

3 **Éteres difenílicos polibromados** **(polybrominated diphenyl ethers – PBDEs)**

Éteres difenílicos polibromados (polybrominated diphenyl ethers–PBDEs) são compostos orgânicos sintéticos produzidos industrialmente, adicionados aos mais diversos materiais, com a finalidade de retardar a propagação de chamas nos casos de incêndios. Por possuírem átomo(s) de bromo em suas moléculas são incluídos na categoria dos retardadores de chamas bromados (brominated flame retardants – BRFs).

Retardadores de chamas bromados referem-se a um amplo e variado grupo de compostos, porém o mecanismo de retardamento de chama é basicamente o mesmo: Ao serem aquecidos eles se decompõem antes da matriz polimérica prevenindo a formação de gases inflamáveis. Os retardadores de chamas que contêm halogênios agem, principalmente, interferindo no mecanismo de formação de radicais orgânicos que ocorrem na fase gasosa durante a combustão. Radicais OH e H, de alta energia, formados durante a combustão são removidos pelos bromos liberados pelo retardador de chama (RAHMAN et al., 2001; TANABE, 2004).

Existem outras substâncias que podem ser usadas como retardadores de chamas como, por exemplo, alguns compostos fosforados ou metálicos, porém, são mais caras que os retardadores de chamas bromados e interferem muito nos processos de fabricação (RAHMAN et al., 2001).

Os retardadores de chamas podem estar simplesmente adicionados ou podem estar ligados às estruturas poliméricas. Quando ligados são incorporados à matriz polimérica através de ligações covalentes. Quando adicionados ficam simplesmente dissolvidos e tendem a desprender-se, por ação do tempo, da luz e do calor ou podem ser removidos por produtos de limpeza ou abrasivos, assim,

gradualmente a função retardante de chama diminui e eles são lançados ao meio ambiente (RAHMAN et al., 2001; DE WIT, 2002b; TANABE, 2004).

Os compostos com maior peso molecular e que podem ser ligados a matriz polimérica são preferidos, porque possuem maior capacidade de permanência no polímero, e melhor desempenho de retardar chamas, além de menor desprendimento para o ambiente.

A estabilidade térmica do retardador de chama em relação à estabilidade térmica do polímero também é um fator determinante na escolha do retardador de chama. Ele deve decompor-se a aproximadamente 50°C abaixo da temperatura de decomposição do polímero hospedeiro. A maioria dos compostos organobromados tem esta característica térmica. Brometos alifáticos costumam ter menores estabilidades térmicas que os aromáticos. Brometos aromáticos são muito usados como retardadores de chama, por isso eles estão espalhados em todo mundo contaminando ar, água e solo, atingindo até áreas remotas (de Wit, 2002; Rahman et al., 2001).

Os retardadores de chama bromados mais comuns são os PBDEs, o HBCD –hexabromociclododecano, o TBBPA –tetrabromobisfenol A, e as PBBs –bifenilas polibromadas, cujas estruturas estão mostradas na figura 5.

