

1 INTRODUÇÃO

1.1. PCBs – Bifenilas Policloradas

1.1.1. Propriedades e utilizações dos PCBs

As bifenilas policloradas são uma classe de compostos resistentes à degradação, são hidrofóbicos e podem apresentar até 209 diferentes congêneres (Bergen, Nelson e Pruell, 1993).

Estes compostos foram produzidos comercialmente mediante a cloração catalítica de dois anéis aromáticos unidos, gerando uma gama de isômeros, os quais são diferenciados apenas pelo grau de halogenação (Storelli et al., 2003).

A nomenclatura adotada pela IUPAC considera a posição da união dos anéis aromáticos como posição 1. A partir desta, o anel da esquerda será numerado em ordem crescente no sentido anti-horário. Já no anel direito, a numeração terá a adição de um índice para diferenciar do outro anel e a numeração será realizada em ordem crescente, mas desta vez no sentido horário (Penteado e Vaz, 2001).

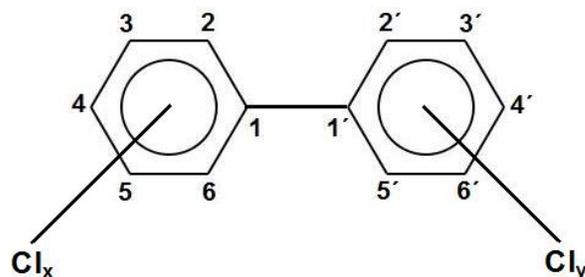


Figura 1. Estrutura química das bifenilas policloradas

Os PCBs foram descobertos no Século XIX na Alemanha, mas sua produção em alta escala foi iniciada somente na primeira metade do Século XX (Breivik et al., 2007). Em misturas comerciais, encontramos cerca de 120 diferentes congêneres (Walker et al., 2001).

As bifenilas policloradas foram utilizadas em inúmeros processos industriais devido às suas propriedades físico-químicas favoráveis. Foram amplamente utilizados como fluidos isolantes em capacitores e transformadores, aditivos em óleos lubrificantes, tintas, vernizes, resinas, em sistemas de refrigeração, em plásticos e, até mesmo, como retardantes de chama (Wu et al., 2008).

Os pesos moleculares dependem diretamente da quantidade de cloros na estrutura e seus valores variam entre 188 e 439,7 (Ross, 2004). Seu coeficiente de partição octanol/água também aumenta com o número de hidrogênios substituídos, onde os valores de $\log K_{ow}$ variam entre 4,46 e 8,18 (Metcalf e et al., 1986).

As propriedades físico-químicas dependem diretamente da posição e do grau de halogenação da molécula. A solubilidade, pressão de vapor e a biodegradabilidade diminuem consideravelmente conforme o número de cloros aumenta (Loganathan e Kannan, 1994).

Foram produzidos em diferentes países e continentes e receberam também diferentes nomes: Kaneclor® no Japão; Clophen® na Alemanha; Fenclor® na Itália, Aroclor® nos Estados Unidos e, no Brasil, teve o nome de Ascarel® (Watts, 1998).

Apesar de terem sido comercializados no Brasil, não há registros de fabricação de PCBs no país. Estes eram importados da Alemanha e dos Estados Unidos (Penteado e Vaz, 2001).

Entretanto, a contaminação pelo PCBs não se limita às áreas em que estes compostos foram produzidos ou utilizados. Em áreas não habitadas por seres humanos ou até mesmo áreas remotas já foram reportadas concentrações consideráveis de bifenilas policloradas. São transportados a diversas partes do planeta através de um processo chamado de destilação global (Iwata et al., 1993).

Em 1996, uma subestação do metrô localizada no bairro de Irajá, Rio de Janeiro, sofreu uma invasão por moradores locais e foi depredada, acarretando no vazamento de 400 litros de Ascarel, os quais eram provenientes de

transformadores. Este vazamento provocou a intoxicação de nove moradores e a morte de uma criança, pois muitos utilizaram este produto como óleo para fritura de alimentos (O Estado de São Paulo, 1996).

Devido à sua grande estabilidade termodinâmica, os PCBs não são facilmente degradados e são considerados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) (Erickson, 1997). A transferência dos PCBs através da cadeia alimentar, desde o fitoplâncton até por fim os mamíferos poderá propiciar a exposição dos seres humanos a estes contaminantes através da ingestão de alimentos (Borja et al., 2005).

1.1.2. Toxicidade e persistência

Estima-se que a produção mundial de PCBs durante todos esses anos superou um milhão e trezentas mil toneladas, tendo os Estados Unidos como o principal produtor. A empresa Monsanto foi responsável por aproximadamente 50% de toda a produção mundial (Breivik et al., 2007).

