

# AS IMPLICAÇÕES DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO PARA A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Ewelín M. P. N. Canizares<sup>1</sup> e Cláudia Alcaraz Zini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fundação Estadual de Proteção Ambiental, FEPAM  
ewelinmpc@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS  
cazini@iq.ufrgs.br

## 1. Introdução

Há quarenta anos atrás (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 são um grupo restrito de compostos químicos orgânicos que exibem as propriedades definidas na Tabela 1, de 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 destes 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 destes compostos, como por exemplo, 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 destes 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.

## **2. A Convenção de Estocolmo**

A Convenção de Estocolmo das Nações Unidas foi implementada no dia 17 de Março de 2004, depois da ratificação do 50º país (Convention). Hoje em dia, 148 nações ratificaram a Convenção, e elas são chamadas de Partes. Na Convenção, um dado estado ou nação pode ser um Signatário, um Participante, ou Parte. A assinatura desta Convenção foi aberta em Estocolmo para todas as organizações regionalmente e economicamente integradas, e estados independentes, ali presentes em 23 de maio de 2001, e na sede das Nações Unidas em Nova Iorque no período de 24 de maio de 2001 a 22 de maio de 2002 e, após esse período, o processo de assinatura foi encerrado. Por este motivo a Convenção possui um número fixo de 152 Signatários. Desde então, toda e qualquer nação que acesse a Convenção é chamada de Participante. Se uma

dada nação conclui todo o processo de ratificação, ela se torna uma Parte. Ser uma Parte significa que um dado Estado ou Organização regionalmente e economicamente integrada concorda em estar ligado à Convenção, e que o mesmo se encontra vigente nesta nação. Atualmente (agosto 2007) 148 nações são Partes e 183, dos 191 membros da Organização das Nações Unidas, são Participantes da Convenção. Todos os países participantes encontram-se listados na Tabela 2.

O objetivo principal da Convenção de Estocolmo é proteger a saúde humana e o meio ambiente dos principais efeitos deletérios dos POPs. No escopo da Convenção encontram-se doze POPs, os quais são chamados de doze sujos: aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex, toxafeno, bifenilas policloradas (*PolyChlorinated Biphenyls*, PCBs), dibenzo dioxinas policloradas (*PolyChlorinated Dibenzo-Dioxins*, PCDDs) e dibenzo furanos policlorados (*PolyChlorinated Dibenzo Furans*, PCDFs) (Convention).

Outros objetivos desta Convenção podem ser citados:

- Promover a utilização, a comercialização, o manejo, transporte, armazenamento e o descarte de POPs, ou de materiais e equipamentos que os contenham, de maneira sustentável e ambientalmente correta, lembrando que o seu conteúdo tóxico deve ser destruído.

- Promover a pesquisa e o desenvolvimento, visando a aplicação das Melhores Tecnologias Disponíveis (*Best Available Technologies*, BAT) e das Melhores Práticas Ambientais (*Best Environmental Practices*, BEP).

As propostas da Convenção de Estocolmo são:

- ✓ Eliminação dos POPs, iniciando esta ação pelos doze sujos;
- ✓ Respalda a transição que levará ao uso de alternativas mais seguras;
- ✓ Eliminação dos equipamentos já existentes que contêm POPs, como por exemplo transformadores ou capacitores que contêm PCBs. Esta responsabilidade pesa sobre os países Partes e tem prazo até 2025.

- ✓ Promoção da limpeza (*clean up*) de equipamentos que contêm PCBs;

- ✓ Designação de novos POPs para que sejam também alvo de ações para minimização de impacto ambiental e avaliação no Comitê de Revisão de

Poluentes Orgânicos Persistentes, POPRC (*Persistent Organic Pollutants Review Committee*);

- ✓Trabalho em conjunto por um futuro livre de POPs;

- ✓Delinear as atuais fronteiras de cooperação, assim como futuras cooperações no sentido de fazer convergir as Convenções sobre Compostos Químicos Perigosos e Resíduos: A Convenção de Basel, A Convenção de Roterdã e a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes.

A Convenção exige que as Partes eliminem ou minimizem a produção, uso, importação e exportação dos POPs intencionalmente produzidos, com exceção do DDT. O uso deste último no controle de vetores, de acordo com as normas da Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization, WHO* ou *OMS*) será permitido até que outras alternativas viáveis sejam encontradas. No que diz respeito aos POPs produzidos de forma não intencional, dioxinas, furanos, HCB e PCBs, as Partes devem minimizar suas emissões e, quando possível, eliminá-las no contexto das fontes antropogênicas. Nos casos de países em desenvolvimento ou de países, cujas economias encontram-se em transição, existe um mecanismo de financiamento para implementação da Convenção de Estocolmo, no qual o Fundo Mundial para o Meio Ambiente (*Global Environmental Facility, GEF*) é o principal organismo internacional financiador de projetos de meio ambiente. O GEF possui uma linha de financiamento relativa aos POPs, que provê fundos para o desenvolvimento de Planos Nacionais de Implementação e de Planos de Ação e suas atividades futuras. Até agosto deste ano, 61 Partes já submeteram planos de implementação ao GEF (Convention). A Convenção também requer que a Conferência das Partes (*Conference of Parties, COP*), na sua quarta reunião em 2009, realize uma avaliação da efetividade das ações da Convenção. Esta será a primeira grande avaliação e servirá de base para as avaliações futuras, a serem estabelecidas (UNEP 2006). Essa avaliação terá como foco a busca de dados essenciais, tais como concentração no ar e em tecidos humanos (sangue e/ou leite materno), valendo-se primordialmente de programas existentes (UNEP 2006) (UNEP 2007), como por exemplo Programa de Avaliação e Monitoramento do Ártico (*Arctic Monitoring and Assessment Programme, AMAP*), Projeto de

Amostragem Passiva de Ar (*Global Air Passive Sampling Project, GAPS*), Levantamento Global Relativo ao Leite Humano (*Global Survey of Human Milk*) da WHO (Whyllie, Albaiges et al. 2003

; WHO 2007). A avaliação tem por finalidade fornecer dados gerais sobre os POPs provenientes das cinco regiões das Nações Unidas e estabelecer parcerias e planos estratégicos que incluam o setor da saúde. Acordos adicionais devem ser iniciados de forma a fornecer a COP dados comparáveis de monitoramento, que abordem a presença e o transporte regional e global de POPs, lembrando ainda que existem várias lacunas em relação a esses dados.

## 2.1. Breve Histórico

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 em 1992 e também na adesão a Agenda 21. Em maio de 1995, o Conselho de Administração do Programa Ambiental das Nações Unidas (*United Nations Environment Program, UNEP* ou PNUMA) divulgou sua Decisão 18/32-25, a qual abrange os conteúdos dos capítulos 17 (Proteção dos Oceanos) e 19 (Gerenciamento Ambiental Sustentável de Compostos Químicos Tóxicos) da Agenda 21, e os de outras convenções relevantes, juntamente com o princípio 15 da precaução da Declaração do Rio relativa ao Ambiente e ao Desenvolvimento. Os capítulos 17 e 19 da Agenda 21 preconizam a redução e eliminação das emissões e descargas de organohalogenados e de outros Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como uma ação prioritária. Nesta decisão, o PNUMA convidou o Fórum Intergovernamental de Segurança Química (*International Programme on Chemical Safety, IPCS* ou FISQ), que é um programa conjunto da Organização Internacional do Trabalho (*International Labor Organization, OIT*), da Organização Mundial da Saúde (OMS), bem como do Fórum Internacional de Segurança Química (*Intergovernmental Forum on Chemical Safety, IFCS*) e seu

grupo de trabalho *ad hoc* para iniciar o processo de listagem dos potenciais POPs. Este grupo foi então denominado de Comitê Internacional de Negociações (*Intergovernmental Negotiating Committee, INC*). A lista deveria ter como base o conhecimento já existente a partir da Convenção sobre Poluição Atmosférica Transnacional de Longo Alcance (*Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, CLRTAP*) adotada em Genebra em novembro de 1979 (2007). Este grupo trabalhou nos seguintes objetivos:

- ✓ consolidar as informações relacionadas aos POPs, analisar suas rotas e origens, revisar suas vias de transporte e deposição em nível global;
- ✓ examinar suas fontes, relação risco/benefício e seus usos;
- ✓ avaliar substitutos, sua disponibilidade, custos e eficiência;
- ✓ avaliar estratégias e políticas adequadas;
- ✓ considerar as necessidades peculiares de países em desenvolvimento e daqueles cuja economia se encontra em transição;
- ✓ revisar os resultados e efeitos da Conferência de Washington sobre Fontes Terrestres de Poluição Marinha de 1995, a qual serviu como um dos fundamentos da Convenção de Basel.

Nesta Conferência, houve o reconhecimento do transporte global dos POPs através do ar e do mar, o que resulta em crescentes concentrações dos mesmos em locais distantes do sítio original de uso e descarte. Os primeiros POPs a serem apontados foram aqueles conhecidos como “os doze sujos”, ainda hoje assim designados: nove pesticidas, as bifenilas empregadas como líquido isolante em transformadores e capacitores e os sub-produtos de geração não intencional, as dioxinas (PCDDs) e furanos (PCDFs). Em 1996, o FISQ concluiu que as informações toxicológicas disponíveis eram suficientes para determinar uma ação internacional imediata e orientou a preparação de um instrumento legal que propiciasse a implementação desta ação. O Comitê Internacional de Negociações (INC) trabalhou em várias reuniões ao redor do mundo desde o ano de 1998 até o ano de 2000, finalizando a preparação de um instrumento legal para a implementação de uma ação internacional contra os doze POPs (UNEP 1999).

Em 9 de fevereiro de 2001, o Conselho de Administração do PNUMA acolheu a finalização das negociações da convenção sobre POPs e convocou todos os governos e as organizações regionalmente e economicamente integradas a adotar, e a seguir, assinar a Convenção na Conferência Inicial dos Plenipotenciários, que ocorreu em Estocolmo em maio de 2001. As 92 Partes presentes à reunião decidiram aceitar o instrumento legal internacional ali apresentado, que passou a ser denominado Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes. O Brasil estava ali presente, tornando-se signatário da Convenção (UNEP 2001).

Em 28 de fevereiro de 2003, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes teve seu texto oficialmente traduzido para o português, e enviado ao Presidente da República, que o encaminhou ao Congresso Nacional, recomendando sua aprovação e ratificação. Sendo assim, em 7 de maio de 2004, pelo Decreto número 204/04, seu texto foi aprovado, e em 20 de julho de 2005, o Presidente da República assinou a lei final, incorporando o texto da Convenção de Estocolmo à Constituição brasileira (República 2005).

## **2.2 A Implementação da Convenção, os inventários de POPs e o Toolkit do PNUMA**

A ratificação da Convenção implica na sua implementação, e conseqüentemente na elaboração prévia de um Plano Nacional de Implementação e na execução de um inventário nacional de POPs, com a participação de representantes governamentais, das esferas federal e estadual, organizações não governamentais (ONGs), inclusive com a colaboração das entidades empresariais e de representantes de todos os setores da sociedade brasileira.