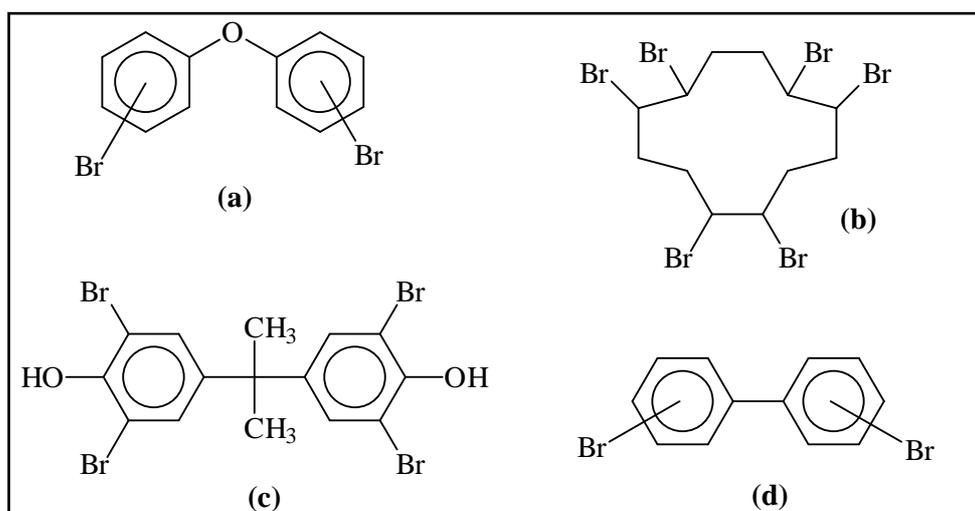


Figura 5 - Estruturas de PBDEs(a), HBCD(b), TBBPA(c) e PBB(d)

O padrão de distribuição ambiental e a toxicidade desses BFRs são semelhantes aos das bifenilas policloradas (polychlorinated biphenyls-PCBs) e do DDT-para-diclorodifeniltricloroetano mostrados na figura 6 (de Wit, 2002).

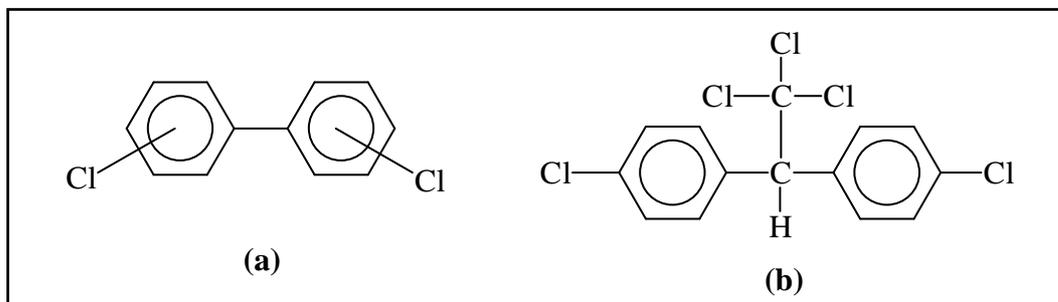


Figura 6 - Estruturas dos PCBs (a) e do DDT (b)

Além das semelhanças estruturais com PCBs e DDT também são observadas semelhanças estruturais com os hormônios tireoidianos T4 ou tiroxina (3,3', 5,5'-tetraiodo-L-tironina) e seu congênere T3 (3,3',5-triiodotironina), cujas estruturas estão apresentadas na figura 7, portanto, são considerados interferentes endócrinos potenciais em relação à tireóide além de potenciais produtores de outros efeitos nocivos aos organismos vivos como o câncer e déficit no desenvolvimento neurológico (MCDONALD, 2002b).

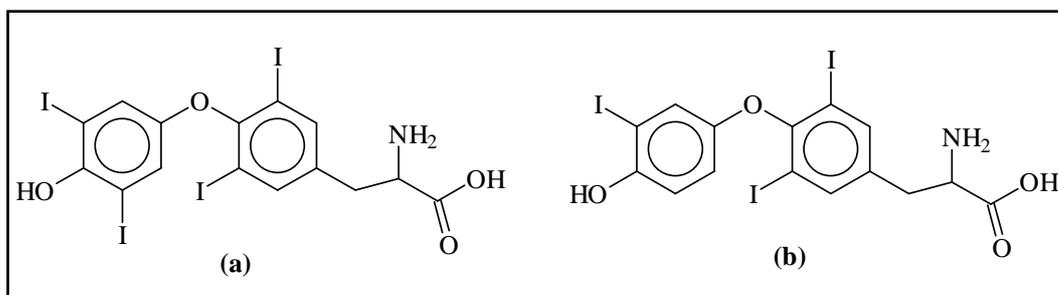


Figura 7 - Estruturas de T4 (a) e T3 (b), hormônios da Tireóide

Dentre os diversos retardadores de chama bromados citados anteriormente, os PBDEs chamam a atenção porque vem sendo crescentemente usados nas últimas décadas e concentrações importantes são encontradas no ar, na água, nos sedimentos, nos peixes, nos mamíferos marinhos e terrestres, incluindo-se aí os humanos, nas mais variadas regiões do planeta inclusive as mais remotas (ALLCHIN et al., 1999; HOOPER et al., 2000; DE WIT, 2002b; IKONOMOU et al., 2002; MCDONALD, 2002b; COVACI et al., 2003; MALMQUIST et al.,

