

2

Bifenilas policloradas (polychlorinated biphenyl – PCBs)

Bifenilas policloradas, (polychlorinated biphenyl – PCBs) é a designação genérica dada a um conjunto de compostos organoclorados sintetizados através da reação catalisada do grupo bifenila com cloro anidro. São conhecidas desde 1881, porém a produção em escala industrial só foi iniciada por volta de 1930 (REYNOLDS, 1969).

Pelo fato de terem sido comercializadas desde o início do século XIX, as bifenilas policloradas foram reconhecidas como substâncias potencialmente tóxicas desde a década de 70 (GUSTAFSO, 1970; PICHIRAL, 1971; VEITH et al., 1971), principalmente por apresentar estrutura e propriedades semelhantes a compostos já, reconhecidamente nocivos (REYNOLDS, 1969).

É possível, teoricamente, a existência de 209 bifenilas policloradas diferentes, variando no número e/ou na posição dos átomos de cloro da molécula. As 209 moléculas diferentes são denominadas congêneres. A figura 1 mostra a estrutura dos PCBs.

A tabela 1 apresenta o número de isômeros possíveis, as respectivas massas moleculares e porcentagem, em massa, de cloro para cada grupo de congêneres.

Tabela 1 – Isômeros possíveis, massas moleculares e porcentagem, em massa, de cloro para cada grupo de congênere.

PCBs	Nº de isômeros	Massa molecular	% de cloro
Monoclorado	3	188,7	18,8
Diclorado	12	223,1	21,8
Triclorada	24	257,5	41,3
Tetraclorado	42	292,0	48,6
Pentaclorado	46	326,4	54,3

PCBs	Nº de isômeros	Massa molecular	% de cloro
Hexaclorado	42	360,9	58,9
Heptaclorado	24	395,3	62,8
Octaclorado	12	429,8	66,0
Nonaclorado	3	464,2	68,7
Decaclorado	1	498,7	71,2

2.1.

Nomenclatura dos PCBs

Para efeito de nomenclatura dos PCBs, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) considera a posição relativa dos átomos de cloro na estrutura bifenila, sendo a posição 1 destinada à ligação entre os anéis, e, partir desta, no anel da esquerda, as posições são numeradas em ordem crescente no sentido anti-horário. No outro anel as posições são numeradas da mesma forma, mas em sentido horário, adicionando-se aspas simples, para diferenciar do outro anel (figura 3) (BAIRD, 2002).

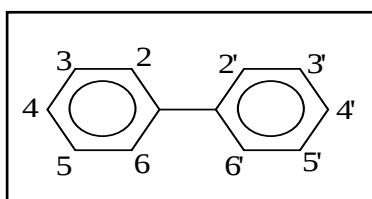


Figura 3 - Numeração relativa à posição dos átomos de cloro nas moléculas de PCBs.

Outro sistema de nomenclatura, muito utilizado para os PCBs, é conhecido como sistema Ballschmider–Zell (BZ) (MILLS et al., 2007). Os diversos PCBs são dispostos em ordem numérica ascendente, baseada no número de substituintes dos núcleos fenílicos e no padrão de substituição (MILLS et al., 2007). Cada congêner recebe um número de 1 a 209, precedido e separado por hífen, da sigla PCB. Este sistema é reconhecido pela IUPAC, e aceito também pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA, 2003).

2.2.

Considerações históricas sobre PCBs

Dos 209 congêneres teoricamente possíveis, somente 130 estão presentes nas formulações comerciais (ENOS, 1972; FREDERIKSEN et al., 2009). O principal produtor mundial de PCBs, a empresa americana Monsanto Chemical

Company, comercializou uma formulação chamada de Aroclor®, que no Brasil recebeu o nome de Ascarel®. Na França os PCBs foram comercializados com a marca Phenoclor®, no Japão, Kanechlor®, na Alemanha, Clophen®, e na Itália Fenclor® (ENOS, 1972; KLAMER et al., 1991; LANG, 1992; FREDERIKSEN et al., 2009).

