

1

Introdução

No século XX muitos produtos químicos sintéticos foram criados com a finalidade de melhorar a qualidade das nossas vidas. Ocorre, porém, que várias dessas substâncias trazem, por natureza, a possibilidade de degradação ambiental, com, por exemplo, alguns compostos orgânicos halogenados.

Entre esses diversos compostos halogenados, dois grupos destacam-se como graves poluentes ambientais inclusive como interferentes endócrinos: são as bifenilas policloradas (polychlorinated biphenyls – PCBs) e os éteres difenílicos polibromados (polybrominated diphenyl ethers – PBDEs). As figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, as estruturas das bifenilas policloradas - PCBs e dos éteres difenílicos polibromados - PBDEs.

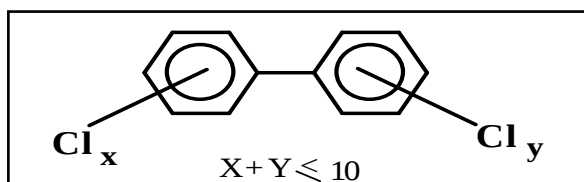


Figura 1 – Estrutura das bifenilas policloradas - PCBs.

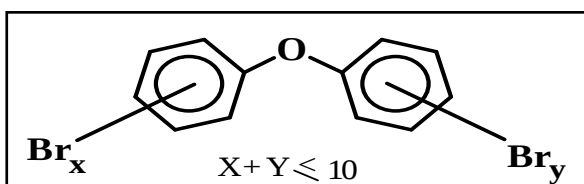


Figura 2 – Estrutura dos éteres difenílicos polibromados - PBDEs.

Os PCBs começaram a serem usados em 1929, inicialmente como retardadores de chamas, porém, pela grande versatilidade, estabilidade química e resistência ao calor tiveram sua utilização maciça direcionada ao uso como isolantes elétricos e térmicos e em menor escala como resinas plastificantes, adesivos, lubrificantes, etc. (PENTEADO et al., 2001). Por outro lado, o início do

uso dos PBDEs como retardadores de chamas só ocorreu em 1965 (VONDERHEIDE et al., 2008)

A produção dos PCBs atingiu um máximo nos anos sessenta, e, em 1978 (REYNOLDS, 1969; GUSTAFSO, 1970; SILMAN, 1970; PICHIRAL, 1971; DEVOOGT et al., 1990; KIMBROUGH, 1991) eles tiveram sua produção industrial proibida nos Estados Unidos, por serem considerados Produtos Orgânicos Persistentes – POPs de extrema toxicidade, após extensos estudos sobre seus efeitos perniciosos no meio ambiente. (PICHIRAL, 1971; VEITH et al., 1971; ENOS, 1972)

Os PBDEs, por sua vez, são retardadores de chamas bromados (brominated retardants flame – BRFs), e são os mais utilizados atualmente no mundo inteiro.

Apesar das estruturas muito semelhantes, existem diferenças importantes entre PCBs e PBDEs, que afetam a forma como essas duas categorias compostos se comportam no ambiente.

Exceto em casos de derramamentos acidentais ou descartes inadequados, os PCBs, ficam restritos às áreas industriais e aos seus equipamentos, em geral de grande porte. Os PBDEs, contrariamente, além de descartes acidentais e impróprios, são adicionados a vários utensílios e equipamentos, rotineiramente manuseados por qualquer pessoa (BARRO et al., 2009; GARCIA-JARES et al., 2009). A produção mundial de PBDEs em 1990 já superou a produção máxima de PCBs da década de sessenta. (FREDERIKSEN et al., 2009)

Nos Estados Unidos, na Europa e na Ásia, as investigações sobre a ocorrência de retardadores de chamas bromados, particularmente dos éteres difenílicos polibromados, começaram a receber atenção especial há pouco mais de dez anos, porque neste período detectou-se um aumento substancial da sua presença no ambiente (HOOPER et al., 2000; RAHMAN et al., 2001; DE WIT, 2002a; WATANABE et al., 2003; TANABE et al., 2008).

Em muitos países a legislação obriga o uso de retardadores de chamas nos eletrodomésticos e equipamentos industriais quando estes são fabricados de materiais inflamáveis; assim, os PBDEs tornaram-se produtos de grande importância comercial (BLUM et al., 1977; MEYER et al., 1993; SJODIN et al., 1999; HITES, 2004).