2003; AKUTSU et al., 2004; BIRNBAUM et al., 2004; DOMINGO, 2004; GILL et al., 2004; HITES, 2004; TANABE, 2004; MALMBERG et al., 2005; LAW et al., 2006; MIKULA et al., 2006; SCHECTER et al., 2007; WANG et al., 2007; CLARKE et al., 2008; DESTAILLATS et al., 2008; DOMINGO et al., 2008; LAW et al., 2008; VONDERHEIDE et al., 2008; WARD et al., 2008; VONDERHEIDE, 2009).

Analogamente às bifenilas policloradas, são possíveis, teoricamente, a existência de 209 éteres difenílicos polibromados diferentes, variando no número e/ou na posição dos átomos de bromo da molécula, porém, somente alguns desse PBDEs são encontrados nas misturas disponíveis comercialmente porque muitos são instáveis e não são formados durante o processo de fabricação. Dentre esses, pelo menos 41, já foram encontrados em amostras ambientais (EPA, 2003). A figura 2 mostra a estrutura genérica dos PBDEs.

Assim como os PCBs, considerando todos os PBDEs teoricamente possíveis, o número de isômeros, mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa- e nona bromados são 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12 e 3, respectivamente.

Para dar nomes oficiais aos PBDEs a numeração relativa à posição dos átomos de bromo na molécula é feita de forma análoga a sistemática adotada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) para as bifenilas policloradas (BAIRD, 2002), conforme mostra a figura 8.

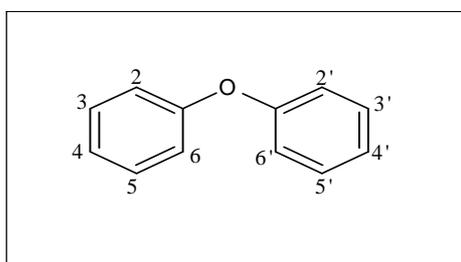


Figura 8 - numeração relativa à posição dos átomos de bromo nas moléculas de PBDEs

Alternativamente pode-se usar outro sistema de nomenclatura, conhecido como sistema Ballschmiter-Zell (BZ) (MILLS et al., 2007) desenvolvido para as bifenilas policloradas, no qual os diversos PBDEs são, também, chamados congêneres e são dispostos em ordem numérica ascendente, baseada no número de

substituintes dos núcleos fenílicos e no padrão de substituição (MILLS et al., 2007). Este sistema é mais simples, é reconhecido pela IUPAC, e, é aceito também pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA, 2003), e adotado pela maioria dos pesquisadores envolvidos com os PBDEs.

Assim como os PCBs, neste sistema de nomenclatura cada congênera recebe um número de 1 a 209, precedido e separado por hífen da sigla BDE. Então, o congênera mais frequentemente encontrado em amostras ambientais, o éter difenílico 2,2',4,4'- tetrabromado (figura 9) ou segundo a indicação clássica da IUPAC 1,1'-oxibis(2,4-dibromobenzeno) ou ainda 2,2',4,4'- BDE recebe o nome de BDE-47 no sistema Ballschmiter–Zell (BZ).