O ápice da produção mundial de PCBs ocorreu em 1970, aproximadamente 50.000 toneladas (BALLSCHMITER, 1992; MHIRI et al., 1997; MANOSA et al., 2001). A maior parte dessa produção foi absorvida pela indústria eletro-eletrônica (PENTEADO, 2001)

Em 1978 surgiram as primeiras leis americanas restringindo o uso a sistemas isolados como trocadores de calor e transformadores elétricos (BARRO et al., 2009; GARCIA-JARES et al., 2009). Em 1983 foi publicada lei federal, que proibiu o uso de PCBs em todo o território americano a partir de 1988 (JAMES et al., 1993; BATTERSHILL, 1994; DAVIS et al., 2007).

No Brasil a legislação (Portaria Interministerial nº 019, de 29/01/1981) proibiu, em todo território nacional, a fabricação, o uso e a comercialização de equipamentos contendo PCBs, mas permite a utilização dos equipamentos já existentes até o final de suas vidas úteis.

No século passado os PCBs foram abundantemente produzidos, comercializados, utilizados e disseminado por todo o planeta. (ENOS, 1972; SAFE, 1991; BALLSCHMITER, 1992).

Os PCBs foram encontrados na água de rios, sedimentos e ambientes costeiros (AHLING et al., 1970; VEITH et al., 1971; SAWHNEY et al., 1981; CANTON et al., 1991; MONTONE et al., 2001; DEL GRANDE et al., 2003; MALMQUIST et al., 2003), em vários animais marinhos (CASTELLI et al., 1983; HONG et al., 1990; MUINO et al., 1991; TAKAYAMA et al., 1991; WELLS et al., 1992; MONTONE et al., 2001; VAN DER OOST et al., 2003; YOGUI et al., 2003; CRESPO et al., 2005; SILVA et al., 2007; HARAGUCHI et

al., 2009), nas aves (PEAKALL et al., 1983; SCHWARTZ et al., 1991; INOMATA et al., 1996; TANIGUCHI et al., 2009), na atmosfera, nos solos e nos animais terrestres (WOOD et al., 1994; BRAUNE et al., 1999; HOVANDER et al., 2002; MONTONE et al., 2003; MALMBERG et al., 2005; MONTONE et al., 2005; LIU et al., 2006) e nos seres humanos da maior parte dos continentes (SCHULTE et al., 1984; MES et al., 1992; SIM et al., 1992; BOHM et al., 1993; LI et al., 2006; LIU et al., 2006; SCHUHMACHER et al., 2007).

No Brasil os PCBs já foram encontrados em humanos (KALANTZI et al., 2009), na água, no solo e em animais marinhos (RISSATO et al., 2006) (DEL GRANDE et al., 2003; RYSLAVA et al., 2003; POSTER et al., 2004; BICEGO et al., 2006; ANTONELLO et al., 2007; CESAR et al., 2007; SILVA et al., 2007; DE SOUZA et al., 2008; SILVA et al., 2009).

Há muito se sabe que os PCBs são reconhecidamente causadores de efeitos deletérios a toda biota do planeta. A exposição ocupacional pode causar doenças pulmonares, alterações nos sistemas cardiovascular, nervoso, imunológico, gastrointestinal e principalmente doenças relacionadas ao sistema endócrino (JAMES et al., 1993; BATTERSHILL, 1994; FOSTER, 1995; SEEGAL, 1996; TOPPARI et al., 1996; DIAZ-FERRERO et al., 1997; BROUWER et al., 1998; BROUWER et al., 1999; DAWSON, 2000; IGUCHI et al., 2001; LEE et al., 2001; LEGLER et al., 2003; MILLER et al., 2004; ZALA et al., 2004; JORGENSEN et al., 2006; DICKERSON et al., 2007; ROSS et al., 2009)

Por ter tido a fabricação e o uso banidos em todos os países, os teores de PCBs vem diminuindo na maior parte da Europa, Ásia e dos Estados Unidos (KAMRIN et al., 1994; MUIR et al., 1999; MALMQUIST et al., 2003; POLDER et al., 2008; ISOBE et al., 2009; VORKAMP et al., 2009), ainda assim, os efeitos dos PCBs, na saúde ainda tem despertado muito interesse aos pesquisadores no mundo inteiro (LUDEWIG et al., 2008; PORTA et al., 2008; WEINTRAUB et al., 2008; WIGLE et al., 2008; BOUCHER et al., 2009; SALAY et al., 2009).

