, como os esforços internacionais empregados na erradicação da malária. Paralelamente, novos pesticidas e herbicidas foram sendo desenvolvidos para suprir as crescentes demandas de uma indústria de agrotóxicos em franca expansão (ATSDR 2000; USEPA 2002). A adição de átomos de alógenos (flúor, cloro, bromo, iodo) foi utilizada para produzir moléculas orgânicas mais resistentes à degradação, sendo que a persistência dessas estruturas organohalogenadas, assim como sua tendência à bioacumulação, foram importantes, naquele momento, no enfrentamento de problemas de saúde para os quais esses compostos foram empregados, assim como para os problemas ambientais causados pelos mesmos. Entretanto, a persistência dessas estruturas organocloradas demonstrava que os erros cometidos com POPs persistiriam, da mesma forma que os danos ecológicos causados por derrames de substâncias químicas (Ritter, Solomon *et al.* 1995; Wiktelius e Edwards 1997; AMAP 1998; AMAP 2000; Buehler, Basu *et al.* 2004; Tanabe, Watanabe *et al.* 2004).

Poluentes orgânicos persistentes

A literatura científica sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) é volumosa, complexa e intrigante, já que os POPs estão entre as substâncias químicas mais investigadas (Environment 1999; EU 1999; USEPA 2000). Esses esforços de pesquisas têm servido para estimular ainda mais a investigação no sentido de descobrir seus efeitos na complexidade do controle da replicação estrutural do DNA e na diferenciação celular (Manz, Flesch-Janys *et al.* 1991; USEPA 2000; Yoshida, Ikeda *et al.* 2000). Esses compostos podem atuar como pesticidas poderosos ou atender a diversos

were banned from production in the United States by 1979. Dieldrin and aldrin were first synthesized as pesticides in the United States in the late 1940s (USEPA 2002). They were named by Otto Diels and Kurt Alder, who developed the Diels-Alder process for dienes synthesis in 1928 (ATSDR 1993; ATSDR 1996; USEPA 2002).

A broad public awareness of the potential marvels of chemicals such as DDT for disease vector control came with World War II, and was pushed forward with examples such as the international efforts to eradicate malaria. At the same time, newly developed organochlorine pesticides and herbicides were rapidly filling the needs of the growing agrochemical industry (ATSDR 2000; USEPA 2002). Addition of halogen atoms (fluorine, chlorine, bromine, iodine) had been used to make organic molecules more resistant to degradation. The persistence of these organochlorine structures and their propensity to bioaccumulate were central to the health and environmental problems being experienced. Increased persistence meant that mistakes made with POPs lingered, such as the prolonged ecological damage caused by chemical spills (O'Leary 1995; Edwards 1997; AMAP 1998; AMAP 2000; Hites 2004; Tanaka 2004).

Persistent organic pollutants

The scientific literature on persistent organic pollutants (POPs) is voluminous, complex, and intriguing, since POPs are among some of the most researched chemicals (Environment 1999; EU 1999; USEPA 2000). This research effort has served to stimulate more investigation down to their effects on the intricacies of DNA replication control and cellular differentiation (Dwyer 1991; Nakanishi 2000; USEPA 2000). The chemicals known as POPs may act as powerful pesticides, serve a range of industrial purposes, or be released as unintended by-products of combustion and industrial processes. While the risk level varies from one compound to another, by definition all of these chemicals share four properties: 1) they are highly toxic; 2) they are persistent, lasting for years or even decades before degrading into less dangerous forms; 3) they evaporate and travel long distances through the air and through water; and 4) they accumulate in fatty tissue.

Since the Stockholm Convention entered in force, only the twelve dirties are called POPs. They are classified in the Convention in the Annex A, B and C. Countries are required to stop

usos industriais ou, ainda, podem ser gerados como subprodutos não intencionais de diversos processos industriais e/ou de combustão. Sabe-se que o nível de risco varia de um composto para outro, contudo, por definição, todas essas substâncias químicas possuem quatro propriedades: 1) são altamente tóxicas; 2) são persistentes, durando anos ou até décadas antes de se degradarem em formas menos perigosas; 3) evaporam e viajam por longas distâncias pelo ar e pela água; e 4) ficam acumuladas em tecido gorduroso.

Desde que a Convenção de Estocolmo entrou em vigor somente os doze sujos são oficialmente denominados POPs, e estão classificados na Convenção dentro dos Anexos A, B e C. Para as substâncias listadas no Anexo A, a Convenção requisita às Partes que a produção e o uso dos seguintes compostos sejam interrompidos: aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex, toxafeno e PCBs coplanares, sendo este processo chamado de Eliminação. Para a única substância química listada no Anexo B, o DDT, as Partes precisam restringir sua produção e uso, sendo este processo chamado de Restrição. A Convenção também requer das Partes que substâncias presentes nos Anexos A e B tenham suas importações e exportações interrompidas, uma vez que toda produção e uso dessas substâncias já tenham sido banidos. Os POPs listados no Anexo C (Produção Não-intencional), que são subprodutos não intencionais de processos industriais, incluem dioxinas, furanos, hexaclorobenzeno, e PCBs (de fontes de combustão). O Anexo C também inclui um guia geral com medidas de prevenção e redução de emissões dessas substâncias, assim como orientações sobre Melhores Tecnologias Disponíveis/Melhores Práticas Ambientais (*Best Available Technologies/Best Environmental Practices* - BAT/BEP). A Convenção também exige que as Partes desenvolvam um Plano Nacional de Ação, bem como a implementação das orientações de BAT/BEP (Convention).