Estes compostos são muito pouco reativos, possuem baixa solubilidade e são capazes de migrar para os diferentes compartimentos ambientais (Gouin et al., 2002). A associação entre sua alta lipofilicidade e fácil adsorção em matéria orgânica torna os PCBs compostos tendenciosos à bioacumulação em tecidos adiposos de organismos e subsequente biomagnificação (Fasola, Movalli e Gandini, 1998). O fator que avalia a bioacumulação sofre visível aumento conforme há substituição de átomos de hidrogênios por cloros na estrutura, devido ao aumento da lipofilicidade e redução da solubilidade em água (Zhang et al., 1983).

O *input* das bifenilas policloradas e de outras substâncias orgânicas tóxicas no meio ambiente ocorre principalmente devido ao descarte inapropriado de equipamentos eletro-eletrônicos que contêm estes compostos (Wong et al., 2007). Os PCBs entram nos ambientes aquáticos devido às descargas de rios contaminados, pelo escoamento continental e pela precipitação atmosférica, a qual pode ocorrer por deposição úmida ou deposição seca (Dachs et al., 2002).

Os congêneres considerados mais tóxicos possuem entre 5 e 10 átomos de cloro (Sylvestre, 1985). As concentrações na água são geralmente maiores em áreas próximas às regiões mais populosas. Devido ao fato de bioacumularem, as concentrações em organismos marinhos podem ser maiores em até cinco ordens de grandeza (Borja et al., 2005).

Os sedimentos atuam como uma espécie de sumidouro para os compostos mais hidrofóbicos, tais como os PCBs mais halogenados. A contaminação destes representa um imenso risco para os ambientes aquáticos e seus organismos, uma vez que esta classe de compostos tende a se bioacumular através da teia trófica (Eljarrat et al., 2005).

O homem, por ocupar o topo da teia trófica, possui como maior fonte de exposição a estes contaminantes a alimentação (Schlummer et al., 1998) e a ingestão de frutos do mar, o que corresponde a mais da metade da absorção de PCBs (Domingo e Bócio, 2007).

A Noruega apresentou restrições quanto ao uso de PCBs desde o início da década de 1970, porém a proibição ocorreu apenas em 1980 (Ingebrigtsen, Skaare e Teigen, 1984).

A produção das bifenilas policloradas e sua utilização foram proibidas em 1972 no Japão. A Suécia no mesmo ano tomou decisão semelhante e os Estados Unidos só o fizeram em 1977 (Azevedo e Silva, Torres e Malm, 2007). Os PCBs foram globalmente banidos de acordo com a Convenção de Estocolmo, assinada em 2004 (www.pops.int).

Atualmente, as concentrações destes compostos aparentam diminuir, porém ainda apresentam um potencial risco à saúde humana e à vida selvagem (Braune, Donaldson e Hobson, 2001).

A toxicidade dos PCBs varia de acordo com a conformação do congêneres, que pode diferenciar-se em planar e coplanar de acordo com a posição dos halogênios na molécula (Takayama et al., 1991). A conformação planar possui os átomos de cloro em posição *orto* na estrutura molecular do PCB, ao passo que a conformação coplanar não possui átomos neste tipo de posição.

A maioria dos efeitos tóxicos e biológicos destes compostos são mediados pelo receptor Aril hidrocarboneto (Ahr), o qual é um receptor de proteína citosólica presente na maioria dos tecidos de vertebrados e que possui altíssima afinidade com os PCBs substituídos na posição *orto* (Van den Berg et al., 2006).

A exposição a estes poluentes por parte dos seres humanos ocorre principalmente através da alimentação e resulta na acumulação de um grande número de congêneres nos tecidos, sangue e leite materno (Liem et al., 2000). Os PCBs podem ser transferidos da mãe para o feto através da placenta, bem como os recém-nascidos pelo leite materno (Kowalski et al., 2010).

Os PCBs provocam, tanto em seres humanos quanto na vida selvagem, alterações reprodutivas, efeitos carcinogênicos (Cajaraville et al 2003), são interferentes endócrinos e neurotóxicos (Stewart et al., 2003).

1.2. PBDEs – Éteres Difenílicos Polibromados

1.2.1. Propriedades e utilizações dos PBDEs

Os PBDEs foram amplamente utilizados nas duas últimas décadas como retardantes de chamas bromados (BFR), os quais eram aplicados na maioria dos polímeros adicionados em computadores, televisões, componentes elétricos/eletrônicos e em isolamento de cabos e fios (Wu et al., 2008). Entretanto, uma parcela destes compostos pode não ser polimerizada e ser liberada para o meio ambiente (De Wit, 2002).