Atualmente, 64 Partes da Convenção de Estocolmo, distribuídas em todos os continentes, já apresentaram os seus Planos Nacionais de Implementação (NIPs, *National Implementation Plans*) e completaram seus inventários de fontes geradoras. Estas Partes estão apresentados na Tabela 2.

Normalmente, os países desenvolvidos já têm seus 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 destes inventários não é tão simples. De forma geral, estes países não possuem a infra-estrutura laboratorial para análise destes poluentes e nunca fizeram um inventário completo dos mesmos. A fim de contornar esta falta de informação, o PNUMA fornece um instrumento para realização da estimativa das emissões de dioxinas e furanos, o qual se chama “Instrumental Padronizado para Identificação e Quantificação das Emissões de Dioxinas e Furanos – *Toolkit*” ou simplesmente o *Toolkit*, como será doravante denominado neste texto. (Chemicals 2005; UNEP 2006). O *Toolkit* é uma metodologia destinada a auxiliar os países a estabelecerem seus inventários de dioxinas e furanos tanto em nível nacional, como regional. Ele é uma ferramenta flexível que pode ser aplicada a qualquer tipo de país, sendo especialmente valiosa para aquelas nações que não possuem dados relacionados a emissões de dioxinas e furanos. Nestes casos, é possível fazer uma primeira estimativa das emissões de PCDD/PCDFs e 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, bem 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. Esta estimativa pode ser calculada pela equação básica:

***Potencial da Fonte*** (emissões de dioxinas/ano) = ***Fator de Emissão*** x ***Atividade***

Na Equação acima temos (Chemicals 2005):

***Potencial da Fonte***: é a soma de todos os cálculos, a qual nos fornece o valor do lançamento total de dioxinas e furanos de uma dada fonte em um ano.

**Fatores de Emissão:** são estimados em uma variedade de experimentos e estudos científicos, que se encontram parcialmente documentados na literatura, e variam de acordo com os processos de formação e condições operacionais.

**Atividade:** é expressa pela quantidade bruta de material que alimenta o processo ou, pela quantidade produzida de produto, ou pela quantidade emitida de material por ano.

Fatores de emissão podem ser alterados, e atualmente, grupos de trabalho estão avaliando os que são atribuídos aos processos de queima e combustão, como a geração de calor e energia, assim como os processo de queima a céu aberto. Estes processos possuem uma dificuldade intrínseca de avaliação, devido à dificuldade experimental de reproduzir as condições de queima (UNEP 2006). Dados recentes revelam um decréscimo significativo no fator de emissão associado aos incêndios florestais, demonstrando a necessidade de aprofundamento das investigações dos processos de queima descontrolada, principalmente no caso de resíduos (UNEP 2005).

O *Toolkit* aborda emissões diretas de PCDD/PCDFs de fontes identificadas neste método, que podem estar localizadas em qualquer parte do território de um dado país, a partir dos cinco principais emissores (ar, água, solo, produtos, resíduos) (UNEPa).

As emissões de PCDD /PCDFs emanam de quatro tipos de fontes:

- ✓ processos da indústria química;
- ✓ processos térmicos e de combustão;
- ✓ processos biogênicos, que podem formar PCDD/PCDFs a partir de certos precursores como o pentaclorofenol.
- ✓ passivos ambientais constituem reservatórios de POPs. Exemplos disto são: depósitos antigos de agrotóxicos ou de resíduos contaminados, solos ou sedimentos que acumularam PCDD/PCDFs por longos períodos de tempo.

Emissões de PCDD/PCDFs na atmosfera podem ocorrer tanto de fontes estacionárias, quanto de fontes difusas ou dispersas. Exemplos de processos que emitem PCDD/PCDFs no ar são:

- ✓ processos de Combustão;
- ✓ processos realizados durante a ~~de~~ obtenção de metais, p.ex. sinterização, fusão, etc.;
- ✓ operações de secagem e cozimento (tijolos, cerâmicas), casas de defumação, craqueamento catalítico, etc.;

Na indústria de 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, 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).

As emissões de PCDD/PCDFs para as matrizes aquosas podem ocorrer por despejos de efluentes, escoamento do tipo *run-off* a partir de áreas contaminadas, lixiviação de depósitos de resíduos, despejo inadequado de resíduos, uso de substâncias químicas contaminadas com dioxinas (p.ex., aplicação de agrotóxicos), etc.

Se dioxinas e furanos entraram no processo industrial como contaminantes da matéria prima ou vazaram de algum depósito desconhecido na área industrial, então eles também estarão presentes nos efluentes daquela empresa. Os critérios normalmente utilizados para identificar emissores potenciais de PCDD/PCDFs para os corpos hídricos devem considerar:

1. Descarga de efluentes a partir de processos que envolvam cloro e/ou produtos contaminados por PCDD/PCDFs, ou incineração, caldeiras e outros processos térmicos, onde se utilize lavadores de gás (*scrubbers*);
2. A possibilidade do uso de agrotóxicos contaminados com PCDD/PCDFs (especialmente pentaclorofenol, PCP e ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético ou 2,4,5-T) ou outros compostos (principalmente PCBs);
3. Lixiviação a partir de depósitos ou de locais com dejetos e/ou material contaminado com PCDD/PCDFs.

No passado, a produção e o uso de compostos organoclorados e o emprego de cloro elementar na indústria de C & P eram consideradas 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 da indústria de C & P a concentrações abaixo dos níveis de detecção (ppq) (Axegård, Carey et al. 1997; Thompson and Graham 1997; Harrison 2002). A substituição do Cl<sub>2</sub> no primeiro estágio de branqueamento pelo ClO<sub>2</sub> 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 to 0,9 pg/L). No ano de 2000, 67% do mercado mundial de papel e celulose foi alimentado por 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).

As fontes de PCDD/PCDFs para o solo podem ser divididas em três classes: aplicação de um produto contaminado com PCDD/PCDFs diretamente no solo; resíduos de um processo industrial contendo PCDD/PCDFs abandonado ou disposto no solo. Em todos esses casos, o solo serve de sumidouro para os PCDD/PCDFs que entrarão na cadeia alimentar, através de contato com as plantas e animais. No que diz respeito às indústrias de C & P, a poluição de solos por PCDD/PCDFs pode resultar da aplicação de lodo de estações de tratamento de efluentes. A concentração final destes poluentes no solo dependerá da concentração dos mesmos no lodo. A deposição de PCDD/PCDFs no solo pode ocorrer também pela via atmosférica, mas este caso não é abordado pelo *Toolkit*.

No sentido de facilitar a realização do inventário de fontes de PCDD/PCDFs, o *Toolkit* separa as principais fontes em dez categorias e estabelece as principais rotas de impacto para as mesmas. Estas categorias e rotas são apresentadas na Tabela 3. 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, na letra “a”, como podemos ver na Tabela 4. Nesta tabela, as colunas da direita identificam os cinco compartimentos ambientais ou meios nos quais as PCDD/PCDFs podem ser emitidas. Dessa forma, o “X” maiúsculo indica uma das rotas de emissão considerada predominante para aquela categoria, enquanto que o “x” minúsculo denota todas as rotas adicionais de emissão que foram identificadas até agora (Chemicals 2005). Os fatores de emissão da indústria de C & P para emissões gasosas, efluentes líquidos e lodos, encontram-se na Tabela 5 (Chemicals 2005).

### **3. Os Poluentes**

A história dos POPs começa com o crescimento de indústrias químicas de produtos orgânicos no início do século XX. A primeira vez que o DDT foi sintetizado foi 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 ápice 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 para erradicar a 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 halogênios (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 dos problemas de saúde para os quais estes compostos foram empregados, bem como para os problemas ambientais causados pelos mesmos. Entretanto, a persistência destas 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 and Edwards 1997; AMAP 1998; AMAP 2000; Buehler, Basu et al. 2004; Tanabe, Watanabe et al. 2004).

### **3.1. 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). Estes compostos podem atuar como pesticidas poderosos ou atender a diversos usos industriais, ou ainda podem ser gerados como sub-produtos 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.

A persistência e a mobilidade dos POPs implica em sua distribuição, literalmente, em todos os lugares do mundo, até mesmo na Antártica e no Ártico e em ilhas remotas do Oceano Pacífico. 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 as 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 destas substâncias já tenham sido banidos. Os POPs listados no Anexo C (Produção Não-intencional), que são sub-produtos 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 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 primeiramente elas devem passar por um procedimento de avaliação dentro 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 a Convenção, a fim de listar 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 atendem os critérios necessários de seleção, ou para as quais não existem dados suficientes.

2. Perfil de Risco (Artigo 8-6 do Anexo E): (UNSC 2007): Um relatório técnico detalhado é preparado a partir da expansão dos dados apresentados no processo de seleção e de informações adicionais. Todos estes dados são necessários para avaliar se “aquela substância química em questão, graças ao seu transporte a longas distâncias, provavelmente trará efeitos adversos significativos ao meio ambiente e à saúde humana, de forma que uma ação global se torna necessária.”

3. Processo de gerenciamento de risco/considerações socioeconômicas (Artigo 8-7 do Anexo F), (UNSC 2007): Logo após uma conclusão afirmativa no perfil de risco da substância em questão, opções de gerenciamento são levantadas e avaliadas para a mesma, levando 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 à COP, indicando se aquela substância deveria ser considerada quanto à sua 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 todo este processo de avaliação, estes compostos encontram-se inseridos em um grupo maior de substâncias denominadas Substâncias Tóxicas Persistentes.

### 3.2. Substâncias Tóxicas Persistentes

Substâncias Tóxicas Persistentes ou PTS (*Persistent Toxic Substances*) é o nome atribuído a um 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. Estes compostos que exibem toxicidade são encontrados em locais remotos, distantes de suas fontes de emissão, e são suficientemente persistentes no meio ambiente, de forma 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 sub-produtos não intencionais indesejáveis 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 no qual os possíveis problemas ambientais por eles causados ainda eram desconhecidos. Além disso, a ampla comercialização e industrialização que ocorreu há cerca de 50 anos atrás 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). Aqueles que devem ser incluídos na lista de POPs o mais breve possível são: alfa-hexaclorociclohexano ( $\alpha$ -HCH), beta-hexaclorociclohexano ( $\beta$ -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 em breve à Convenção, assim que forem reconhecidos como altamente tóxicos,

persistentes, passíveis de bioacumulação e biomagnificação. Alguns das substâncias que podem ser ou já estão sendo consideradas pelo POPRC encontram-se apresentados na Tabela 6 (UNSC 2007), onde estão 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, composto não é bioacumulativo e é passível de biodegradação.

**Prioridade Baixa:** A exposição humana e da biota não são esperadas.

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 a 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 sub-produtos de alguns processos industriais. De todos estes compostos listados na Tabela 6, dois receberão nossa atenção especial, devido a sua ampla distribuição, e/ou a variedade de seus efeitos: perfluorooctano sulfonato (PFOS) e

os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAHs).