Outras substâncias que apresentam algumas das características dos POPs podem ser incorporadas na Convenção, mas devem primeiramente passar por um procedimento de avaliação no âmbito da Convenção de Estocolmo. O Comitê de Revisão dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPRC) realiza o trabalho científico e tecnológico necessário de revisão de propostas submetidas pelas Partes à Convenção, a fim de listagem de novas substâncias químicas como POPs. Os procedimentos gerais adotados são os seguintes (UNSC 2007):

1. Processo de seleção (Artigos 8-1 a 8-5, critério do Anexo D) (UNSC 2007): busca excluir propostas de substâncias que não atendam critérios necessários de seleção ou para as quais não existem dados suficientes.

2. Perfil de risco (Artigo 8-6 do Anexo E): (UNSC 2007): é preparado um relatório técnico detalhado que avalia se “aquela substância química em questão, devido a seu

the production and use of the substances listed on the Annex A (aldrin, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex, toxaphene and non-dioxin like PCBs), and this is called Elimination process. Countries are also required to restrict the production and use of DDT, the only chemical listed in the Annex B, and this is called Restriction procedure. The Convention also requires Parties to ban imports and exports of Annex A and Annex B substances, once they have banned all production and use of these substances. Those POPs that are unintentional by-product of industrial processes are listed in Annex C (Unintentional Production), and these include dioxins, furans, hexachlorobenzene, and PCBs (from combustion sources). Annex C also provides general guidance on prevention and release reduction measures, as well as guidelines on BAT/BEP (Best Available Technologies/Best Environmental Practices). The Convention requires Parties to develop a national action plan, as well as the implementation of BAT/BEP (Convention).

Other substances that may possess part of their characteristics may be incorporated to the Convention, but first they should pass through a process of submission under the Stockholm Convention. The Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC) performs the scientific and technical work required for reviewing proposals submitted by Parties to the Convention for listing new chemicals in the POPs list. The adopted general procedures are the following (UNSC 2007):

1. Screening process (Articles 8-1 to 8-5; criteria Annex D) (UNSC 2007): to exclude chemical proposals that does not have sufficient data or do not fulfill the screening criteria.

2. Risk profile process (Article 8-6; Annex E) (UNSC 2007): a detailed technical report is prepared expanding on the screening criteria data and additional information requirements and assessing if: “the chemical is likely, as a result of its long-range environmental transport, to lead to significant adverse human health or ecological effects such that global action is warranted.”

3. Risk management/socioeconomic considerations process (Article 8-7; Annex F) (UNSC 2007): subsequent to an affirmative finding from the risk profile, management options are evaluated for the proposed substance, taking on consideration technical and socioeconomic considerations.

4. Recommendation to, and decision by, the

transporte a longas distâncias, trará provavelmente efeitos adversos significativos ao meio ambiente e à saúde humana, de forma que uma ação global se torne necessária.”

3. Processo de gerenciamento de risco/considerações socioeconômicas (Artigo 8-7 do Anex F), (UNSC 2007): logo após conclusão afirmativa no perfil de risco da substância em apreço, são levantadas e avaliadas opções de gerenciamento a seu respeito, tomando em consideração aspectos técnicos e socioeconômicos.

4. Recomendações e decisões à Conferência das Partes (COP; Artigos 8-9): tendo por base os perfis de risco e opções de gerenciamento, uma recomendação técnica é apresentada a COP indicando se aquela substância deveria ser considerada para inclusão nos Anexos A, B, e/ou C, e quais medidas de controle deveriam ser acionadas.

5. Ratificações de emendas (Artigo 22-4): cada Parte da Convenção de Estocolmo pode optar por revisar sua concordância quanto à adição ou não de cada nova substância aos Anexos da Convenção.

Durante o processo de avaliação, esses compostos são inseridos em um grupo maior de substâncias denominadas Substâncias Tóxicas Persistentes.

Substâncias tóxicas persistentes

Substâncias Tóxicas Persistentes ou PTS (*Persistent Toxic Substances*) é o nome atribuído a certo grupo de substâncias químicas que causam preocupação devido a sua toxicidade potencial à biota ou à saúde humana. Na realidade, não há uma definição formal ou legal de PTS, mas sim um conceito que foi desenvolvido durante a observação das propriedades destas substâncias no meio ambiente e na biota, em projetos de pesquisa realizados pelo PNUMA. Esses compostos que exibem toxicidade são encontrados em locais remotos, distantes de suas fontes de emissão, e são suficientemente persistentes no meio ambiente, vindo a promover exposições de longa duração. Como os POPs, as PTS podem ser manufaturadas intencionalmente para uso em vários setores industriais, enquanto outras podem ser subprodutos indesejáveis não intencionais de uma ampla gama de processos (industriais, não-industriais e naturais), incluindo a combustão. Muitos PTS constituem um problema histórico, isto é, seu uso massivo em todo o mundo ocorreu em um período durante o qual os possíveis problemas ambientais decorrentes ainda eram desconhecidos. Além disso, a ampla comercialização e industrialização que ocorreu há cerca de 50 anos aumentou a demanda e o ritmo de produção de compostos químicos, baseando-se em processos químicos ambientalmente inadequados, inclusive no tocante ao gerenciamento de resíduos (Whyllie, Albaiges *et al.* 2003).