2.3. Introdução de PCBs no Ambiente

Apesar de a produção e uso de PCBs terem sido banidas da maioria dos países, grandes quantidades de PCBs ainda estão armazenadas em áreas de depósitos de resíduos. Destes, estima-se que cerca de 15% da produção mundial de PCBs encontram-se localizadas em áreas de países em desenvolvimento (KLAMER et al., 1991; LANG, 1992; VAN DER OOST et al., 2003; HICKMAN et al., 2008). Algumas legislações ambientais restringem o uso de novos equipamentos elétricos com PCBs, mas permitem o uso de equipamentos antigos que contenham PCBs até o término de suas vidas úteis, tornando-se assim possíveis fontes de contaminação ambiental (BARRO et al., 2009; GARCIA-JARES et al., 2009).

As principais rotas de introdução de PCBs ao ambiente são acidentes ou perdas no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs, a vaporização de fluidos contaminados com PCBs, vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor, vazamentos de fluídos hidráulicos contendo PCBs, armazenamentos impróprios de resíduos contendo PCBs ou de resíduos contaminados, vapores resultantes de incinerações de produtos contendo PCBs, efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos sem tratamento prévio (MUNRO, 1994; VAN DER OOST et al., 2003; HICKMAN et al., 2008).

O destino e o comportamento dos congêneres de PCBs no ambiente são determinados pelas suas propriedades físico-químicas, principalmente pela pressão de vapor, solubilidade em água e lipofilicidade. Os congêneres menos clorados possuem pressão de vapor e solubilidade em água maior do que os mais clorados, os quais são mais lipofílicos. Estas diferenças exercem um grande efeito na persistência dos congêneres individuais e no coeficiente de partição entre os diferentes compartimentos ambientais (MUNRO, 1994; BROUWER et al., 1998; BRAUNE et al., 1999; LUDEWIG et al., 2008).

2.4.

Efeitos dos PCBs nos seres vivos

Como resultado da descarga direta ou indireta no ambiente, ocasionada por atividades antropogênicas, principalmente ocorridas na primeira metade do século XX, e devido à estabilidade química e a dispersão de produtos contendo PCBs, é possível encontrá-los de forma onipresente em todos os compartimentos ambientais. Os solos e sedimentos atuam como reservatório destes compostos, conduzindo a contaminação da biota (MACDONALD et al., 2000; OBERG et al., 2005; SANCHEZ-AVILA et al., 2009).

Algumas espécies vegetais, apesar de possuírem valores baixos de biomagnificação e não apresentarem metabolização dos PCBs são úteis por absorvê-los e indicar o grau de contaminação do ambiente (DUCROT et al., 1996; BRAUNE et al., 1999).

A entrada dos PCBs na cadeia alimentar é devida principalmente as suas propriedades físico-químicas. Eles podem sofrer ao longo da cadeia alimentar, o processo de bioconcentração e biomagnificação. O potencial de biomagnificação na cadeia trófica é determinado pela lipofilicidade dos congêneres de PCBs, pela estrutura e pela dinâmica da cadeia alimentar. A concentração aumenta com o nível trófico e as espécies predadoras apresentam tendência a altos fatores de bioacumulação de PCBs em relação a suas presas. (JANSSON et al., 1993; STRANDBERG, BANDH et al., 1998; STRANDBERG, STRANDBERG et al., 1998; BERSET et al., 1999; BURREAU et al., 2004). Por outro lado, há relatos de contaminações por PCBs em algumas espécies de pássaros, até, devido a ingestão de plásticos presentes em ambientes marinhos contaminados (COLABUONO et al., 2009).