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 estes compostos formados por todos os processos que envolvem a queima de combustíveis carbonáceos (carvão, óleo, madeira, 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 destes 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 diversas fontes de emissões aéreas de PAHs, e elas 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. As fontes tradicionais deste tipo de emissão são: 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 deste tipo de material vem decrescendo nos últimos anos devido às restrições relativas à concentração de PAHs nestes

materiais e ao uso dos mesmos, 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 condução 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 destes 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 eles sejam excelentes tensoativos (Falandysz, Taniyasu et al. 2006). O fluoreto de perfluorooctanosulfonila (*perfluorooctanesulfonyl-fluoride* POSF – derivado do PFOS) e compostos relacionados a ele são encontrados em mais de 200 produtos, os quais são destinados tanto para uso industrial como para emprego direto pelo consumidor. Alguns exemplos destes produtos podem ser citados: materiais resistentes à manchas, água e solo usados em tecidos de confecções e de decoração, carpetes, roupas de couro, bem como produtos à base de papel resistentes à gordura utilizados em embalagens para alimentos; placas eletrônicas, tensoativos para banhos galvânicos de peças eletrônicas; emulsificantes para fotografia; fluídos 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 um emulsificante na produção de politetrafluoroetileno

(PTFE – TEFLON), assim como na produção de outros fluoropolímeros e fluoroelastômeros.

### **3.3. 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 se aproximasse de zero, devemos reconhecer que com a sua distribuição global, sua persistência e com os avanços tecnológicos das técnicas analíticas, a capacidade dos pesquisadores de detectarem a presença destes compostos aumentou muito, principalmente em espécies posicionados 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 dentro do sistema ambiental aquático (Stange and 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 and Skoglund 1993; Stange and Swackhamer 1994; Swackhamer, Pearson et al. 1998; Wallberg and 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 um pico de concentração nos anos 70. Logo a seguir, quando o uso destes compostos começou a ser limitado nos países desenvolvidos, a sua concentração nas matrizes ambientais começou a cair rapidamente, e dentro 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 destes compostos tenha sido interrompida há mais de 25 anos. Este efeito prolongado ocorre, pois 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 destes 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 destes compostos, e estes podem sofrer evaporação e conseqüentemente, alimentar corpos hídricos distantes (USEPA 2002). Soma-se a tudo isto a emissão de novos compostos no meio ambiente, estes muitas vezes desconhecidos, gerando efeitos similares, ou novos, na biota.

#### **4. A Indústria de C & P**

Entre os doze sujeitos, alguns compostos podem ser relacionados com a Indústria de C & P, tais como as dioxinas, furanos e PCBs. A área de pesquisa relacionada com a análise química e efeitos biológicos destas e de outras substâncias que possuem ação biológica marcante, tem sido um campo fértil por longo tempo. A avaliação do risco associado a PCDD/PCDFs baseia-se no conceito de Fatores de Equivalência de Toxicidade (Toxic Equivalency Factor, TEFs ou FETs). Os TEFs fundamentam-se em valores de toxicidade aguda obtidos em estudos *in vivo* e *in vitro*, e estão firmados em evidências que indicam que estes compostos possuem mecanismos de ação mediados pelo mesmo receptor celular. Entretanto, a abordagem utilizada no conceito de TEF possui suas limitações, devido a um certo número de aproximações nela empregados. O TEF foi desenvolvido para ser uma ferramenta administrativa que permite a

conversão de uma certa concentração determinada analiticamente para cada congêneres de PCDD/PCDF em um único valor de Equivalente Tóxico Total (Toxic Equivalent, -TEQ ou EQT). Contudo, deve-se trazer em mente que os TEFs baseiam-se no atual estado do conhecimento, e que são passíveis de constante revisão, à medida em que novos dados se tornam disponíveis (Birnbaum and deVito 1995; Chemicals 2005; Berg, Birnbaum et al. 2006). A principal explicação para que as dioxinas apresentem tantos efeitos negativos, é que elas são capazes de se ligar de forma muito eficiente a um receptor específico, uma proteína presente no citoplasma conhecida como receptor Ah (AhR ou RAh). A ligação da dioxina a este receptor desencadeia uma série de reações, resultando na ligação do mesmo a uma dada seqüência de DNA. Um dos possíveis locais de ligação é uma região de regulação para o gene CYP 1A1, que possui o genótipo para uma das enzimas do tipo citocromo P450. A ingestão de uma certa dose (baixa) de dioxinas teria uma ação direta, particularmente no fígado, induzindo maciçamente (aumentando a produção ou a secreção) a atividade desta enzima. Entretanto o AhR pode se ligar a muitas seqüências diferentes ao longo da fita de DNA, e desta forma influenciar a síntese de outras 20 proteínas, no mínimo. Diversos compostos já estudados possuem estruturas similares às das dioxinas, tais como os PCBs, mas em geral, eles não se ligam com tanta força ao receptor AhR quanto a 2,3,7,8-TCDD o faz. Sendo assim, para que efeito similar ao da 2,3,7,8-TCDD ocorra, necessita-se de uma dose bastante superior desses compostos (Yamauchi, Kimb et al. 2006).

Os critérios usados para incluir um dado composto na abordagem que envolve os TEFs, e conseqüentemente adicioná-lo à lista de compostos similares às dioxinas (*dioxin-like compounds*, DLC ou CSD), são:

- a. compartilhar certas semelhanças estruturais com os PCDD/PCDFs;
- b. ligar-se ao receptor AhR;
- c. demonstrar respostas tóxicas e bioquímicas mediadas pelo receptor AhR; e
- d. demonstrar persistência e acumulação na cadeia alimentar.

Um dos ensaios utilizados como indicador da ingestão de um poluente deste tipo em peixes é o teste da etoxiresorufina desetilase (*Etoxiresorufin-O-Deetilase*, EROD), que é um indicador altamente sensível à presença de poluentes e fornece evidências da ocorrência de indução das mono oxigenases dependentes do citocromo P-450 (especificamente da sub-família da CYP1A) por compostos químicos xenobióticos. Diversos experimentos de laboratório, bem como estudos de campo simulados e *in situ*, investigaram a indução do tipo EROD em mais de 150 espécies de peixe (Whyte, Jung et al. 2000). O texto a seguir contempla um breve histórico das indústrias de C & P no que diz respeito aos POPs e às demandas da Convenção de Estocolmo, assim como também relata os progressos observados na relação deste setor da indústria com o meio ambiente. (Hewitt, Parrott et al. 2006; McMaster, . et al. 2006; Parrott, McMaster et al. 2006).

#### **4.1. Breve Histórico da Ameaça dos Compostos Organoclorados**

Em setembro de 1987, a agência ambiental federal americana (*United States Environmental Protection Agency – USEPA*), anunciou que dioxinas haviam sido detectadas em efluentes de indústrias de C & P, em peixes capturados logo abaixo do descarte destes efluentes, e em vários produtos destas indústrias, incluindo papel de filtros para café, caixas de leite e fraldas descartáveis (Kuehl, Butterworth et al. 1987; Clement, C.Tashiro et al. 1989; Garner 1991; Forbes 1992). A divulgação dessas notícias juntamente com a reputação das dioxinas de constituírem a classe de compostos químicos mais tóxicos conhecidos pela humanidade levou a um re-exame dos padrões ambientais de emissão das indústrias de C & P em todos os países onde esta indústria atua. As alterações na política de meio ambiente vieram rapidamente em países como a Suécia, o Canadá e os Estados Unidos.

O governo federal canadense finalizou a redação das regulamentações para dioxinas em 1992 e exigiu níveis não detectáveis desses compostos nos efluentes, considerando que uma concentração de Halogênios Orgânicos

Adsorvíveis (*Adsorbable Organic Halogens*, AOX) igual a 2,5 kg/ADt, seria o suficiente para que se alcançasse concentrações não detectáveis de dioxinas nos efluentes (Canada 1992). Na seqüência destes fatos, o governo do Canadá desconsiderou o AOX como parâmetro de regulamentação, visto que cientistas vinculados ao governo não haviam encontrado correlação entre as descargas de AOX e os impactos ambientais observados. Logo depois, embora não houvesse expectativa de que reduções posteriores de AOX trariam qualquer benefício ambiental passível de demonstração, foram exigidos níveis não detectáveis de AOX nos efluentes, de acordo com os requisitos já existentes na província da Colúmbia Britânica. O objetivo desta medida era assegurar benefícios relacionados a uma redução na poluição dos corpos hídricos por compostos organoclorados provenientes da indústria de C & P (Carey, Hall et al. 2002)

O interesse em regulamentar as descargas de compostos organoclorados das indústrias de C & P surgiu mais cedo na Suécia do que no Canadá e nos Estados Unidos. A presença de PCBs e de outros poluentes persistentes no mar Báltico já era um assunto importante na agenda ambiental sueca bem antes da divulgação da presença de dioxinas no meio ambiente, feita pela USEPA. A Suécia é conhecida por promover mudanças internas no processo a fim de minimizar e prevenir a poluição, ao invés de recorrer às tecnologias de fim-de-tubo (*end-of-pipe*), que são mais comuns na América do Norte (Group 1994).

O governo sueco adotou valores de AOX (0,5 kg/ADt para *softwood* e 0,3 kg/ADt para *hardwood* até 2000) como parâmetro de regulação, assumindo que a indústria continuaria atingindo níveis não detectáveis de dioxinas enquanto cumprisse os objetivos estabelecidos para os níveis de AOX. Além disso, a resposta da indústria sueca à demanda de papel “livre de cloro”, proveniente do mercado consumidor alemão, fez com que a indústria superasse em muito os limites de emissão estabelecidos pelo órgão ambiental.(Group 1994; Harrison 2002).

Em março de 1988, a USEPA e a indústria de C & P americana publicaram resultados de um estudo inicial que forneceu os primeiros dados sobre a formação e a emissão de PCDD/PCDFs a partir da indústria de C & P (USEPA 1988). Esse

primeiro estudo englobou apenas 5 indústrias do tipo Kraft com branqueamento de polpa ("*Five Mill Study*"), e confirmou que o processo de branqueamento era primariamente responsável pela formação de PCDD/PCDFs. Na prática, o desempenho das indústrias nos três países (Suécia, Canadá e Estados Unidos) foi, ao final do processo, tornando-se semelhante, embora o governo dos Estados Unidos tenha publicado sua legislação ambiental relativa a este assunto bem mais tarde do que as outras duas nações (USEPA 1998). Em abril de 1998, a USEPA promulgou limites de referência para efluentes hídricos de alguns segmentos da indústria de papel, celulose e papelão, que ficaram situados entre os limites promulgados anteriormente pelos outros países (USEPA 1998): os efluentes de plantas Kraft já existentes foram limitados a um AOX de 0,623 kg/ADt, enquanto que nas novas plantas, os efluentes não deveriam atingir 0,272 kg/ADt de AOX (Register 1996; Register 1998).