Atualmente, alguns PTS foram apresentados a Convenção e estão sendo considerados pelo Comitê de Revisão de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPRC).

Conference of the Parties (COP; Article 8-9): based on the risk profile and management options, a technical recommendation is made to the COP whether a chemical should be considered for listing in Annexes A, B, and/or C, and what control measures should be invoked.

5. Ratification of amendments (Article 22-4): each Party to the Stockholm Convention may opt to review its concurrence with the addition of each new chemical to the Annexes.

Meanwhile all this process is taking place, they are included in a wider group called Persistent Toxic Substances.

Persistent toxic substances

A certain group of chemicals that could be of concern due to their potential toxicity to ecosystems or humans is termed Persistent Toxic Substances or PTS. There is no formal or legal definition of PTS, but rather the concept was developed during the observation of the properties of these substances in the environment and in the biota, and in research projects done by the United Nations Environmental Program. These chemicals exhibit toxicity, are found in areas far from the sources and have characteristics of environmental persistence so that long-term exposures might result. Similarly to POPs, persistent toxic substances may be manufactured intentionally for use in various sectors of the industry, one important sub-group being pesticides, while others may be formed as by-products during a variety of processes (industrial, non-industrial and natural), including combustions. Many PTS are an historical problem, i.e., their massive and world-wide use occurred during a time of unawareness of the environmental problems potentially caused by them. In addition, the extensive commercialization and industrialization that was undertaken some fifty years ago increased the demand and pace for the production of chemicals and the development of environmentally poor processes, even in waste management (Wong 2003).

Various PTS are being presented to and considered by the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC) of the Stockholm Convention. The ones that are most likely to be included as POPs as quick as possible are: alpha-hexachlorocyclohexane (α -HCH), beta-hexachlorocyclohexane (β -HCH), pentachlorobenzene, short-chained chlorinated paraffins (SCCP), octabromodiphenyl ether (OBDE),

Aqueles a ser incluídos na lista de POPs o mais breve possível são: alfa-hexaclorociclohexano (α -HCH), beta-hexaclorociclohexano (β -HCH), pentaclorobenzeno, parafinas cloradas de cadeia curta (short-chained chlorinated paraffins, SCCP ou PCCC), octabromodifenil éter (OBDE), clordecona, hexabromobifenila (HxBB), lindano, pentabromodifenil éter (PeBDE) e perfluorooctano sulfonato (PFOS). Outros compostos podem ser apresentados brevemente à Convenção, assim que forem reconhecidos como altamente tóxicos, persistentes, passíveis de bioacumulação e biomagnificação. Algumas das substâncias que podem ser ou já estão sendo consideradas pelo POPRC são apresentadas na Tabela 1 (UNSC 2007), em que são apresentadas de acordo com os seguintes critérios (USEPA 2002; Whyllie, Albaiges et al. 2003):

Prioridade alta: expectativa de exposição humana devida às concentrações presentes no meio ambiente e nos alimentos ou produtos vendidos diretamente ao consumidor, incluindo a exposição dos grupos vulneráveis. E/ou: expectativa de exposição da biota, devido aos padrões de uso e emissão da substância, assim como sua persistência e capacidade de bioacumulação.

Prioridade média: a exposição humana não é esperada. A expectativa de exposição da biota existe devido aos padrões de uso e emissão da substância, entretanto, o composto não é bioacumulativo e é passível de biodegradação.

Prioridade baixa: a exposição humana e da biota não é esperada.

A maior parte desses compostos pode agir como disruptores endócrinos (DEs), os quais, na verdade, são uma classe de substâncias químicas fabricada pelo ser humano, suspeita de interferir nos sistemas endócrinos tanto da vida selvagem quanto dos seres humanos. Os efeitos dos DEs são cruciais durante o desenvolvimento fetal e infantil. Suas interferências nos sistemas de reprodução e imunológico têm sido reportadas em peixes, jacarés, focas e em diversos pássaros. Atualmente, a seguinte definição tem sido empregada como base de discussão e também para a classificação de substâncias como DEs (ENV 2000): um disruptor endócrino é uma substância ou mistura de substâncias exógenas que altera as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos à saúde de um organismo intacto ou à sua descendência ou (sub) populações. Os disruptores endócrinos podem ser divididos em duas classes: 1. hormônios naturais; 2. substâncias artificiais, nas quais se incluem hormônios produzidos sinteticamente, substâncias químicas sintetizadas para diversos usos na indústria, na agricultura ou em bens de consumo. Esta segunda classe inclui também subprodutos de alguns processos industriais. De todos esses compostos listados na Tabela 1, dois receberão nossa atenção especial devido a sua ampla distribuição e/ou variedade de seus efeitos: perfluorooctano sulfonato (PFOS) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAHs).

chlordecone, hexabromobiphenyl, lindane, pentabromodiphenyl ether (PeBDE), perfluorooctane sulfonate (PFOS). Others may be presented soon, as they are recognized as highly toxic, persistent and may undergo bioaccumulation and biomagnification. Some compounds that may be or are being considered by the POPRC as POPs candidates are presented in Table 1 (UNSC 2007), where they are classified according to the following guidelines (USEPA 2002; Wong 2003):

High concern: human exposure is expected due to environmental concentrations and those in food or consumer products, also taking on consideration exposure of vulnerable groups. And/or: wildlife exposure is expected due to use and emission patterns, and the chemical is persistent and bioaccumulative.