São vários os relatos sobre a presença de PCBs no Brasil, inclusive na Baía de Guanabara (ALLELUIA, 2002; ALLELUIA, 2003; DEL GRANDE et al., 2003; YOGUI et al., 2003; POSTER et al., 2004; UENO et al., 2004; BICEGO et al., 2006; RISSATO et al., 2006; ANTONELLO et al., 2007; CESAR et al., 2007; LAILSON-BRITO et al., 2007; PEREIRA et al., 2007; SILVA et al., 2007; DE SOUZA et al., 2008; KALANTZI et al., 2009; SILVA et al., 2009).

A situação inverte-se no caso dos PBDEs, cuja pesquisa é recente e restrita no Brasil (CASCAES, 2009; KALANTZI et al., 2009; DORNELES et al., 2008; UENO et al., 2004).

Existe um trabalho de pesquisa organizado por uma universidade japonesa (UENO et al., 2004), que objetivou angariar informações sobre a distribuição global dos éteres difenílicos polibromados, no qual foram coletados peixes (*Skipjack tuna*) ao largo da costa de vários países (Japão, Taiwan, Filipinas, Indonésia, Seychelles, China, Oceano Índico, Oceano Pacífico Norte), inclusive do Brasil.

Outro trabalho descreve a determinação de PBDEs em vários Materiais de Referência Certificados, entre eles o SRM- 2977 (Standard Reference Materials-SRM), constituído por tecido de mexilhões colhidos em um único ponto na Baía de Guanabara, em 1996 (ZHU et al., 2003).

Poster (POSTER et al., 2004), determinou PCBs no mesmo material de referência certificado (SRM-2977), e Souza, (DE SOUZA et al., 2008) estudou PCBs em sedimentos e caranguejos de manguezais da Baía de Guanabara.

A Baía de Guanabara é um considerado um sistema aquático impactado por contaminantes orgânicos e inorgânicos provenientes do despejo de esgoto doméstico sem tratamento, da lixiviação de lixões e derramamento de rejeito do segundo maior parque industrial do Brasil, localizado no seu entorno.

O presente estudo, que investiga PBDEs em peixes e mexilhões na Baía de Guanabara, é pioneiro no Brasil.

Neste estudo avaliaram-se as concentrações de PBDEs e PCBs, usando-se mexilhões e peixes como bioindicadores, com vistas a subsidiar ações de prevenção e controle, como forma efetiva de minimizar a exposição humana e dos organismos vivos, em geral.

Este trabalho teve os seguintes objetivos:

- Adaptar e otimizar uma metodologia capaz de extrair simultaneamente PCBs e PBDEs de matrizes biológicas (músculos e fígados de peixes, e tecidos moles de mexilhões) incluindo a eliminação de interferentes nos extratos, para que pudessem ser analisados por cromatografia com fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS).

- identificar, quantificar e determinar a distribuição dos seguintes PCBs: PCB-8, PCB-18, PCB-28, PCB-31, PCB-33, PCB-52, PCB-49, PCB-44, PCB-74, PCB-70, PCB-66, PCB-95, PCB-56, PCB-60, PCB-101, PCB-99, PCB-97, PCB-81, PCB-87, PCB-77, PCB-110, PCB-151, PCB-123, PCB-149, PCB-118, PCB-114, PCB-153, PCB-132, PCB-105, PCB-141, PCB-138, PCB-158, PCB-126, PCB-187, PCB-183, PCB-128, PCB-167, PCB-174, PCB-177, PCB-156, PCB-157, PCB-180, PCB-169, PCB-170, PCB-199, PCB-203, PCB-189, PCB-195, PCB-194, PCB-206, em peixes (músculo e fígado) e mexilhões *Perna perna* da Baía de Guanabara.

- identificar, quantificar e determinar a distribuição dos seguintes PBDEs: BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153 e BDE-154 em peixes (músculo e fígado) e mexilhões *Perna perna* da Baía de Guanabara.

- verificar se existe alguma relação entre as concentrações destes compostos e o teor de lipídios, o comprimento ou/o peso dos organismos.

- verificar se os diferentes hábitos alimentares dos organismos influenciam nas concentrações desses poluentes.

- verificar se há variações sazonais (épocas seca e chuvosa) nas concentrações dos PCBs e PBDEs.

O estudo dos PBDEs e PCBs faz parte de uma investigação sistemática sobre poluentes orgânicos da Baía de Gaunabara, realizada no LEMA (Laboratório Especializado em Meio Ambiente) do Departamento de Química da PUC-Rio.