Do fim dos anos 80 ao início dos anos 90 verificou-se um período de grande atividade e produção científica de muitos pesquisadores, tanto acadêmicos, quanto do governo e da indústria, os quais publicaram resultados interessantes de pesquisa, englobando o meio ambiente e a atividade da indústria de C & P, particularmente no Canadá e na Suécia. Pesquisadores dos laboratórios do Instituto Paprican (*P & P Research Institute of Canada*), financiados pela indústria, informaram à comunidade em 1988, que a produção de dioxinas e furanos poderia ser reduzida drasticamente através da substituição do gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ) pelo dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), no processo de branqueamento. A concentração de dioxinas poderia ser reduzida até níveis não detectáveis com substituição de 40% de dióxido de cloro (Thompson and Graham 1997).

No início dos anos 90, pesquisadores do Instituto Nacional de Pesquisa em Água (*National Water Research Institute, NWRI, Burlington, Ontario*), observaram o mesmo tipo de efeitos subletais em peixes vivendo a jusante de indústrias de C & P que não usavam gás cloro no processo de branqueamento (Carey, Hodson et al. 1993). Tal resultado foi confirmado por pesquisadores suecos (Axegård, Dahlman et al. 1993). Sendo assim, pesquisadores em geral concordaram que algo além dos compostos organoclorados seria o problema, e redirecionaram suas

pesquisas em busca do desconhecido “composto X”, o qual eles supunham, estaria associado a substâncias que possuísem atividade hormonal e seriam liberadas pela madeira.

Esta informação trouxe à tona o fato de que não haveria nenhuma garantia quanto a não toxicidade do efluente oriundo de processos alternativos de branqueamento, considerando-se que a lignina também pode estar neste tipo de efluente e pode ser transformada por agentes alternativos destes processos de branqueamento. Tal fato chamou a atenção de gerentes empresarias e governamentais, quanto à necessidade de se pensar em alcançar a condição de uma indústria de “impacto mínimo”, ou de “efluente zero”. Quanto a este aspecto, supõe-se que as duas tecnologias de branqueamento em uso atualmente (Livre de Cloro Elementar, ECF e *Total Chlorine Free* ou Totalmente Livre de Cloro, TCF) são compatíveis com fechamento de ciclo de água (Axegård, Carey et al. 1997; Harrison 2002).

## **4.2. A Situação Atual**

Atualmente, na indústria de C & P, emissões de dioxinas estão provavelmente associadas à geração de energia nos processos de combustão, como por exemplo, nas caldeiras de recuperação, caldeiras de carvão ou madeira, e, especialmente nas caldeiras de biomassa (*hog fuel*) (Environment 2000; Preto, McCleave et al. 2005). Este tipo de processo é reportado na literatura científica como de alto risco de emissão de PCDD/PCDFs, nos casos em que não é gerenciado em condições ótimas de operação (McKay 2002; Ruokojarvi, Asikainen et al. 2004). Além de PCDD/PCDFs, a emissão de PAHs por estes equipamentos também merece atenção (Luthe, Uloth et al. 1998). De acordo com Leclerc e colaboradores, altas concentrações de PAHs podem ser emitidas a partir de caldeiras alimentadas com resíduos de madeira saturados com sal, quando a operação é executada com carga máxima e/ou baixas concentrações de oxigênio, provavelmente devido ao baixo tempo de residência e à insuficiência de ar. Em

condições pobres de combustão, combinadas com baixa concentração de oxigênio na saída da caldeira, observou-se uma boa correlação entre as emissões de PCDD/PCDFs e as concentrações de PAHs. Neste caso não houve adição de pneus como combustível adicional (USEPA 1997; Leclerc, Duo et al. 2006; Seed 2006).

Resíduos de PCDD/PCDFs nos lodos do processo de C & P também são uma questão ambiental importante, a qual demanda um gerenciamento apropriado. De acordo com Mahmood e Elliot (Mahmood and Elliott 2006), o gerenciamento de lodos custa aproximadamente 60 % dos custos operacionais totais de uma planta de tratamento de efluentes. Tendo em vista que as regulamentações ambientais estão se tornando cada vez mais restritivas, torna-se economicamente vantajoso para as indústrias de C & P reduzir a geração de resíduos sólidos. Os mesmos autores consideram a eliminação da disposição de lodos um objetivo tecnicamente possível, embora, atualmente não seja economicamente viável.

Em diversos locais na América do Norte, o lodo vem sendo utilizado na melhoria de solos, desde que a concentração de PCDD/PCDFs no solo, ou composto resultante, não ultrapasse os 10 pg/g TEQ (ng/kg) (British Columbia Ministry of Environment 1996). Entretanto, repetidas aplicações do mesmo composto num mesmo local deveriam ser monitoradas com cuidado, para garantir que a concentração de dioxinas não ultrapasse os valores permitidos para o solo (Hackett, Easton et al. 1999).

Um estudo recente que investiga a exposição ocupacional de trabalhadores da indústria de C & P, concluiu que PAHs (desde fluoreno até benzo[ghi]perileno), com concentrações médias de  $3,8 \pm 0,5$  ng/m<sup>3</sup> a  $41,4 \pm 0,4$  ng/m<sup>3</sup> e uma mistura não resolvida de hidrocarbonetos ramificados, cíclicos e insaturados, foram medidos em todas as amostras coletadas. O perfil de PAHs dos trabalhadores das operações de branqueamento e dos que exercem sua função no tratamento de papel reciclado contaminado foi comparável com o observado em atividades antropogênicas. Os valores das razões diagnósticas moleculares indicaram contribuição de resíduos de óleo e de emissões de

elevadores de carga, bem como de outros equipamentos de uso corrente na indústria de C & P. As concentrações totais encontradas no material particulado, calculadas considerando-se o equivalente a benzo[a]pireno (BaP), variaram de 323 até 1104  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Comparando-se estes valores com aqueles normalmente observados em áreas urbanas ou em ambientes internos (Chalbot, Vei et al. 2006), têm-se evidências de que os trabalhadores foram expostos a altas concentrações, as quais podem causar riscos à saúde à longo prazo.

Investigações relacionadas aos compostos do tipo PCBs na indústria de C & P não são tão abundantes na literatura quanto as que levam em conta as PCDD/PCDFs. Entretanto, PCBs foram encontrados em peixes à jusante de indústrias de C & P, assim como em sedimentos e material em suspensão na água, durante a realização de diversos programas de estudo, tais como o Programa Canadense de Contaminantes dos Rios da Bacia do Norte (*Canadian Northern Rivers Basin Studies*, NRBS), entre outros. A constatação de que as concentrações de PCBs permanecem aproximadamente constantes em vários locais implica em sua entrada contínua no sistema, provavelmente através de vazamentos de óleos de transformadores, uso anterior de PCP na preservação de madeira, ou descarte de material contendo PCBs, fato este que é confirmado pela presença destes compostos no sedimento e no material em suspensão. As fontes de contaminação permanecem desconhecidas, mas podem estar relacionadas a passivos ambientais localizados nestas áreas urbanas (McMaster, Evans et al. 2006) (Harris and Elliott 2000). Um estudo finlandês demonstrou decréscimo na produção de clorofenóis e cloroguaiacóis originários de indústrias de C & P, embora a concentração de seus metabólitos permaneça constante (Herve, Heinonen et al. 2002).

Alguns aditivos, tais como agrotóxicos e tensoativos são utilizados pelas indústrias de C & P. Existe pouca informação disponível sobre os agrotóxicos nos efluentes provenientes indústrias de C & P, devido à complexidade da matriz. O destino destes compostos pode ser de três tipos: parte da carga se degradará química ou biologicamente; a fração residual permanecerá nas águas de circulação, e uma última fração estará presente no efluente final ou no resíduo

sólido. São vários os compostos empregados para este fim, e entre eles citam-se, como exemplos, 2-(tiociano-metil-tio)-benzotiazol (TCMTB) or 2,2-dibromo-3-nitril-propionamida (DBNPA) (Rigol, Latorre et al. 2002; Lacorte, Latorre et al. 2003).

Tensoativos, tais como o sulfonato linear de alquil benzeno (*linear alkylbenzene sulfonates*, LAS) e etoxilatos de alquilfenóis estão presentes nos efluentes devido ao seu uso em operações de limpeza, ou como aditivos em antiespumantes, *deinkers*, dispersantes, etc. O composto bisfenol A [2,2-bis(4-hidróxi-fenil)propano, BPA], um intermediário na produção de plásticos (Fernandez., Ikononou et al. 2007), tem sido encontrado em altas concentrações em embalagens e em produtos de papel. Entretanto, de acordo com Lee e Peart, as concentrações de BPA em efluentes da indústria C & P são extremamente baixas, devido à eficiência do tratamento secundário (Lee and Peart 2000).

Tensoativos aniônicos como o sulfonato linear de alquil benzeno representam cerca de 25 % do consumo total de tensoativos em geral. Os surfactantes não-iônicos, como os etoxilatos de alquilfenóis, (APEO), degradam a nonil-fenol (NP), ou, em menor extensão, a octil-fenol (OP). O NP tem demonstrado ser responsável pela toxicidade de efluentes de C & P para dáfnias e peixes (Lacorte, Latorre et al. 2003). Em um estudo recente, constatou-se que o NP foi o composto sintético não-esteroidal encontrado em maiores concentrações em amostras de afluentes e efluentes municipais, chegando a 6 ou 7 mg/L nestes efluentes (Fernandez., Ikononou et al. 2007).

#### **4.3. Fontes e Características e Substâncias com Atividade Biológica**

Efluentes provenientes da indústria de C & P são altamente complexos, podendo conter milhares de compostos, muitos dos quais não identificados. Compostos derivados da madeira presentes no efluente podem incluir: extrativos da madeira (terpenos, esteróis, fitoesteróis), lignina e resíduos fenólicos da lignina. A caracterização de extratos feita a partir dos efluentes tem se mostrado complexa

devido à grande quantidade de compostos de alto peso molecular presentes, da família da lignina, e também devido a variabilidade da composição do efluente.

No fim dos anos 90, estratégias investigativas que envolveram a identificação de fontes poluidoras juntamente com o desenvolvimento de bioensaios *in vitro* e *in vivo* demonstraram que diversos compostos influenciam a produção e o papel sinalizador dos esteróides sexuais em peixes. Estas substâncias são biodisponíveis e acumulam-se rapidamente. Esta observação é compatível com as evidências que haviam demonstrado que uma exposição contínua seria necessária para produzir a alta atividade enzimática encontrada e a diminuição nos níveis de esteróides sexuais também observada (Kraak, Munkittrick et al. 1992; E.McMaster, Kraak et al. 1996). Os dados experimentais, relativos a estas substâncias, encontrados nos efluentes e nos tecidos dos peixes não se correlacionam com o tipo de produção ou com o tratamento de efluente empregado. Coletivamente, estas descobertas mostram que substâncias com atividade biológica originam-se da madeira e derivam-se da lignina e/ou de terpenóides. Elas são, muito provavelmente, liberadas durante o processo de digestão da polpa de celulose, e, nos processos do tipo Kraft, estão presentes no licor negro e nos condensados de recuperação. Além disso, substâncias com atividade biológica também estão presentes nos efluentes de plantas de branqueamento que contêm lignina residual (Hewitt, Parrott et al. 2006).