Medium concern: human exposure is not expected. Wildlife exposure is expected due to use and emission patterns, but the chemical is readily biodegradable and not bioaccumulative.

Low concern: no human exposure, and no wildlife exposure.

*A major part of these compounds may also act as Endocrine Disruptor (ED), which are a range of man-made chemicals suspected of interfering with the endocrine systems of both humans and wildlife. The effects of endocrine disruptors are crucial during fetal development and in juveniles. Effects on reproduction and the immune system have been reported for fish, alligators, seals and birds. Currently, the following working definition of endocrine disruptors is being used as a basis for discussions and listing of substances (ENV 2000): an endocrine disruptor is an exogenous substance or mixture that alters function(s) of the endocrine system, and, consequently, causes adverse health effects in an intact organism or its progeny or (sub) populations. Two classes of endocrine disruptors can be distinguished: 1. natural hormones; 2. man-made substances which include synthetically-produced hormones, man-made chemicals designed for uses in industry, in agriculture and in consumer goods. This second class also includes chemicals produced as by-products of industrial processes. From all these compounds as listed in following Table 1, two may receive our special attention due to its large distribution and/or variety of effects: PFOS and PAHs (*Polycyclic**

Tabela 1. Algumas substâncias tóxicas persistentes e sua relevância / Table 1. Some persistent toxic substances and its relevance

Origem Origins	Substâncias Tóxicas Persistentes Persistent Toxic Substances	Prioridade e fonte de referência / Concern and source of reference
Agrotóxicos <i>Pesticides</i>	Atrazina / <i>Atrazyn</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003), E(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HIGH(Wong 2003), ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Lindano (γ-HCH) <i>Lindane (γ-HCH)</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HIGH(Wong 2003), ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Hexa-cloro ciclohexanos (HCH) <i>Hexachlorocyclohexanes (HCH)</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HIGH(Wong 2003), ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Clordecone / <i>Chlordecone</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) / HIGH (Wong 2003)
	Pentaclorofenol / <i>Pentachlorophenol</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) / HIGH (Wong 2003)
	Endosulfan / <i>Endosulphan</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HIGH (Wong 2003) ED (COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Organoestanosos / <i>Organotin</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HIGH (Wong 2003) ED (COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Carbedazim / <i>Carbedazim</i>	PGV, DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HPV, ED (COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Propanil / <i>Propanyl</i>	PGV, DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HPV, ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Maneb / <i>Maneb</i>	ALTA, E(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HIGH, ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Simazina / <i>Simazine</i>	PGV, DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000) HPV, ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)
Produtos Industriais <i>Industrial Products</i>	Organochumbo / <i>Organolead</i>	(Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) / (Wong 2003)
	Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs) <i>Brominated and polybrominated biphenyls and biphenyl ethers (PBBs and PBDEs)</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) HIGH(Wong 2003)
	Hexa-bromo Bifenilas / <i>Brominated biphenyls</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) / HIGH (Wong 2003)
	Ftalatos e seus ésteres <i>Phthalates and their esters</i>	MÉDIA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) / MEDIUM (Wong 2003)
	Parafinas Cloradas de Cadeias Curtas <i>Short Chain Chlorinated Parafins</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) HIGH (Wong 2003)
	Nonil/octil fenóis / <i>Nonyl- and isoctyl phenol</i>	MÉDIA (ENV 2000; Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) MEDIUM (Wong 2003), ED (COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Perfluoro octano Sulfonato (PFOS) <i>Perfluoro Octane Sulphonate (PFOS)</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) HIGH (Wong 2003)
	Octacloro estireno / <i>Octachlorostyrene</i>	AP (ENV 2000) / HP, ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)
	Bifenilas Polibromadas (PBBs) <i>Polybrominated biphenyls (PBBs)</i>	ALTA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003), DE(COM/EC1999/706 final 1999; ENV 2000) HIGH(Wong 2003), ED (COM/EC1999/706final; ENV 2000)
Bisfenol A / <i>Bisphenol A</i>	ALTA – PGV (ENV 2000) / HIGH, HPV, ED(COM/EC1999/706final; ENV 2000)	
Sub-produtos Não Intencionais da Indústria de Papel e Celulose <i>Unintentional By-products of the Pulp & Paper Industry</i>	Reteno (HPAs) / <i>Retene (PAH)</i>	(Fragoso, Parrott <i>et al.</i> 1998) / (Hodson 1998)
	Clorofenóis / <i>Chlorophenols</i>	(Freire, Duran <i>et al.</i> 2002; Pedroza, Mosqueda <i>et al.</i> 2007) (Kubota 2002; Rodriguez-Vazquez 2007)
	Éteres fenílicos Policlorados (OH-PCDEs e MeO-PCDEs) / <i>Polychlorinated phenyl ethers</i>	(Koistinen, Kukkonen <i>et al.</i> 2007) / (Vartiainen 2007)
	β-sitosterol	(Tremblay and Kraak 1999) / (Kraak 1999)
	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) – Processos Industriais e de combustão <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) – from Industrial Process and combustion sources</i>	MÉDIA (Whyllie, Albaiges <i>et al.</i> 2003) MEDIUM(Wong 2003)