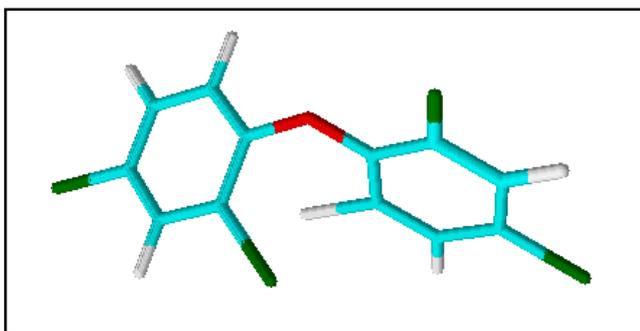


Figura 9 – Estrutura espacial do BDE-47

Dos 209 PBDEs teoricamente possíveis, 41 já foram encontrados em amostras ambientais. Os PBDEs são hidrofóbicos e lipofílicos, por isso, nos ambientes aquáticos são facilmente adsorvidos nos sedimentos e materiais particulados. Quando são assimilados pelos diversos organismos acumulam-se principalmente nos tecidos adiposos (de Wit, 2002; Rahman et al, 2001).

Os PBDEs acumulam-se em seres vivos e permanecem um longo tempo nos organismos, apesar disso, enquanto a maioria dos POPs estão banidos ou com o uso severamente restrito em muitos países, somente em 2003, com a finalidade de evitar o impacto ambiental produzido pelos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, o Parlamento Europeu aprovou duas diretivas relacionadas à esta questão, que entraram em vigor a partir de 2006: a Diretiva 2002/96/CE

(WEEE – Waste from Electrical and Eletronic Equipment), que estabelece regras disciplinando a gestão adequada desses resíduos e a Diretiva 2002/95/CE (RoHS – Restriction of Hazardous Substances), que trata da restrição do uso de determinadas substâncias perigosas nos equipamentos elétricos e eletrônicos banindo o uso do éter difenílico pentabromado e do éter difenílico octabromado além de restringir e controlar o uso de outros PBDEs.

Nos Estados Unidos, a maioria dos produtores de PBDEs resolveu, voluntariamente, interromper a fabricação das misturas comerciais de penta e octa BDEs desde 2004 (KEMMLEIN et al., 2003)

A Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE) têm se interessado por esta questão, pois, toda empresa que quiser exportar para qualquer um dos 25 países da União Européia, a partir de julho de 2006, deve comprovar que seus produtos respeitam as restrições relativas às substâncias perigosas.

Os usos mais intensivos dos PBDEs (principalmente pentaBDE, octaBDE e decaBDE) são placas de circuitos impressos, coberturas de plástico dos televisores, componentes (como os conectores) e nos eletrodomésticos de cozinha. Sua liberação para o ambiente se dá como resíduo no processo de fabricação, na deposição dos resíduos sólidos em aterros e no processo de reciclagem dos plásticos componentes dos equipamentos (de Wit, 2002; Rahman et al, 2001).

3.1. Síntese e produção industrial de PBDEs

Comercialmente os PBDEs são produzidos, na maioria das vezes, através da bromação do éter difenílico na presença de um catalisador de Friedel–Craft dissolvido em dibromometano. Os fabricantes não revelam os detalhes das condições de reação (ALAE et al., 2003). Os PBDEs são os segundos em quantidade de produção industrial mundial, perdendo apenas para o Tetrabromobisphenol A (TBBPA).

A síntese dá origem a uma mistura de PBDEs. A maioria dessas misturas comerciais contém principalmente éteres difenil penta-(PeBDE), octa-(OBDE) e decabromados (DeBDE). Os PBDEs disponíveis comercialmente são misturas estáveis com pontos de ebulição entre 310 e 425°C (RAHMAN et al., 2001; DE BOER et al., 2002).

Estima-se que em 2000 mais de 200.000 toneladas de BRFs foram produzidas no mundo (BSEF, 2000), com previsão de aumento significativo para o ano seguinte. A tabela 3 fornece a produção, estimada, do total de BRFs, por região, em 2001(BSEF, 2003).

Tabela 3 – Produção estimada de BRFs, no mundo, em 2001(BSEF, 2003).