Numerosos estudos têm procurado suprir a escassez de informação quanto a identidade das substâncias com atividade biológica presentes no efluente final. Enquanto isso, muitos efeitos observados em peixes têm sido associados com a exposição destes ao efluente em testes de campo (Hewitt, Parrott et al. 2006), sob condições de laboratório, e na própria planta de tratamento de efluentes (Parrott, McMaster et al. 2006). Apesar de todo este esforço investigativo, a identidade das substâncias especificamente responsáveis pelo conjunto de respostas do sistema reprodutivo tem se mostrado difícil. Uma das abordagens utilizadas é a das Avaliações por Identificação de Toxicidade (*Toxicity Identification Evaluations – TIE*), desenvolvida pela USEPA. Neste método, misturas complexas são avaliadas em um processo com três fases de fracionamento químico dirigido por bioensaios,

os quais, buscam identificar a substância ativa responsável pela toxicidade observada (USEPA 1991; USEPA 1993; USEPA 1997) Um estudo conduzido por Burnison e colaboradores (Burnison, Comba et al. 1999) propôs a estrutura de um pterostilbeno clorado (um produto natural modificado pela planta de branqueamento), como um composto fortemente associado à indução do teste EROD. Martel e colaboradores (Martel, Kovacs et al. 1997) conseguiram identificar juvabiona, dehidrojuvabiona e manol nos condensados do processo de produção de polpa termomecânica (TMP). Todos estes compostos ocorrem na natureza, em extratos de abeto (*Abies balsamea*). Este mesmo estudo determina que o tratamento secundário de efluentes, num sistema de lodos ativados, elimina eficazmente o potencial de indução do teste EROD, o que é coerente com uma redução de 90 % na concentração de ambas as substâncias: juvabiona e dehidrojuvabiona. Entretanto, outra investigação realizada em uma fábrica Kraft com planta de branqueamento, demonstra que a indução do EROD, assim como a disfunção reprodutiva em peixes persiste mesmo após instalação de tratamento secundário do efluente com lodo ativado. (Munkittrick, Kraak et al. 1992; Aaltonen, Jokinen et al. 2000; Mattson, Tana et al. 2001).

Muitas investigações têm voltado sua atenção para testar amostras de constituintes dos efluentes, os quais apresentam potencial para afetar a atividade de EROD ou a função reprodutiva dos peixes. Uma série delas trata do composto reteno (um PAH – fenantreno com dois substituintes alquila), que é um produto de degradação anaeróbica dos ácidos abiético e dehidro-abiético, que apresenta a capacidade de induzir a atividade de EROD. Estes ácidos resinosos são comuns em extratos de coníferas e em efluentes. O reteno ocorre em altas concentrações em sedimentos ( $\leq 3300 \mu\text{g/g}$  base seca) contaminados por ácidos resinosos provenientes de efluentes de indústrias de C & P. Ele é um derivado da transformação térmica e microbiana do ácido dehidro-abiético, e causa efeitos teratogênicos em larvas de peixes e indução das enzimas do citocromo P450 (CYP1A) (Leppänen and Oikari 1999) (Leppänen, Kukkonen et al. 2000). O reteno tem demonstrado alta teratogenicidade e capacidade para elevar a atividade no teste EROD em peixes (Fragoso, Parrott et al. 1998), a qual não se manteve ao se

transferir o espécime para água limpa, o que é consistente com observações de campo (Billiard, Querbach et al. 1999).

Nos últimos seis anos, vários pesquisadores levantaram hipóteses sobre quais seriam os componentes da madeira causadores das alterações de respostas reprodutivas. A hipótese relativa à responsabilidade da madeira baseia-se em observações de que respostas reprodutivas em peixes nativos, que ocorreram a jusante do lançamento de efluentes de C & P, foram comuns a diversos tipos de processos industriais que não possuíam qualquer relação entre si. Esta descoberta implica em que os efeitos adversos eram relacionados com as substâncias comumente encontradas nos efluentes de todas as indústrias de C & P estudadas, isto é, estes efluentes possuíam como ponto comum o suprimento de madeira (E.McMaster, Kraak et al. 1996; Munkittrick, McMaster et al. 1998). Esta hipótese também está apoiada por estudos que relacionam a atividade biológica presente no licor negro, nos efluentes do processo de branqueamento com os produtos de degradação da lignina. Os seguintes compostos, demonstraram algum tipo de atividade biológica, quando testados individualmente:  $\beta$ -sitosterol (o esteroide predominante nas plantas) (MacLachy and Kraak 1995; Tremblay and Kraak 1999), outros fitoesteróis, ácidos resinosos semelhantes ao ácido abiético, pinosilvina, betulina (Mellanen, Petänen et al. 1996), e o flavonóide genisteína (Pelissero, Bennetau et al. 1991).

Recentemente, demonstrou-se que esteróides vegetais (fitosteróis) podem agir como disruptores de sistemas hormonais e bioquímicos em organismos aquáticos. A estrutura dos fitosteróis é bastante similar a dos hormônios esteroidais dos animais vertebrados (Kostamo and Kukkonen 2003). No tratamento biológico dos efluentes, reações de hidrogenação, hidroxilação, descarboxilação e aromatização podem levar a formação de produtos de transformação dos esteróides e ácidos resinosos. Até 40 % dos compostos presentes no efluente final podem ser produtos de transformação e podem vir a causar efeitos endócrinos adversos, inclusive efeitos androgênicos em peixes (Stahlschmidt-Allner, Allner et al. 1997; Kostamo and Kukkonen 2003).

Normalmente, estudos que usam compostos puros para avaliar os efeitos a biota não obtém o mesmo resultado que se observa quando esta sofre exposição ao efluente. As possíveis razões para essa diferença nas respostas seriam biodisponibilidade, influência de outros componentes do efluente sobre as rotas de sorção dos poluentes, além das potenciais interações entre estes constituintes (Kraak, Munkittrick et al. 1998; Munkittrick, McMaster et al. 1998).

Apesar de todos os esforços despendidos, a ausência de uma identificação definitiva dos compostos responsáveis tem impedido uma avaliação mais completa do processo industrial, no sentido de direcionar as possíveis mudanças que trariam benefícios ambientais reais a este setor. A continuação de pesquisas na busca da identidade, origem e destino ambiental dessas substâncias, assim como no aprimoramento do tratamento de efluentes é extremamente necessária para que se consiga determinar o real significado e relação entre os impactos existentes e os efluentes gerados pela indústria de C & P (Hewitt, Parrott et al. 2006).

## **5. Comentários Finais**

Durante os últimos 15 anos, uma série de amplos programas de pesquisa realizados em países desenvolvidos vem avaliando a efetividade dos limites de controle sobre a indústria de papel e celulose quanto à sua capacidade de proteção do habitat aquático, tanto no sentido de proteger a biota, quanto o consumo humano destes recursos. Um exemplo destes programas é o Monitoramento Ambiental de Efeitos (*Environmental Effects Monitoring – EEM*), realizado no Canadá, que inclui todas as indústrias de C & P. Grandes avanços foram obtidos nessa área, inicialmente demonstrando efeitos sobre a reprodução em vários pontos, depois determinando os mecanismos responsáveis por estes efeitos em sítios específicos, e posteriormente, demonstrando a recuperação parcial da função de reprodução como consequência de alterações feitas nos tratamentos de efluentes em resposta às novas regulamentações ambientais.

Entretanto, é evidente que a presença da indústria de C & P ainda afeta o seu entorno em vários locais através do globo, e que a continuidade de pesquisas, combinada com estudos de campo, aplicação de ensaios biológicos, e da identificação de compostos químicos é necessária (McMaster, . et al. 2006).

No caso particular do Brasil, projetos amplos de pesquisa e investigação como o descrito acima, ou os realizados em países desenvolvidos, como na Suécia, Canadá e Estados Unidos, nunca foram realizados. Mesmo assim, ou talvez por causa disso, a imagem da indústria de C & P não é clara para o público em geral, e é algumas vezes mal interpretada, sendo considerada pela população, como uma das maiores fontes de compostos do tipo dioxinas no nosso país. Com a ratificação da Convenção de Estocolmo, as autoridades brasileiras em conjunto com investidores e empresários, necessitará dar uma resposta a comunidade nacional e internacional quanto a situação das emissões de POPs em nosso país. Como consequência da implementação da Convenção, o levantamento amplo das fontes de POPs, incluindo um inventário de PCDD/PCDFs, usando como base o *Toolkit*, pode nos levar a um quadro mais realista de onde as emissões de POPs da indústria de C & P se situam.

## 6. Referências

(2007). "IPEN, International POPs Elimination Network." Retrieved August 10th, 2007, from <http://www.ipen.org/>.

Aaltonen, M., E. I. Jokinen, et al. (2000). "Effects of primary- and secondary-treated bleached kraft mill effluents on the immune system and physiological parameters of roach." *Aquatic Toxicology* **51**: 55-67.

AMAP (1998). AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Oslo, Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP).

AMAP (2000). PCB in the Russian Federation: Inventory and proposals for priority remedial actions. Oslo, Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP).

Armstrong, B., C. Tremblay, et al. (1991). "Lung cancer mortality and polynuclear aromatic hydrocarbons: a case-cohort study of aluminium production workers in Arvida, Quebec, Canada." *American Journal of Epidemiology*(139): 250-262.

ATSDR (1993). Toxicological profile for aldrin/ dieldrin. U. S. D. o. H. a. H. Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR.

ATSDR (1995). Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Update. U. D. o. H. a. H. Services, Agency for Toxic Substances Disease Registry.

ATSDR (1996). Toxicological profile for endrin and endrin aldehyde. W. The Department of Food Safety, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2000). Draft toxicological profile for DDT/ DDD/DDE (update). U. S. D. o. H. a. H. Services.

Axegård, P., J. Carey, et al. (1997). "Minimum Impact mills: Issues and Challenges. Alliance for Environmental Technology." Retrieved August 28, 2007.

Axegård, P., O. Dahlman, et al. (1993). Pulp Bleaching and the Environment: The Present Situation. Stockholm, STFI, Swedish Pulp and Paper Research Institute.

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.

Berg, M. V. d., L. Birnbaum, et al. (2006). "Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxinlike Compounds: the WHO 2005 re-evaluation." Organohalogen Compounds **68**: 834-835.

Billiard, S. M., K. Querbach, et al. (1999). "Toxicity of retene to early life stages of two freshwater fish species." Environ. Toxicol. Chem. **18**: 2070-2077.

Birnbaum, L. S. and M. J. DeVito (1995). Use of toxic equivalency factors for risk assessment for dioxins and related compounds. Toxicology. **105**: 391-401.

British Columbia Ministry of Environment, B. (1996). Contaminated Sites Regulation. British Columbia, British Columbia Ministry of Environment.