DE = Disruptor Endócrino; PGV = Produzido em Grande Volume; AP = Alta Persistência / ED = Endocrine Disruptor; HPV = High Production Volume; HP = Highly Persistent

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são substâncias que consistem de dois ou mais anéis benzênicos que podem se unir em diferentes configurações e que contêm somente átomos de carbono e de hidrogênio. PAHs podem ser produzidos por fontes antropogênicas ou naturais, como vulcões e incêndios florestais. As fontes antropogênicas são predominantes, sendo esses compostos formados por todos os processos que envolvem a queima de combustíveis carbonáceos (carvão, óleo, madeira,

Aromatic Hydrocarbons).

Polycyclic aromatic hydrocarbons consist of two or more benzene rings which may be joined in different configurations and which contain carbon and hydrogen atoms only. PAHs are generated by both natural and anthropogenic sources. The former includes volcanoes and natural fires. However, anthropogenic sources

cigarros, etc.). A síntese intencional de PAHs é muito pequena, limitando-se à produção de alguns corantes e de reagentes para pesquisa e para propósitos analíticos. Em condições ambientais, os compostos do tipo PAH se encontram predominantemente aderidos ao material particulado, principalmente às partículas mais finas desses particulados. Eles possuem alta mobilidade ambiental, pois passam pelos processos de deposição e re-volatilização entre as matrizes: ar, solo e água. Outro aspecto importante é a contribuição negativa de derivados desses compostos à saúde humana. Em particular, derivados nitro-PAHs, que podem se formar rapidamente durante os processos de combustão, têm demonstrado capacidade de induzir leucemia, além de tumores mamários e de cólon em animais em testes de laboratório. A exposição humana a PAHs ocorre principalmente por três vias: inalação, ingestão e contato com a pele. O efeito principal da exposição pelas vias aéreas é o câncer de pulmão, mas existem evidências que indicam também incidência de câncer de bexiga e de pele (IARC 1998).

Existem muitas fontes de emissões aéreas de PAHs, que podem ser divididas em evaporativas e térmicas. As fontes evaporativas incluem o uso de produtos que contêm alcatrão de hulha, a partir dos quais PAHs evaporam lenta e continuamente durante e após seu uso e aplicação. São fontes tradicionais desse tipo de emissão: processos de preservação de madeira que utilizam creosoto e carbolíneo (óleo de antraceno), cobertura isolante contendo alcatrão para proteção de telhados ou pavimentação de rodovias. Entretanto, emissões desse tipo de material vêm decrescendo nos últimos anos devido às restrições relativas à concentração de PAHs nesses materiais e à sua utilização, tornando-os, conseqüentemente, fontes de menor importância. Por outro lado, as emissões térmicas são provenientes de uma ampla gama de fontes: combustão de sólidos como madeira, hulha e carvão, e também pelo uso de combustíveis automotivos como óleo diesel, gasolina e querosene (Armstrong, Tremblay *et al.* 1991; ATSDR 1995; Luthe, Uloth *et al.* 1998). Condições de combustão incompleta produzem emissões com altas concentrações de CO e PAHs. A literatura científica apresenta a hipótese de que os PAHs participam diretamente nas reações que levam a formação de PCDD/PCDFs (Benfenati, Mariani *et al.* 1991; Wilhelm, Stieglitz *et al.* 2001).

Recentemente, estudos de monitoramento da vida selvagem e de seres humanos têm identificado ácidos perfluoroalquilados (*perfluoroalkyl acids* - PFAAs) distribuídos de forma global. Isso levou à realização de novas investigações no sentido de ampliar a compreensão do perigo que essa classe de compostos pode oferecer, bem como de melhor elucidar o padrão de distribuição desses compostos nas diversas matrizes ambientais. O foco principal de atenção situou-se nos estudos toxicológicos dos dois compostos mais importantes da classe dos PFAAs: o ácido perfluoro-octanóico (*perfluorooctanoic acid* - PFOA) e o sulfato de perfluoro-octanona (*perfluorooctane sulfate* - PFOS). As propriedades químicas anfóteras dos PFAAs fazem com que

dominate, with PAHs being formed in all processes that combust carbonaceous fuels (coal, oil, wood, cigarettes, etc.). There is very limited manufacture of PAHs for use in a small number of products, such as some dyes, and for research and analytical purposes. PAH compounds are predominantly found in the particulate phase under ambient conditions, attached to dusts or fine particles. They are highly mobile throughout the environment via deposition and re-volatilization between air, soil and water bodies. An additional complication is the contribution of PAH derivatives to overall health effects. In particular, nitro-PAH derivatives that may be readily formed during combustion processes have been shown to induce leukemia and tumors of the mammary glands and the colon in laboratory animals. Human exposure to PAHs compounds principally occurs through inhalation of contaminated air, dermal contact and ingestion. The principal effect from exposure via the ambient air is regarded as lung cancer, though there are also links to skin cancers and bladder cancer (IARC 1998).