BRF	Américas	Europa	Ásia	Resto do mundo
TBBPA	18.000	11.600	89.400	600
HBCD	2.800	9.500	3.900	500
DBDE	24.500	7.600	23.000	1.050
OBDE	1.500	610	1.500	180
PentaBDE	7.100	150	150	100
Total de PBDEs	33.100	8.360	24.650	1.330
Total de BRFs	53.900	29.460	117.950	2.430

As formulações comerciais mais frequentes são o DE-71 e o Bromkal 70-5DE, chamadas, genericamente de penta-BDE, o DE-79 e o Bromkal 79-8DE, formulações de octa-BDE e finalmente o Saytex 102E e o Bromkal 82-0DE, formulações do deca-BDE (LA GUARDIA et al., 2006).

De acordo com os dados do Serviço de Informações sobre importação e exportação do setor de aduana e comércio exterior da Receita Federal do Brasil, <http://www.receita.fazenda.gov.br/Grupo1/aduana.htm>, o Brasil nunca importou PBDEs. Não há controle, nem dados sobre teores de PBDEs presentes nos artefatos eletro-eletrônicos e outros bens de consumo importados pelo Brasil.

3.2. Distribuição dos PBDEs no planeta

Uma vez no ambiente, os PBDEs podem atingir a cadeia alimentar, onde se concentram. Já são detectados em peixes de várias regiões do planeta. A ingestão de peixe é um meio de transferência para os mamíferos e as aves (de Wit, 2002; Rahman et al, 2001).

Determinações de PBDEs em vários peixes e outros organismos marinhos demonstram que as concentrações são maiores que as encontradas nos organismos terrestres (HAGLUND et al., 1997).

Amostras de sedimentos, peixes e moluscos de vários rios e estuários no Reino Unido foram analisadas e encontraram-se altas concentrações de PBDEs nos locais próximos de uma indústria produtora e, particularmente nos fígados dos peixes os níveis eram dos mais elevados dos que já se tinham encontrado (ALLCHIN et al., 1999).

Num outro trabalho sobre níveis de PBDEs em organismos marinhos foram analisados animais do Mar do Norte representativos de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar (BOON et al., 2002). Verificou-se neste estudo que ao longo da cadeia alimentar o aumento mais notável nos níveis dos congêneres dos PBDEs determinados ocorreu do peixe predatório para os mamíferos marinhos.

Outras pesquisas usando a biota aquática foram realizadas (TITTLEMIER et al., 2004; LAW et al., 2005) incluindo o já citado monitoramento global usando um peixe (“*Skipjack tuna*”), como bioindicador (UENO et al., 2004). Neste trabalho foram encontrados PBDEs em quase todas as amostras indicando como estes compostos estão difundidos no ambiente marinho. Os valores variam de <0,1 à 53 ng/g de lipídio. Concluíram que os PBDEs têm uma grande potencialidade para causar poluição global, como aconteceu com os PCBs.

Num trabalho sobre contaminação por estes compostos em sedimentos costeiros da Espanha foram detectados PBDEs em todas as amostras,

demonstrando a disseminação em ambientes costeiros (ELJARRAT et al., 2003). A concentração total de PBDEs variou de 2,7 a 134 ng/g (peso seco). Concentrações totais de PBDEs variando entre 0,4 a 0,6 µg/kg (peso seco) foram encontrados em sedimentos superficiais em vários locais da costa da Holanda (KLAMER et al., 2005). Em outro trabalho (ZEGERS et al., 2003) também foram avaliados os níveis de concentração desses poluentes em cores de sedimentos coletados no Drammenfjord (Noruega), na costa da Holanda e no Lake Woserin (Lago de água doce na Alemanha). Correlacionaram-se as concentrações com o tempo e a profundidade dos sedimentos: a contaminação de PBDEs diminui com a profundidade e aparece pela primeira vez naquela correspondente à década de 70 (ZEGERS et al., 2003).