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.

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.

Burnison, B. K., M. E. Comba, et al. (1999). "Isolation and tentative identification of compounds in bleached kraft mill effluent capable of causing mixed function oxygenase induction in fish." Environmental Toxicology and Chemistry **18**: 2882-2887.

Canada, G. o. (1992). Canadian Environmental Protection Act. Pulp and Paper Mill Effluent Chlorinated Dioxins and Furans Regulations **SOR/92-267**: 148.0-148.2.

Carey, J., E. Hall, et al. (2002). Review of Scientific Basis for AOX Effluent Standard in British Columbia. Report prepared for Minister of Water, Land, and Air Protection in British Columbia. National Water Research Institute Library. Burlington.

Carey, J. H., P. V. Hodson, et al. (1993). Recent Canadian Studies on the Physiological Effects of Pulp Mills Effluents in Fish. Burlington, Environment Canada and Fisheries and Oceans Canada.

Carson, R. (1962). Silent Spring. Boston, Houghton Mifflin.

Chalbot, M. C., I. Vei, et al. (2006). "Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in recycled paper processing operations." Journal of Hazardous Materials **137**(2): 742-751.

Chemicals, U. (2005). Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. Geneva, UNEP. **2007**.

Clement, R. E., C.Tashiro, et al. (1989). "Chlorinated dibenzo-p-dioxins next term (CDDs) and dibenzofurans (CDFs) in effluents and sludges from pulp and paper mills." Chemosphere **18**(1-6): 1189-1197.

COM/EC1999/706final (1999). Communication from the Commission to the Council and the European parliament, Community strategy for Endocrine Disrupters, a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife.

Convention, U. N. S. Retrieved August 19, 2007, 2007, from <http://www.pops.int/>.

D.L.Swackhamer and R. S. Skoglund (1993). "Bioaccumulation of PCBs by algae: kinetics versus equilibrium." Environmental Toxicology and Chemistry **12**: 831-838.

E.McMaster, M., G. J. V. D. Kraak, et al. (1996). "An epidemiological evaluation of the biochemical basis for steroid hormonal depressions in fish exposed to industrial wastes." Journal of Great Lakes Research **22**: 153-171.

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.

Environment, C. C. o. M. o. (2000). "Canada-wide Standards for Dioxin and Furan Emissions." Retrieved September 19th 2007, 2007, from [http://ccme.ca/assets/pdf/completing\\_the\\_task\\_e.pdf](http://ccme.ca/assets/pdf/completing_the_task_e.pdf).

Environment, E. C. D. (1999). Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data.

EU (1999). European Commission EU DG Environment Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data.

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.

Fernandez., M. P., M. G. Ikonomou, et al. (2007). "An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters." Science of the Total Environment **373**(1): 250-269.

Forbes, D. R. (1992 ). "Mills Prepare for Next Century with New Pulping, Bleaching Technologies." Pulp & Paper **66**(9): 79.

Fragoso, N. M., J. L. Parrott, et al. (1998). "Chronic retene exposure caused sustained induction of CYP1A activity and protein in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)." Environmental Toxicology and Chemistry **17**: 2347-2353.

Freire, R. S., N. Duran, et al. (2002). "Development of a laccase-based flow injection electrochemical biosensor for the determination of phenolic compounds and its application for monitoring remediation of Kraft E1 paper mill effluent." Analytica Chimica Acta **463**: 229-238.

Garner, J. W. (1991). "Treatment Technologies Emerging to Meet Organochlorine Removal Needs." Pulp & Paper Canada **65**(11): 137.

Gobas, F. A. P. C., X. Zhang, et al. (1993). "Gastrointestinal magnification; the mechanism of biomagnification and food chain accumulation of organic chemicals." Environmental Science and Technology **27**: 2855–2863.

Group, S. C. (1994). Forest Sector Benchmarking Initiative: A case study in Environmental Regulations. Prepared for the Canadian Forest Service and Industry Canada. . Ottawa.

Hackett, G. A. R., C. A. Easton, et al. (1999). "Composting of Pulp and Paper Mill Fly Ash with Wastewater Treatment Sludge." Bioresource Technology **70**: 217-224.

Harris, M. L. and J. E. Elliott (2000). "Reproductive success and chlorinated hydrocarbon contamination in tree swallows (*Tachycineta bicolor*) nesting along rivers receiving pulp and paper mill effluent discharges." Environmental Pollution **110**(2): 307-320.

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.

Herve, S., P. Heinonen, et al. (2002). "Survey of organochlorines in Finnish watercourses by caged mussel method." Resources Conservation and Recycling **35**(1-2): 105-115.

Herxheimer, K. (1899). "Chloracne." Munchener Med Wochenschr **46**: 278.

Hewitt, L. M., J. L. Parrott, et al. (2006). "A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper mill effluents in Canada: Sources and characteristics of bioactive substances." Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B. Critical Reviews **9**(4): 341-356.

IARC (1998). Certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds. Lyon, France, International Agency Research on Câncer.: V. 3.

Koistinen, J., J. V. K. Kukkonen, et al. (2007). "Bioaccumulation, bioavailability and environmental fate of chlorophenol impurities, polychlorinated hydroxydiphenylethers and their methoxy analogues." Chemosphere **68**: 1382–1391.

Kostamo, A. and J. V. K. Kukkonen (2003). "Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment." Water Research **37**: 2813–2820.

Kraak, G. J. V. D., K. R. Munkittrick, et al. (1998). A comparison of bleached kraft mill effluent, 17 $\beta$ -estradiol and  $\beta$ -sitosterol effects on reproductive function in fish. In Principles and processes for evaluating endocrine disruption in wildlife. R. J. Kendall, R. L. Dickerson, W. A. Suk and J. P. Giesy. Pensacola, FL, SETAC Press: 249–265.

Kraak, G. J. V. D., K. R. Munkittrick, et al. (1992). "Exposure to bleached kraft pulp mill effluent disrupts the pituitary-gonad axis of white sucker at multiple sites." Ecotoxicology and Applied Pharmacology **115**: 224-233.

Kuehl, D. W., B. C. Butterworth, et al. (1987). "Environmental contamination by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans associated with pulp and paper mill discharge." Biological Mass Spectrometry **14**(8): 443 – 447.

Lacorte, S., A. Latorre, et al. (2003). "Organic compounds in paper-mill process waters and effluents." Trends in Analytical Chemistry **22**(10): 725-737.

Larsson, P., A. Andersson, et al. (2000). "Persistent organic pollutants (POPs) in pelagic systems." Ambio **29**: 202-209.

Leclerc, D., W. L. Duo, et al. (2006). "Effects of combustion and operating conditions on PCDD/PCDF emissions from power boilers burning salt-laden wood waste." Chemosphere **63**(4): 676-689.

Lee, H. B. and T. E. Peart (2000). "Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples." Water Quality Research Journal of Canada **35**(2): 283-298.

Leppänen, H., J. V. K. Kukkonen, et al. (2000). "Concentration of retene and resin acids in sedimenting particles collected from a bleached kraft mill effluent receiving lake." Water Research **34**: 1604-1610.

Leppänen, H. and A. Oikari (1999). "Occurrence of retene and resin acids in sediments and fish bile from a lake receiving pulp and paper mill effluents." Environmental Toxicology and Chemistry **18**: 1498-1505.

Luthe, C., I. Karidion, et al. (1997). "Towards controlling dioxin emissions from power boilers fuelled with salt-laden wood waste." Chemosphere **35**: 557-574.

Luthe, C., V. Uloth, et al. (1998). "Characterizing polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from hog fuel boilers." Pulp & Paper Canada **99**(12): 118-124.

MacLachy, D. L. and G. J. V. D. Kraak (1995). "The phytoestrogen bisphenol A alters the reproductive endocrine status of goldfish." Toxicol. Appl. Pharmacol. **134**: 305-312.

Mahmood, T. and A. Elliott (2006). "A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry." Water Research **40**: 2093-2112.

Manz, A., D. Flesch-Janys, et al. (1991). "Cancer Mortality Among Workers in Chemical Plant Contaminated With Dioxin." Lancet **338**: 959-964.

Martel, P. H., T. G. Kovacs, et al. (1997). "Source and identity of compounds in a thermomechanical pulp mill effluent inducing hepatic mixed-function oxygenase activity in fish." Environmental Toxicology and Chemistry **16**: 2375-2383.

Mattson, K., J. Tana, et al. (2001). "Effects of wood-related sterols on the offspring of the viviparous blenny, *Zoarces viviparus* L." Ecotoxicology and Environmental Safety **49**: 122-130.

McKay, G. (2002). "Dioxins Characterisation, Formation and Minimisation During Municipal Solid Waste (MSW) Incineration: Review." Chemical Engineering Journal **86**: 343-368.

McMaster, M., M. S. Evans, et al. (2006). "Northern Rivers Ecosystem Initiative: Distribution and effects of contaminants." Environmental Monitoring and Assessment **113**(1-3): 143-165.

McMaster, M. E., L. M. H. ., et al. (2006). "A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper mill effluents in Canada: Field studies and mechanistic research." Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B. Critical Reviews **9**(4): 319-339.

Mellanen, P., T. Petänen, et al. (1996). "Wood derived estrogens: Studies in vitro with breast cancer cell lines and in vivo in trout." Toxicol. Appl. Pharmacol. **136**: 381-388.

Mull, J. (2007). The enduring power of Rachel Carson's message. Salt Lake Tribune. Salt Lake City.

Munkittrick, K. R., G. J. V. D. Kraak, et al. (1992). "Response of hepatic MFO activity and plasma sex steroids to secondary treatment of bleached kraft pulp mill effluent and mill shutdown." Environmental Toxicology and Chemistry **11**: 1427-1439.

Munkittrick, K. R., M. E. McMaster, et al. (1998). "An overview of recent studies on the potential of pulp mill effluents to impact reproductive function in fish." Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B. Critical Reviews **1**(101-125).

Parrott, J. L., M. E. McMaster, et al. (2006). "A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper mill effluents in Canada: development and application of fish bioassays." Journal of Toxicology and Environmental Health. Part B. Critical Reviews **9**(4): 297-317.

Pedroza, A. M., R. Mosqueda, et al. (2007). "Sequential treatment via *Trametes versicolor* and UV/TiO<sub>2</sub>/RuxSey to reduce contaminants in waste water resulting from the bleaching process during paper production." Chemosphere **67**: 793–801.

Pelissero, C., B. Bennetau, et al. (1991). "The estrogenic activity of certain phytoestrogens in the siberian sturgeon *Acipenser baeri*." J. Steroid Biochem. Mol. Biol. **38**(293): 299.

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.

Preto, F., R. McCleave, et al. (2005). "Dioxins/furans emissions from fluidized bed combustion of salt-laden hog fuel." Chemosphere **58**(7): 935-941.

Register, F. (1996). F. Register.

Register, F. (1998).

Renner, R. (2001). "Growing concern over perfluorinated chemicals." Environmental Science and Technology **35**: 154A-160A.