There are many sources of PAH releases to air and they can be divided into two types, evaporative and thermal. Evaporative sources include the use of products containing coal tar from which PAH slowly evaporates to the air during and after use or application. Traditional sources of this kind include wood preservation using creosote and carbolíneo, and tar for roofing and road paving. During the past decade, emissions from these sources have decreased due to restrictions on both use and PAH content of materials. Thermal emissions come from a wider range of sources, combustion of solid fuels like wood, peat and coal, and the use of automotive fuels like diesel oil (Therriault 1991; ATSDR 1995; Karidio 1998). Poor combustion conditions produce high emissions of PAHs as well as carbon monoxide. It has been proposed that PAHs may also participate directly in the reactions leading to PCDD/PCDFs formation (Zucotti 1991; Will 2001).

In recent years, human and wildlife monitoring studies have identified perfluoroalkyl acids (PFAA) worldwide. This has led to efforts to better understand the hazards that may be inherent in these compounds, as well as the global distribution of the PFAAs. Much attention has focused on understanding the toxicology of the

eles sejam excelentes tensoativos (Falandysz, Taniyasu *et al.* 2006). O fluoreto de perfluorooctanosulfonila (*perfluorooctanesulfonyl-fluoride* – POSF) derivado do PFOS e compostos a ele relacionados são encontrados em mais de 200 produtos, que são destinados tanto a uso industrial como para emprego direto pelo consumidor. Alguns exemplos destes produtos podem ser citados: materiais resistentes a manchas, água e solo usados em tecidos de confecções e de decoração, carpetes, roupas de couro, assim como produtos a base de papel resistente a gordura utilizados em embalagens para alimentos; placas eletrônicas; tensoativos para banhos galvânicos de peças eletrônicas; emulsificantes para fotografia; fluidos hidráulicos para aviação; espuma para extintores de incêndio; tintas, adesivos, ceras e vernizes (Renner 2001; Seacat, Thomford *et al.* 2002). O PFOA é usado também como emulsificante na produção de politetrafluoroetileno (PTFE – TEFLON), assim como na produção de outros fluoropolímeros e fluoroelastômeros.

Aspectos ecotoxicológicos

Em geral, os animais desempenham o papel de sentinelas no que diz respeito à

saúde humana. Muito embora a situação ideal fosse aquela em que a concentração de POPs na natureza fosse próxima de zero, devemos reconhecer que com sua distribuição global, sua persistência e os avanços tecnológicos das técnicas analíticas, a capacidade dos pesquisadores de detectarem a presença desses compostos aumentou muito, principalmente em espécies posicionadas no topo da cadeia alimentar. Neste contexto, alguns cuidados devem ser tomados no momento de comparar dados obtidos para os POPs, pois tanto as unidades de medida quanto os protocolos analíticos e a forma de apresentação dos dados podem variar.

O plâncton é considerado o primeiro passo da cadeia na transferência de um poluente no sistema ambiental aquático (Stange e Swackhamer 1994; Larsson, Andersson *et al.* 2000), sendo que organismos produtores, como o fito-plâncton, têm sido considerados o passo inicial do transporte de POPs na cadeia alimentar (D. L. Swackhamer e Skoglund 1993; Stange e Swackhamer 1994; Swackhamer, Pearson *et al.* 1998; Wallberg e Andersson 1999). Mais recentemente, as bactérias têm demonstrado desempenhar um papel importante como parte da matriz adsorvente de POPs (Broman, Näf *et al.* 1996; Larsson, Andersson *et al.* 2000).

Inicialmente, os peixes e outros animais contaminaram-se com resíduos de POPs logo após sua introdução no meio ambiente, alcançando pico de concentração nos anos 70. Logo a seguir, quando o uso desses compostos começou a ser limitado nos países desenvolvidos, sua concentração nas matrizes ambientais começou a cair rapidamente e no decorrer dos últimos 20 anos tem se aproximado do nível de base que dá início aos efeitos deletérios. Entretanto, ainda se observa concentração significativa de POPs em animais selvagens, mesmo que a produção desses


two most widely known PFAAs: perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfate (PFOS). The physical properties of PFAAs render these chemicals ideal surfactants (Schulte-Oehlmann 2006). Perfluorooctanesulfonyl-fluoride (POSF) and termor related products are found in over 200 industrial and consumer applications, ranging from water-, soil- and stain-resistant coatings for clothing fabrics, leather, upholstery, and carpets to oil-resistant coatings for paper products approved for food contact (packages), electroplating, electronic etching bath surfactants, photographic emulsifiers, aviation hydraulic fluids, fire-fighting foams, paints, adhesives, waxes and polishes (Renner 2001; Butenhoff 2002). PFOA is used as an emulsifier in the production of polytetrafluoroethylene (PTFE – TEFLON), as well as other fluoropolymers and fluoroelastomers.


Ecotoxicological aspects

Animals often act as sentinels for human health. Although concentrations at zero levels would be the preferred value for all of the POPs, it must be recognized that with the global distribution of these pollutants, their persistence and modern laboratory equipment, scientists will invariably be able to detect some level of pollutant, especially in species higher on the food chain. Care must also be taken in comparisons between different studies because units of measurement, analytic protocols and methods of reports may vary.

Plankton organisms are the first link for pollutant transfer in the aquatic systems (Swackhamer 1994; Lundberg 2000) and producers such as phytoplankton have been considered as the initial step for transport of POPs in food chains (Skoglund 1993; Swackhamer 1994; Schottler 1998; Andersson 1999). Recently, bacteria has also shown an important role as an adsorptive matrix for POPs (Wallberg 1996; Lundberg 2000).