Nos ambientes internos, domésticos ou de trabalho, desde a década de 50 observa-se aumento e depois diminuição na concentração de algumas substâncias poluentes, sabidamente nocivas, porque a fabricação e o uso dessas substâncias vêm recebendo controle das autoridades competentes e até conscientização da população em geral. Para os PBDEs, substâncias mais recentemente introduzidas nos hábitos de consumo da humanidade, a tendência observada é aumento e a manutenção de altos níveis, porque nenhuma ação eficaz de controle foi ainda adotada (WEBSTER, T.F. et al., 2009).

3.3. Fotodegradação dos PBDEs

Os PBDEs possuem resistência a ácidos, a bases, a compostos oxidantes ou redutores, ao calor e a luz, donde deriva sua persistência ao meio ambiente (RAHMAN et al., 2001), por outro lado estudos sobre o comportamento fotoquímico, utilizando-se misturas comerciais de PBDEs, contendo BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 e BDE-157 mostraram que esses cinco PBDEs quando são degradados pela luz UV em laboratório, apresentam padrão de fotodegradação cineticamente semelhantes e que geram produtos da perda sucessiva de átomos de bromo (SANCHEZ-PRADO et al., 2005).

3.4. Toxicologia dos PBDEs

Tão logo foram relatadas as características toxicológicas dos PCBs, associaram-se as similaridades estruturais entre PCBs e PBDEs, e estes foram considerados, também, potentes interferentes endócrinos, mesmo antes da comprovação. Ambos apresentam baixas solubilidades em água conforme mostra a figura 10.

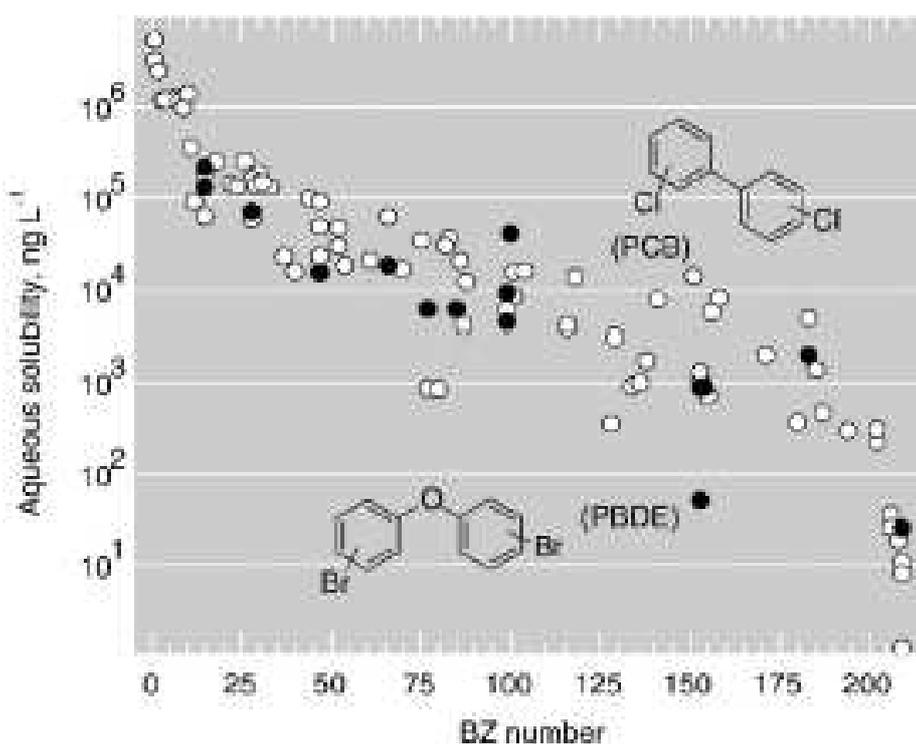


Figura 10 – Solubilidade em água, de PCBs (círculos brancos) e de PBDEs (círculos pretos) (VONDERHEIDE et al., 2008)

A figura 11 mostra as estruturas espaciais do T4, do PBDE-168 e do PCB-168, que, ilustram as similaridades estruturais entre essas moléculas, e, explicam, porque PBDEs e PCBs podem mimetizar o comportamento fisiológico do T4, e interferir no sistema endócrino.