Estes compostos possuem 10 átomos de hidrogênio que podem ser substituídos por átomos de bromo, resultando em 209 possíveis congêneres (Alaee et al., 2003). Estes 209 congêneres são nomeados de acordo com as normas da IUPAC, ou seja, pelo número e posição dos átomos de bromo substituídos na estrutura do éter difenílico (Vonderheide, 2009).

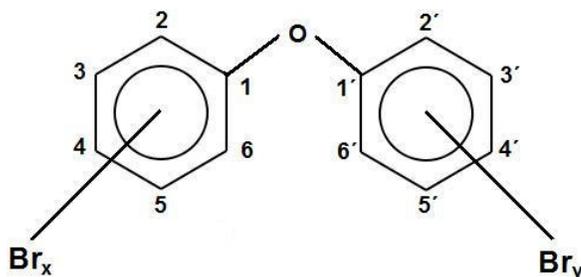


Figura 2. Estrutura química dos éteres difenílicos polibromados

Os éteres difenílicos polibromados são tipicamente produzidos sob três formulações comerciais, as quais são Penta-BDE, Octa-BDE e Deca-BDE e estas diferem uma das outras pelo grau de halogenação (Kajiwara et al., 2008).

A formulação dos compostos penta-bromados consiste, predominantemente, dos congêneres BDE-17, -99, -100, -153 e 154, ao passo que o constituinte primário dos octa-bromados é o BDE-183 e, por fim, o PBDE com maior grau de halogenação é representado pelo congênere BDE-209 (De Wit, 2002).

Os Penta-BDEs são mais comumente utilizados em espumas de poliuretano, as quais são amplamente utilizadas em diversos produtos domésticos, incluindo forros de sofás, cadeiras, cortinas, carpetes e colchões. Octa-BDEs são principalmente aplicados em monitores para computadores e em aparatos eletrônicos. A formulação Deca-BDE é um retardante de chama usado em inúmeros polímeros têxteis, resinas, plásticos, gabinetes de computadores, televisores e equipamentos eletrônicos em geral (Johnson-Restrepo et al., 2005).

Esta classe de compostos é muito semelhantes em estrutura às bifenilas policloradas (PCBs) (De Boer e Cofino, 2002). As únicas diferenças são a presença de um oxigênio entre os anéis aromáticos, caracterizando um éter, e a substituição dos hidrogênios dos anéis aromáticos realizada por átomos de bromo ao invés de átomos de cloro (Kalantzi et al., 2009).

Foram introduzidos no mercado mundial na década de 1960 e sua demanda global cresceu rapidamente desde o fim da década de 1970, devido à crescente popularização dos computadores pessoais e dos equipamentos eletrônicos (Borghesi et al., 2009).

O aumento das concentrações de PBDEs no meio ambiente pode ser atribuído a diversos fatores, dentre os quais podemos destacar o descarte de equipamentos eletrônicos obsoletos e perdas por volatilização nos produtos que se encontram em uso (Hale et al., 2002).

São descartados por ano de 20 a 50 milhões de toneladas de componentes eletrônicos ao redor do planeta. Mais da metade deste valor tem como destino a Ásia, em especial a China, que recebe mais de 90% deste montante (Luo et al., 2009).

Devido ao fato de serem extremamente nocivas à saúde humana, todas as três formulações comerciais dos PBDEs foram banidas pela União Européia e os congêneres Tetra, Penta, Hexa e HeptaBDE foram classificados como poluentes orgânicos persistentes (Losada et al., 2010).

Inicialmente, duas dentre as três formulações de PBDEs comercializadas (PentaBDE e OctaBDE) foram retiradas do mercado. A proibição na Europa ocorreu em 1998 e nos Estados Unidos em 2004, sob o argumento de serem compostos químicos persistentes, bioacumulativos e sujeitos a transportes de longo alcance (Ross et al., 2009).

Entretanto, a proibição da utilização e comercialização da formulação DecaBDE na União Européia só ocorreu anos mais tarde, no ano de 2008 (Muenhor et al., 2010) e esta só está prevista para ser retirada do mercado norte-americano em 2013 (Turyk et al., 2010).

São rapidamente transportados através de correntes aéreas, correntes marinhas, seres vivos e também de partículas (De Wit, Alae e Muir, 2006). A distribuição deste grupo de poluentes pode ser influenciada por diversos fatores, tais como a fonte de contaminação, concentrações relativas, o estado físico da partícula que o está transportando e o grau de partição em partículas suspensas (Chen et al., 2009).

Os pontos de ebulição e coeficientes de partição n-octanol/água possuem valores entre 310 a 425 °C e log K_{ow} entre 4,28 a 9,90 respectivamente (WHO, 1994).