República, P. d. (2005). **Decreto n.º 5.472**.

Rigol, A., A. Latorre, et al. (2002). "Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry." Journal of Chromatography A **963**: 265-275.

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).

Ruokojarvi, P. H., A. H. Asikainen, et al. (2004). "Chemical Inhibition of PCDD/F Formation in Incineration Processes." Science of the Total Environment **325**(1-3): 83-94.

Seacat, A. M., P. J. Thomford, et al. (2002). "Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys." Toxicological Sciences **68**: 249-264.

Seed, L. J. (2006). "Progress Updates in the Management of Risk Related To Dioxins and Furans under the Canadian Environmental Protection Act (CEPA)." Organohalogen Compounds **68**: 2218-2220.

Stahlschmidt-Allner, P., B. Allner, et al. (1997). "Endocrine disrupters in the aquatic environment." Environmental Science Pollution Research **4**: 155-162.

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.

Swackhamer, D. L., R. F. Pearson, et al. (1998). "Toxaphene in the Great Lakes." Chemosphere **37**: 2545-2561.

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.

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.

Tremblay, L. and G. V. D. Kraak (1999). "Comparison between the effects of the phytosterol b-sitosterol and pulp and paper mill effluents on sexually immature rainbow trout." Environmental Toxicology and Chemistry **18**: 329-336.

UNEP. (1999). "Governing Council Decisions 20/24." Retrieved August 10th, 2007, from <http://www.pops.int/documents/background/gcdecision/Default.htm>.

UNEP. (2001). "Governing Council Decisions 21/4." from <http://www.pops.int/documents/background/gcdecision/Default.htm>.

UNEP (2005). Proceedings of the Melbourne Expert Workshop on Dioxin and Furan Releases from Uncontrolled Combustion. **2007**.

UNEP (2006). Ongoing review and updating of the Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. **2007**.

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](http://www.pops.int/documents/guidance/batbep/batbepguide_en.pdf).

UNEP. (2006). "UNEP/POPS/COP2." Retrieved August 19, 2007, 2007, from [http://www.pops.int/documents/meetings/cop\\_2/report/default.htm](http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm).

UNEP. (2006). "UNEP/POPS/COP.2/21." Retrieved August 10th, 2007, from [http://www.pops.int/documents/meetings/cop\\_2/report/default.htm](http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm).

UNEP. (2007). "UNEP/POPS/COP3." Retrieved August 10th, 2007, from [http://www.pops.int/documents/meetings/cop\\_3/meetingdocs/report/default.htm](http://www.pops.int/documents/meetings/cop_3/meetingdocs/report/default.htm).

UNEPa. Retrieved August 2nd, 2007, from <http://www.pops.int/documents/guidance/>.

UNEPb. Retrieved August 2nd, 2007, from <http://www.pops.int/reports/StatusOfRatifications.aspx>.

UNSC. (2007). "POPRCa." from <http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/organization.htm>.

UNSC. (2007). "POPRCc." from [http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/AnnexF\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/AnnexF_en.pdf).

UNSC. (2007). "UNSC." from [http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/AnnexE\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/AnnexE_en.pdf).

USEPA (1988). U.S. EPA cooperative dioxin screening study. O. o. W. R. a. Standards. Washington, DC, U.S. Environmental Protection Agency: EPA-440/1-88-025.

USEPA (1991). Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase I toxicity characterization procedures. Duluth, Environmental Research Laboratory.

USEPA (1993). Methods for aquatic toxicity identification evaluations: Phase II toxicity characterization procedures. Duluth, Environmental Research Laboratory.

USEPA (1997). Marine toxicity identification evaluation (TIE): Phase I, guidance document. Duluth, Environmental Research Laboratory.

USEPA (1997). Pulp, Paper, and Paperboard Industry: Background Information for Promulgated Air Emission Standards-Manufacturing Processes at Kraft, Sulfite, Soda, Semi-Chemical, Mechanical, and Secondary and Non-Wood Fiber Mills.

USEPA (1998). National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Category: Pulp and Paper Production; Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards: Pulp, Paper, and Paperboard Category; Final Rule, Part II

Federal Register. **40 CFR** 18503-18552.

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.

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**.

Wallberg, P. and A. Andersson (1999). "Determination of adsorbed and absorbed polychlorinated biphenyls (PCBs) in seawater microorganisms." Marine Chemistry **64**: 287–299.

WHO (2007). Zoonoses and Foodborne Diseases: Chemical risks The Department of Food Safety. **2007**.

Whyllie, P., J. Albaiges, et al. (2003). "UNEP Global Report on POPs 2003 - Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances." Retrieved August 2nd, 2007, from [http://www.chem.unep.ch/pts/gr/Global\\_Report.pdf](http://www.chem.unep.ch/pts/gr/Global_Report.pdf).

Whyte, J. J., R. E. Jung, et al. (2000). "EROD Activity." Critical Reviews in Toxicology **30**(4): 347-570.

Wiktelius, S. and C. A. Edwards (1997). "Organochlorine Residues in African Fauna: 1971 – 1995." Reviews on Environmental Contamination and Toxicology **151**: 1-37.

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.

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>.

Yamauchi, M., E.-Y. Kimb, et al. (2006). "Toxic effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in developing red seabream (*Pagrus major*) embryo: An association of morphological deformities with AHR1, AHR2 and CYP1A expressions." Aquatic Toxicology **80**: 166–179.

Yoshida, K., S. Ikeda, et al. (2000). "Assessment of Human Health Risk of Dioxins in Japan." Chemosphere **40**: 177-185.

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.

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.

Tabela 1. Algumas propriedades relacionadas aos Poluentes Orgânicos Persistentes (USEPA 2002)

Persistência	É a propensão de uma dada substância de permanecer no meio ambiente, devido a sua resistência à degradação química e biológica, particularmente aos efeitos dos processos microbiológicos. A persistência é normalmente medida através do tempo de meia-vida, que é o tempo necessário para metade da concentração de uma dada substância química ser degradada. Os valores de referência para a Persistência na convenção de Estocolmo são de dois meses em água e seis meses em solo e/ou sedimentos, com critério de dois dias para transporte aéreo.
Bioacumulação	É o fenômeno onde um composto químico alcança uma concentração maior nos tecidos de um dado organismo vivo do que no meio ambiente que o rodeia (água, sedimento, solo e ar), principalmente através das rotas respiratória e alimentar. Por exemplo, se o ambiente no qual um peixe vive contém 1 µg de substância/kg de água, e o corpo do peixe contém 5.000 µg de substância/kg de massa corpórea, isso equivaleria a um fator de bioacumulação de (FBA) de 5.000 (critério de referência da Convenção de Estocolmo).
Biomagnificação	Este conceito inclui a transferência de uma substância de um nível trófico ao próximo, com um incremento de um fator de dez na concentração entre os níveis. A teoria relacionada baseia-se na assimilação de biomassa (alimento) entre os níveis: aproximadamente 10% são convertidos em biomassa no próximo nível trófico e os restantes 90% são usados para fins energéticos, uma pequena porção é excretada. Os poluentes são, por outro lado, transferidos ao próximo nível com quase 100% de eficiência, desde que estas substâncias sejam persistentes e passíveis de alto grau de assimilação por serem lipofílicas (Gobas, Zhang et al. 1993).
Toxicidade	Pode ser reportada de várias formas, tais como, toxicidade aguda (curto período de tempo) ou crônica (longo período de tempo) doses letais ou efetivas (LD50 ou ED50, a dose que mata ou afeta 50% dos animais testados, respectivamente), ou concentrações de poluentes em tecidos, as quais estão associadas a um dado efeito adverso.

Tabela 2. Participantes na Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (UNEPb)

*P* = (Parte); *NIP* (Plano Nacional de Implementação) entregue

Participantes ( <i>P</i> = PARTE; <i>NIP</i> Plano Nacional de Implementação entregue)			
1. Afeganistão <sup>(P)</sup>	62. Alemanha <sup>(P + NIP)</sup>	123. Niue <sup>(P + NIP)</sup>	
2. Albânia <sup>(P + NIP)</sup>	63. Gana <sup>(P)</sup>	124. Noruega <sup>(P + NIP)</sup>	
3. Argélia <sup>(P)</sup>	64. Grécia <sup>(P)</sup>	125. Omã <sup>(P)</sup>	
4. Angola <sup>(P)</sup>	65. Guatemala	126. Paquistão	
5. Antígua e Barbuda <sup>(P)</sup>	66. Guiné	127. Palau	
6. Argentina <sup>(P + NIP)</sup>	67. Guiné-Bissau	128. Panamá <sup>(P)</sup>	
7. Armênia <sup>(P + NIP)</sup>	68. Haiti	129. Papua Nova Guiné <sup>(P)</sup>	
8. Austrália <sup>(P + NIP)</sup>	69. Honduras <sup>(P)</sup>	130. Paraguai <sup>(P)</sup>	
9. Áustria <sup>(P)</sup>	70. Hungria	131. Peru <sup>(P)</sup>	
10. Azerbaijão <sup>(P)</sup>	71. Islândia <sup>(P + NIP)</sup>	132. Filipinas <sup>(P + NIP)</sup>	
11. Bahamas <sup>(P)</sup>	72. Índia <sup>(P)</sup>	133. Polônia	
12. Barein <sup>(P)</sup>	73. Indonésia	134. Portugal <sup>(P)</sup>	
13. Bangladesh <sup>(P)</sup>	74. Iran <sup>(P)</sup>	135. Catar <sup>(P)</sup>	
14. Barbados <sup>(P)</sup>	75. Irlanda	136. Romênia <sup>(P + NIP)</sup>	
15. Belarus <sup>(P + NIP)</sup>	76. Israel	137. Federação Rússia	
16. Bélgica <sup>(P)</sup>	77. Itália	138. Ruanda <sup>(P + NIP)</sup>	
17. Belize	78. Jamaica <sup>(P)</sup>	139. São Cristóvão e Névis <sup>(P)</sup>	
18. Benin <sup>(P)</sup>	79. Japão <sup>(P + NIP)</sup>	140. Santa Lúcia <sup>(P + NIP)</sup>	
19. Bolívia <sup>(P + NIP)</sup>	80. Jordan <sup>(P + NIP)</sup>	141. São Vicente e Granadinas <sup>(P)</sup>	
20. Bósnia e Herzegovina	81. Cazaquistão	142. Samoa <sup>(P + NIP)</sup>	
21. Botsuana <sup>(P)</sup>	82. Quênia <sup>(P)</sup>	143. São Tomé e Príncipe <sup>(P + NIP)</sup>	
22. Brasil <sup>(P)</sup>	83. Kiribati <sup>(P)</sup>	144. Arábia Saudita	
23. Brunei	84. Coreia, República Democrática do Povo da <sup>(P)</sup>	145. Senegal <sup>(P + NIP)</sup>	
24. Bulgária <sup>(P + NIP)</sup>	85. Coreia, República da <sup>(P)</sup>	146. Servia	
25. Burkina Faso <sup>(P + NIP)</sup>	86. Kuwait <sup>(P)</sup>	147. Seicheles	
26. Burundi <sup>(P + NIP)</sup>	87. Quirguistão <sup>(P)</sup>	148. Serra Leoa <sup>(P)</sup>	
27. Camboja <sup>(P + NIP)</sup>	88. Laos, República Democrática do Povo <sup>(P)</sup>	149. Singapura <sup>(P + NIP)</sup>	
28. Camarões	89. Letônia <sup>(P + NIP)</sup>	150. Eslováquia <sup>(P + NIP)</sup>	
29. Canadá <sup>(P + NIP)</sup>	90. Líbano <sup>(P + NIP)</sup>	151. Eslovênia <sup>(P)</sup>	
30. Cabo Verde <sup>(P)</sup>	91. Lesoto <sup>(P)</sup>	152. Ilhas Salomão <sup>(P)</sup>	