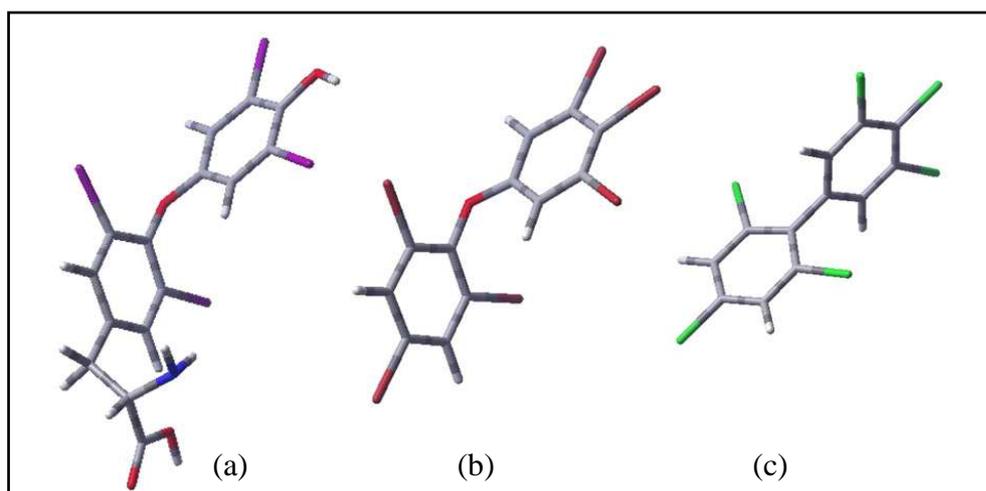


Figura 11 - Fórmulas estruturais espaciais do T4(a), PBDE-168 (b) e PCB-168 (c).
(VONDERHEIDE et al., 2008)

Foi demonstrado que os PBDEs afetam o sistema hormonal tireoidiano de várias espécies de animais (HALLGREN et al., 2001; VOS et al., 2003; SKARMAN et al., 2005; JENSSEN, 2006; DARNERUD et al., 2007a; 2007b; KIM et al., 2008; KITAMURA et al., 2008; RICHARDSON et al., 2008; ABDELOUAHAB et al., 2009; SZABO et al., 2009; WOLKERS et al., 2009).

Muitos outros trabalhos relatam hepatotoxicidade (HOLM et al., 1993; ZHOU et al., 2001; LEBEUF et al., 2006; HUWE et al., 2008; RALDUA et al., 2008; SHAO et al., 2008; STAPLETON et al., 2009; SZABO et al., 2009; WOLKERS et al., 2009), além de graves disfunções no sistema reprodutivo (HOLM et al., 1993; HOMBACH-KLONISCH et al., 2005; FERNIE et al., 2008; MERCADO-FELICIANO et al., 2008; TALSNESS et al., 2008; MEEKER et al., 2009; VAN DEN STEEN et al., 2009; YOGUI et al., 2009) e no sistema nervoso (ERIKSSON et al., 2001; MCDONALD, 2002b; 2002a; KODAVANTI et al., 2005; SCHECTER et al., 2005; COBURN et al., 2007; NAERT et al., 2007; COBURN et al., 2008b; 2008a; CRUMP et al., 2008; CHENG et al., 2009; VIBERG, 2009; WEBSTER, L. et al., 2009).

Enfim, até mesmo o desenvolvimento de células cancerosas já foi relacionado à presença dos PBDEs no ambiente (MCDONALD, 2002a; DARNERUD, 2003; HARDELL et al., 2006; CHEN et al., 2009; ESTEBAN et al., 2009; LLABJANI et al., 2009).