First, fish and wildlife became contaminated with POPs residues soon after they were introduced, reaching maximum concentrations in the early 1970s. Second, when use of these compounds was restricted in the developed world, concentrations in environmental matrices began decreasing immediately, and within approximately 20 years had decreased to concentrations at or near the threshold for effects. Even though

compostos tenha sido interrompida há mais de 25 anos. Esse efeito prolongado ocorre pelo fato de que, uma vez introduzidos no ambiente, os POPs permanecem por longo tempo, até que suas concentrações atinjam níveis não detectáveis nas matrizes ambientais. Além disso, verifica-se que a taxa de decréscimo das concentrações de POPs no ambiente é menor hoje do que foi quando o uso desses compostos começou a sofrer restrições. Esta taxa inferior é causada em parte pela liberação contínua de POPs de fontes do tipo reservatório, ou seja, aquelas que mantiveram esses compostos imobilizados por muito tempo, tais como sedimentos e/ou solos contaminados. Outra possível fonte é o transporte atmosférico de longo alcance, pois alguns países ainda utilizam alguns desses compostos, que podem passar por evaporação e, conseqüentemente, alimentar corpos hídricos distantes (USEPA 2002). Soma-se a tudo isso a emissão de novos compostos no meio ambiente, estes muitas vezes desconhecidos, gerando efeitos similares ou novos na biota. 

the manufacture of these compounds ceased over 25 years ago, they remain at significant concentrations in wildlife. This lingering effect occurs because concentrations of POPs, once introduced into the environment, take a long time to decrease to non-detectable concentrations. Third, current concentrations in biota are no longer decreasing at the same rate that they once were. This slower rate is caused in part by the continuous input from reservoir sources (e.g. polluted sediments) and other sources to the water bodies, and from long-range atmospheric transport (USEPA 2002). Additionally to this, currently new, sometimes unknown compounds are being discharged into the environment, adding effects to the biota. 

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- 1 - AMAP (1998). *AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues*. Oslo, Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP).
- 2 - AMAP (2000). *PCB in the Russian Federation: Inventory and proposals for priority remedial actions*. Oslo, Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP).
- 3 - Armstrong, B., C. Tremblay, et al. (1991). "Lung cancer mortality and polynucleararomatic hydrocarbons: a case-cohort study of aluminium production workers in Arvida, Quebec, Canada." *American Journal of Epidemiology*(139): 250-262.
- 4 - ATSDR (1993). *Toxicological profile for aldrin/ dieldrin*. U. S. D. o. H. a. H. Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR.
- 5 - ATSDR (1995). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. Update. U. D. o. H. a. H. Services, Agency for Toxic Substances Disease Registry.
- 6 - ATSDR (1996). *Toxicological profile for endrin and endrin aldehyde*. W. The Department of Food Safety, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- 7 - ATSDR (2000). *Draft toxicological profile for DDT/ DDD/DDE (update)*. U. S. D. o. H. a. H. Services.
- 8 - Axegård, P., J. Carey, et al. (1997). *Minimum Impact mills: Issues and Challenges*. Alliance for Environmental Technology. Retrieved August 28, 2007.
- 9 - Benfenati, E., G. Mariani, et al. (1991). "De novo" synthesis of PCDD, PCDF, PCB, PCN, and PAH in a pilot incinerator. *Chemosphere* 22: 1045-1052.
- 10 - Broman, D., C. Näf, et al. (1996). "The significance of bacteria in marine waters for the distribution of hydrophobic organic contaminants." *Environmental Science and Technology* 30: 1238-1241.
- 11 - Buehler, S. S., I. Basu, et al. (2004). *Causes of Variability in Pesticide and PCB Concentrations in Air near the Great Lakes*. *Environmental Science and Technology* 38: 414-422.
- 12 - Carson, R. (1962). *Silent Spring*. Boston, Houghton Mifflin.
- 13 - Chemicals, U. (2005). *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. Geneva, UNEP. 2007.
- 14 - Convention, U. N. S. Retrieved August 19, 2007, 2007, from <http://www.pops.int/>.
- 15 - D.L.Swackhamer and R. S. Skoglund (1993). *Bioaccumulation of PCBs by algae: kinetics versus equilibrium*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12: 831-838.
- 16 - ENV, E. C. D. (2000). *Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption: - preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting*. Final report. Delft, The Netherlands.
- 17 - Environment, E. C. D. (1999). *Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data*.
- 18 - EU (1999). *European Commission DG Environment Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data*.
- 19 - Falandysz, J., S. Taniyasu, et al. (2006). *Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast?* *Environmental Science and Technology* 40: 748-751.
- 20 - Harrison, K. (2002). *Ideas and Environmental Standard-Setting: A Comparative Study of Regulation of the Pulp and Paper Industry" Governance: An International Journal of Policy, and Institutions* 15(1): 65-69.
- 21 - Herxheimer, K. (1899). *Chloracne*. "Munchener Med Wochenschr" 46: 278.