31. República Central Africana	92. Libéria <sup>(P)</sup>	153. África do Sul <sup>(P)</sup>
32. Chade <sup>(P + NIP)</sup>	93. Líbia <sup>(P)</sup>	154. Espanha <sup>(P + NIP)</sup>
33. Chile <sup>(P + NIP)</sup>	94. Liechtenstein <sup>(P + NIP)</sup>	155. Sri Lanka <sup>(P)</sup>
34. China <sup>(P + NIP)</sup>	95. Lituânia <sup>(P + NIP)</sup>	156. Sudão <sup>(P + NIP)</sup>
35. Colômbia	96. Luxemburgo <sup>(P)</sup>	157. Suriname
36. Comores <sup>(P)</sup>	97. Madagascar <sup>(P)</sup>	158. Suazilândia <sup>(P)</sup>
37. Congo, República Democrática do <sup>(P)</sup>	98. Malauí	159. Suécia <sup>(P + NIP)</sup>
38. Congo <sup>(P + NIP)</sup>	99. Malásia	160. Suíça <sup>(P + NIP)</sup>
39. Ilhas Cook <sup>(P)</sup>	100. Maldivas <sup>(P)</sup>	161. Síria <sup>(P)</sup>
40. Costa Rica <sup>(P)</sup>	101. Mali <sup>(P + NIP)</sup>	162. Tajiquistão <sup>(P)</sup>
41. Costa do Marfim <sup>(P + NIP)</sup>	102. Malta	163. Tanzânia, República Unida da <sup>(P)</sup>
42. Croácia <sup>(P)</sup>	103. Ilhas Marshall <sup>(P)</sup>	164. Tailândia <sup>(P)</sup>
43. Cuba	104. Maurítânia <sup>(P)</sup>	165. Macedônia <sup>(P + NIP)</sup>
44. Chipre <sup>(P)</sup>	105. Maurício <sup>(P + NIP)</sup>	166. Togo <sup>(P + NIP)</sup>
45. República Checa <sup>(P + NIP)</sup>	106. México <sup>(P)</sup>	167. Tonga
46. Dinamarca <sup>(P + NIP)</sup>	107. Micronésia (Federação dos Estados da) <sup>(P)</sup>	168. Trinidad e Tobago <sup>(P)</sup>
47. Djibouti <sup>(P + NIP)</sup>	108. Moldávia, República of <sup>(P + NIP)</sup>	169. Tunísia <sup>(P + NIP)</sup>
48. Dominica <sup>(P)</sup>	109. Mônaco <sup>(P + NIP)</sup>	170. Turquia
49. República Dominicana <sup>(P)</sup>	110. Mongólia <sup>(P)</sup>	171. Tuvalu <sup>(P)</sup>
50. Equador <sup>(P + NIP)</sup>	111. Montenegro	172. Uganda <sup>(P)</sup>
51. Egito <sup>(P + NIP)</sup>	112. Marrocos <sup>(P + NIP)</sup>	173. Ucrânia
52. El Salvador	113. Moçambique <sup>(P)</sup>	174. Emirados Árabes Unidos <sup>(P)</sup>
53. Eritreia <sup>(P)</sup>	114. Mianma <sup>(P)</sup>	175. Reino Unido da Grã Bretanha e Irlanda do Norte <sup>(P + NIP)</sup>
54. Etiópia <sup>(P + NIP)</sup>	115. Namíbia <sup>(P)</sup>	176. Estados Unidos da América
55. Comunidade Européia <sup>(P + NIP)</sup>	116. Nauru <sup>(P)</sup>	177. Uruguai <sup>(P + NIP)</sup>
56. Fiji <sup>(P + NIP)</sup>	117. Nepal <sup>(P)</sup>	178. Vanuatu <sup>(P)</sup>
57. Finlândia <sup>(P + NIP)</sup>	118. Holanda <sup>(P + NIP)</sup>	179. Venezuela <sup>(P)</sup>
58. França <sup>(P + NIP)</sup>	119. Nova Zelândia <sup>(P + NIP)</sup>	180. Vietnam <sup>(P + NIP)</sup>
59. Gabão <sup>(P)</sup>	120. Nicarágua <sup>(P + NIP)</sup>	181. Iêmen <sup>(P)</sup>
60. Gâmbia <sup>(P)</sup>	121. Níger <sup>(P)</sup>	182. Zâmbia <sup>(P)</sup>
61. Geórgia <sup>(P)</sup>	122. Nigéria <sup>(P)</sup>	183. Zimbábue

Tabela 3. Tipos de fonte de PCDD/PCDFs e suas principais categorias, de acordo com o *Toolkit* (Chemicals 2005)

Categoria	CATEGORIAS DAS FONTES PRINCIPAIS	Ar	Água	Solo	Produtos	Resíduos
1	Incineração de Resíduos (7 sub-categorias)	X				
2	Produção de Metais Ferrosos e Não-Ferrosos (12 sub-categorias)	X				
3	Geração de Energia ou de Calor (5 sub-categorias)	X		X		
4	Fabricação de Produtos Minerais (6 sub-categorias)	X				
5	Transportes (4 sub-categorias)	X				
6	Processos de Combustão Incontrolados (2 sub-categorias)	X	X	X		
7	Uso e Produção de Compostos Químicos e de Bens de Consumo (5 sub-categorias)	X	X		X	X
8	Fontes Diversas (5 sub-categorias)	X	X	X	X	X
9	Aterros ou Disposições Diversas de Resíduos (5 sub-categorias)	X	X	X		X
10	Identificação de Fontes Potenciais – <i>Hot-Spots</i> (10 sub-categorias)	Registro possível somente após avaliação específica do local.				

Tabela 4. Subcategorias da matriz de cálculos para inventários – categoria 7, de acordo com o *Toolkit* (Chemicals 2005)

Sub-categorias	<b>Subcategorias da Categoria Principal</b>	Ar	Água	Solo	Produtos	Resíduos
	Uso e Produção de Compostos Químicos e de Bens de Consumo	X	X		X	X
a	Fabricação de Papel e Celulose	x	X		x	X
b	Indústria Química	x		x	X	X
c	Indústria do Petróleo	x				x
d	Indústria Têxtil		x		x	
e	Indústria do Couro		x		x	

Tabela 5. Fatores de emissão aplicáveis à indústria de papel e celulose: caldeiras, efluentes, lodos e produtos (Chemicals 2005).

Classificação		Fatores de Emissão para Caldeiras		Fatores de Emissão para a Água		Fatores de Emissão para Resíduos		Fatores de Emissão para Produtos µg TEQ/t de Produto	
		Ar □g TEQ/ADt	Resíduo □g TEQ/t Cinza	□g TEQ/ADt	pg TEQ/L	□g TEQ/ADt	µg TEQ/t lodo		
<b>Caldeiras</b>									
1	Caldeiras de licor negro	0,07	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	Caldeiras de lodo e de biomassa/cavacos de madeira	0,2	50	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>Efluentes e produtos</b>									
1	Processo Kraft (Cl <sub>2</sub> ), fibras celulósicas tratadas com pentaclorofenol	NA	NA	ND	300	ND	ND	30	
2	Processo Kraft, tecnologia antiga (Cl <sub>2</sub> )	NA	NA	4.5	70	4.5	100	8	
3	Tecnologia mista (TCF, porém com uso parcial de Cl <sub>2</sub> no primeiro estágio)	NA	NA	1.0	15	1.5	30	3	
4	Papel Sulfite, tecnologia antiga (Cl <sub>2</sub> )	NA	NA					1	
5	Papel Kraft, tecnologia nova (ClO <sub>2</sub> , TCF)	NA	NA	0.06	2	0.2	10	0.5	
6	Papel Sulfite, tecnologia nova (ClO <sub>2</sub> , TCF)	NA	NA					0.1	
7	Polpeamento termo-mecânico	NA	NA	ND	ND	ND	ND	1	
8	Reciclagem de papel a partir de papel contaminado	NA	NA		30			10	
9	Reciclagem de papel a partir de papel não contaminado	NA	NA	ND	ND	ND	ND	3	

NA – Não se aplica; ND – Não determinado.

**Tabela 6. Algumas substâncias tóxicas persistentes e sua relevância**

Origem	Substâncias Tóxicas Persistentes	Prioridade e fonte de referência
<b>Agrotóxicos</b>	Atrazina	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Lindano ( $\gamma$ -HCH)	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Hexa-cloro ciclohexanos (HCH)	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Clordecone	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003)
	Pentaclorofenol	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003)
	Endosulfan	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Organoestanosos	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Carbedazim	PGV, DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Propanil	PGV, DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Maneb	ALTA, DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
Simazina	PGV, DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)	

<b>Produtos Industriais</b>	Organochumbo	(Whyllie, Albaiges et al. 2003 )
	Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs)	ALTA {Wong, 2003 #123}
	Hexa-bromo Bifenilas	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003 )
	Ftalatos e seus ésteres	MÉDIA (Whyllie, Albaiges et al. 2003 )
	Parafinas Cloradas de Cadeias Curtas	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003 )
	Nonil/octil fenóis	MÉDIA (ENV 2000; Whyllie, Albaiges et al. 2003 )
	Perfluoro octano Sulfonato (PFOS)	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003 )
	Octacloro estireno	AP (ENV 2000)
	Bifenilas Polibromadas (PBBs)	ALTA (Whyllie, Albaiges et al. 2003 ), DE(COM/EC1999/706final 1999; ENV 2000)
	Bisfenol A	ALTA – PGV (ENV 2000)
<b>Sub-produtos Não Intencionais da Indústria de Papel e Celulose</b>	Reteno (HPAs)	(Fragoso, Parrott et al. 1998)
	Clorofenóis	(Freire, Duran et al. 2002; Pedroza, Mosqueda et al. 2007)
	Éteres fenílicos Policlorados (OH-PCDEs e MeO-PCDEs)	(Koistinen, Kukkonen et al. 2007)
	□-sitosterol	(Tremblay and Kraak 1999)
	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) – Processos Industriais e de combustão	MÉDIA (Whyllie, Albaiges et al. 2003 )

DE = Disruptor Endócrino; PGV = Produzido em Grande Volume; AP = Alta Persistência