Assim, o homem, por ocupar o topo da cadeia trófica, está sujeito a um risco maior de exposição a estes contaminantes, que, quando presentes nos alimentos encontram-se em concentrações 100 vezes superiores que as encontradas em águas (TAKEUCHI et al., 2009). Esse acúmulo de contaminantes nos tecidos dos organismos ocorre através de qualquer via, ingestão, contato direto com a água,

alimentos ou sedimentos contaminados, isso faz com que a alimentação seja a principal forma de exposição aos PCBs, para o homem (SIM et al., 1992; SALAY et al., 2009).

2.5.

Toxicologia dos PCBs

Somente a partir de 1966 os PCBs foram considerados como poluentes do meio ambiente (GRASMAN et al., 1998). A partir daí os efeitos toxicológicos e bioquímicos dessa classe de substâncias têm sido estudados em peixes, no homem e em outros organismos (KAMRIN et al., 1994; FISK et al., 2005; SROGI, 2008; BOUCHER et al., 2009; HE et al., 2009; VIBERG, 2009). O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs depende de sua conformação espacial. Esta conformação é classificada em planar ou coplanar, sendo definida pelo número e posição dos átomos de cloro na molécula dos PCBs (SMITH et al., 1990; TAKAYAMA et al., 1991). A conformação planar apresenta átomos de cloro na posição orto (2,2') na molécula do PCB, enquanto que na conformação coplanar não existem átomos de cloro nesta posição (TAKAYAMA et al., 1991; CREASER et al., 1992; HUHNERFUSS et al., 1992).

A conformação coplanar é considerada a mais tóxica possuindo comportamento semelhante a da tetraclorodibenzodioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológica. (TAKAYAMA et al., 1991; HUHNERFUSS et al., 1992; STORRHANSEN et al., 1992; LOGANATHAN et al., 1995). Os efeitos toxicológicos dos congêneres de PCBs podem ser avaliados comparando-os aos efeitos da TCDD (CREASER et al., 1992). Isso é possível devido à similaridade estrutural. A figura 4 mostra as estruturas de três congêneres coplanares dos PCBs, a estrutura do PCB 180 e a estrutura do TCDD.

Com base nesse critério foi criado o TEF (Fator de Equivalência Toxicológica) para os PCBs, que relaciona o potencial toxicológico do congênere de PCB com a TCDD (SROGI, 2008). A Tabela 2 mostra os valores de TEF para alguns congêneres de PCBs. Estudos toxicológicos realizados em cobaias têm demonstrado que a contaminação por PCBs pode alterar principalmente as

funções reprodutivas dos organismos (POPP et al., 1993; IGUCHI et al., 2001). Foram observados distúrbios na maturação sexual e efeitos teratogênicos (LEGLER et al., 2003). Isto faz com que no ambiente estes efeitos possam se propagar ao longo de toda a cadeia trófica, através da bioacumulação afetando todas as espécies (CLARKE et al., 1996; LUDWIG et al., 1996).

Nos seres humanos as consequências de contaminação por PCBs somente puderam ser avaliadas nos casos de exposições ocupacionais ou em acidentes. Nestes, os principais sintomas observados foram problemas endócrinos, sexuais, oculares e elevação do índice de mortalidade por câncer no fígado e vesícula biliar (BATTERSHILL, 1994; MUNRO, 1994; ADAMI et al., 1995; WIGLE et al., 2008).