- 22 - IARC (1998). *Certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds*. Lyon, France, International Agency Research on Cancer: V. 3.
- 23 - Larsson, P., A. Andersson, et al. (2000). *Persistent organic pollutants (POPs) in pelagic systems*. *Ambio* 29: 202-209.
- 24 - Luthe, C., I. Karidion, et al. (1997). *Towards controlling dioxin emissions from power boilers fuelled with salt-laden wood waste*" *Chemosphere* 35: 557-574.
- 25 - Luthe, C., V. Uloth, et al. (1998). *"Characterizing polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from hog fuel boilers."* *Pulp & Paper Canada* 99(12): 118-124.
- 26 - Manz, A., D. Flesch-Janys, et al. (1991). *Cancer Mortality Among Workers in Chemical Plant Contaminated With Dioxin*. *Lancet* 338: 959-964.
- 27 - Mull, J. (2007). *The enduring power of Rachel Carson's message*. Salt Lake Tribune. Salt Lake City.
- 28 - Porta, M., E. Zumeta, et al. (2003). *Persistent Toxic Substances and Public Health in Spain*. *International Journal of Occupational and Environmental Health* 9: 112-117.
- 29 - Renner, R. (2001). *Growing concern over perfluorinated chemicals*. *Environmental Science and Technology* 35: 154A-160A.
- 30 - Ritter, L., K. R. Solomon, et al. (1995). *A review of selected persistent organic pollutants – Report for the International Programme on Chemical Safety (UNEP/ILO/WHO)*.
- 31 - Seacat, A. M., P. J. Thomford, et al. (2002). *Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys*. *Toxicological Sciences* 68: 249-264.
- 32 - Stange, K. and D. L. Swackhamer (1994). *Factors affecting phytoplankton species-specific differences in accumulation of 40 polychlorinated biphenyls (PCBs)*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13: 1849-1860.
- 33 - Swackhamer, D. L., R. F. Pearson, et al. (1998). *Toxaphene in the Great Lakes*. *Chemosphere* 37: 2545-2561.
- 34 - Tanabe, S., M. Watanabe, et al. (2004). *PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs in Albatross from the North Pacific and Southern Oceans: Levels, Patterns, and Toxicological Implications*. *Environmental Science and Technology* 38: 403-413.
- 35 - Thompson, K. M. and J. D. Graham (1997). *Producing Paper without Dioxin Pollution. The Greening of Industry: A Risk Management Approach*. H. U. Press. Cambridge, Harvard University Press.
- 36 - UNEP. (2001). *Governing Council Decisions 21/4" from*
<http://www.pops.int/documents/background/gcdecision/Default.htm>.
- 37 - UNEP. (2006). *Revised Draft Guidelines on Best Available Techniques and Provisional Guidance on Best Environmental Practices*. from
http://www.pops.int/documents/guidance/batbep/batbepguide_en.pdf.
- 38 - UNEP. (2006). *UNEP/POPS/COP2. Retrieved August 19, 2007, 2007*, from
http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm.
- 39 - UNEP. (2008). *Stockholm Convention on Persistent Pollutants*. from
<http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatification/tabid/252/language/en-US/Default.aspx>.
- 40 - UNEPa. *Retrieved August 2nd, 2007*, from <http://www.pops.int/documents/guidance/>.
- 41 - UNSC. (2007). *"POPRCa"* from <http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/organization.htm>.
- 42 - UNSC. (2007). *"POPRCc"* from http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/AnnexF_en.pdf.
- 43 - UNSC. (2007). *"UNSC"* from http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/AnnexE_en.pdf.
- 44 - USEPA (2000). *Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8 - Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds*. Review Draft. N. C. f. E. A. Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency.
- 45 - USEPA (2002). *The Foundation for Global Action on Persistent Organic Pollutants: A United States Perspective*/EPA, Office of Research and Development. EPA/600/P- 01/003F.
- 46 - Wallberg, P. and A. Andersson (1999). *Determination of adsorbed and absorbed polychlorinated biphenyls (PCBs) in seawater microorganisms*. *Marine Chemistry* 64: 287-299.
- 47 - Whyllie, P., J. Albaiges, et al. (2003). *UNEP Global Report on POPs 2003 - Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substance*. Retrieved August 2nd, 2007, from http://www.chem.unep.ch/pts/gr/Global_Report.pdf.
- 48 - Wiktelius, S. and C. A. Edwards (1997). *Organochlorine Residues in African Fauna: 1971 – 1995*. *Reviews on Environmental Contamination and Toxicology* 151: 1-37.
- 49 - Wilhelm, J., L. Stieglitz, et al. (2001). *Mechanistic studies on the role of PAHs and related compounds in PCDD/F formation on model fly ashes*. 42: 797-802.
- 50 - WWF, D. (2004). *Bad Blood? A Survey of Chemicals in the Blood In European Ministers – Safer chemicals for a Healthier Future*. Retrieved August 10, 2007, 2007, from <http://www.worldwildlife.org/toxics/pubs/badblood.pdf>.
- 51 - Yoshida, K., S. Ikeda, et al. (2000). *Assessment of Human Health Risk of Dioxins in Japan*. *Chemosphere* 40: 177-185.
- 52 - Zheng, M.-H., Z.-C. Bao, et al. (1997). *Levels of PCDDs and PCDFs in the Bleached Pulp from Chinese Pulp and Paper Industry "* *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59: 90-93.
- 53 - Zheng, M.-H., Z.-C. Bao, et al. (2001). *Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Paper Making from a Pulp Mill in China*. *Chemosphere* 44: 1335-1337