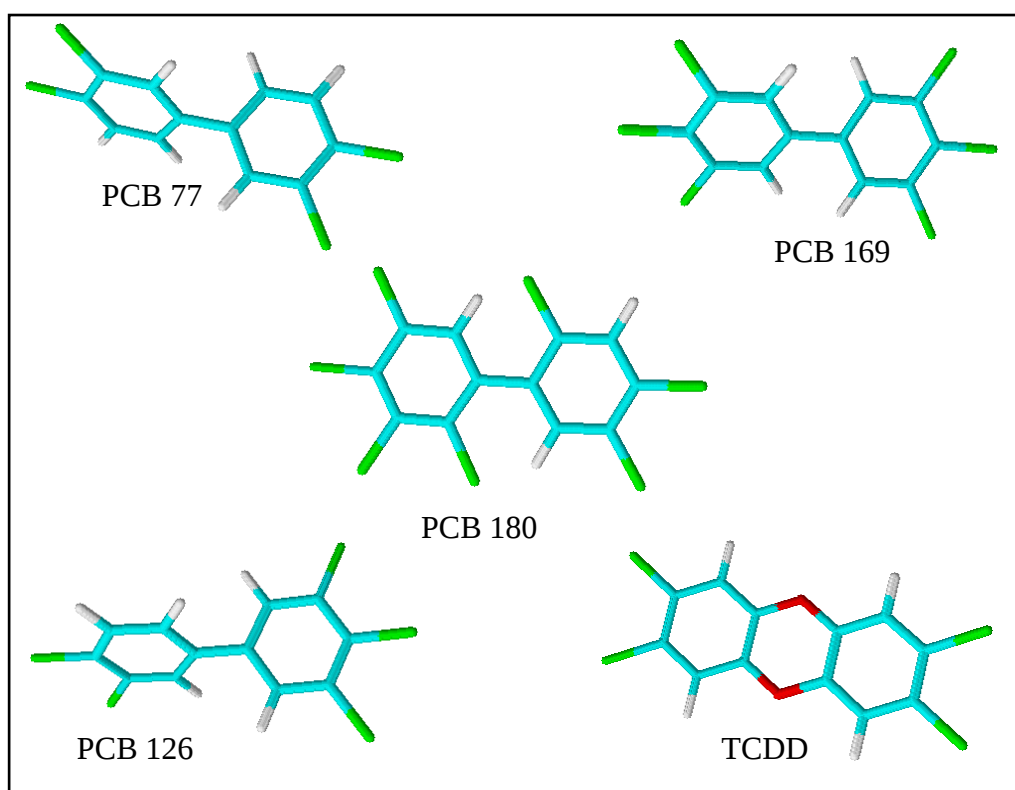


Figura 4 – Estruturas de PCBs coplanares, do PCB-180 e do TCDD.

Tabela 2 – Toxicidade de PCBs de interesse ambiental

Congênera	Classificação	T.E.F.
PCB 126	Coplanar	0,1
PCB 169	Coplanar	0,01

Congêneres	Classificação	T.E.F.
PCB 126	Coplanar	0,1
PCB 169	Coplanar	0,01
PCB 77	Coplanar	0,0005
PCB 180	Planar	0,0001

2.6.

Remediação de ambientes contaminados por PCBs

A remediação ambiental é um conjunto de operações que tem por finalidade anular os efeitos nocivos das substâncias tóxicas, disseminadas em um determinado ecossistema, reparando os danos causados por contaminações. Considerando que sem a interferência humana os PCBs poderão permanecer por centenas de anos no meio-ambiente, muitos cientistas se ocupam em criar e estudar mecanismos de remediação de ambientes contaminados.

A literatura descreve alternativas para remediação dos diversos compartimentos contaminados por PCBs. Muitos dos procedimentos são complexos, caros e controversos (SHEPPARD et al., 1992; MHIRI et al., 1997; OBERG et al., 2005; SALDANA et al., 2005). Pode-se, por exemplo, promover a biodegradação de PCBs em solos, sedimentos ou água por ação de microorganismos (VRANA et al., 1998; ANG et al., 2005; FURUKAWA, 2006; VASILYEVA et al., 2007; REHMANN et al., 2008). Há relatos do uso de mecanismos de adsorção (BARRING et al., 2002; CHU et al., 2006; MCDONOUGH et al., 2008; CHOI et al., 2009). Muitas das ações combinam vários fenômenos e técnicas (FOX, 1993; ANITESCU et al., 2006; HICKMAN et al., 2008). Estudos recentes preconizam o uso de técnicas que associam a utilização de espécies vegetais geneticamente modificadas capazes de metabolizar os poluentes (ABHILASH et al., 2009; SYLVESTRE et al., 2009).