1.2.2. Toxicidade e persistência dos PBDEs

Devido à sua grande similaridade com as p-dibenzo-dioxinas policloradas e bifenilas policloradas, a toxicidade dos éteres difenílicos polibromados tem sido intensivamente estudada (De Boer, 2000).

Estes compostos são considerados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) pela Convenção de Estocolmo (Xia et al., 2008), a qual reconhece que nesta classe de poluente estão presentes substâncias químicas que permanecem por longos períodos no meio ambiente, sofrem bioacumulação através da cadeia

alimentar e causam efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde humana (www.pops.int).

A persistência de uma substância em algum compartimento ambiental está diretamente ligada à sua estabilidade e à sua alta hidrofobicidade (Heimstad et al., 2009). Devido à sua baixa solubilidade, moderada pressão de vapor e baixa reatividade, os PBDEs sofrem constantes trocas entre a atmosfera e outros compartimentos ambientais através de processos em que envolvem sorção e volatilização (Gouin et al., 2002).

Os dois congêneres mais freqüentemente encontrados em biota são o BDE-47 e BDE-99, uma vez que estes são originados a partir do pentabromodifenilóxido (Penta-mix), comumente utilizado em espumas flexíveis (de Boer e Cofino, 2002).

Esta classe de compostos é detectada no meio ambiente desde a década de 1970 (De Boer et al., 2003). Porém, só foram relatados como poluentes ambientais apenas no início da década de 1980, através de um estudo realizado no Rio Viskan, na Suécia (Andersson e Blomkvist, 1981). Desde então, são encontrados em inúmeras matrizes ambientais (Kalantzi et al., 2009).

Os PBDEs costumam ser estáveis e persistentes na natureza. Estes compostos estão, geralmente, associados aos solos e sedimentos devido à sua alta hidrofobicidade e baixa volatilidade (Yogui e Sericano, 2009).

Como resultado da sua grande persistência e uso geral, os PBDEs se tornaram contaminantes presentes em todas as partes do globo terrestre, até mesmo em área remotas (Shaw et al., 2008), como, por exemplo, o ártico (Gocht et al., 2007). Concentrações elevadas são geralmente encontradas em mamíferos aquáticos, pois estes ocupam o topo da cadeia alimentar (Ramu et al., 2005).

Os sedimentos atuam como uma espécie de sumidouro para compostos lipofílicos, tais como PCDDs, PCDFs, PCBs e PBDEs, e este fato representa um elevado risco para organismos marinhos, os quais tendem a bioacumular estes compostos (Eljarrat et al., 2005).

As propriedades dos solos, tais como a existência de uma cobertura vegetal ou teor de matéria orgânica, podem influenciar diretamente no comportamento e no destino dos PBDEs nos mesmos (Zou et al., 2007).

A entrada destes compostos nos ambientes aquáticos ocorre através de efluentes industriais e municipais, aterros sanitários e deposição atmosférica

através de diversas formas (Ross et al., 2009). Analisar estes compostos em amostras de água pode representar um grande problema, pois estes analitos encontram-se em concentrações muito baixas (Prieto et al., 2008).

São capazes de resistir ao ataques de ácidos, bases, substâncias oxidantes ou redutoras, e suportam até mesmo processos de aquecimento (Rahman et al., 2001).

Os éteres difenílicos polibromados, por serem substâncias potencialmente tóxicas, apresentaram efeitos neurotóxicos quando testados em ratos. A exposição ao BDE-47 e BDE-99 em períodos de desenvolvimento cerebral pode afetar o comportamento motor do indivíduo em questão (Meironyté Guvenius, Bergman e Norén, 2001).

Alterações das funções reprodutivas estão diretamente ligadas à exposição aos PBDEs, onde estudos relataram como principais problemas a diminuição do número de espermatozóides e atraso no início da puberdade (Lilienthal et al., 2006).

Estudos indicaram que os PBDEs e seus metabólitos hidroxilados podem ser potentes competidores pelo sítio de ligação do hormônio Tiroxina (T4) e, com isso, atuar como um interferente no funcionamento normal das funções hormonais da tireóide (Richardson et al, 2008).

Dados recentes mostraram que os congêneres menos substituídos, ou seja, com menor grau de halogenação possuem maior toxicidade em relação aos congêneres com maior número de átomos de bromo em sua estrutura (Xu et al., 2009).

Efeitos neurológicos adversos também foram observados, tais como distúrbios comportamentais, perda de memória e diminuição da aprendizagem (Schechter et al., 2010). Além disso, as formulações Tetra, Penta e Hexa-BDEs são potenciais agentes carcinogênicos e também interferentes endócrinos (Cetin e Odabasi, 2008).

Pesquisas apontam que, nas últimas três décadas, as concentrações de PBDEs sofreram aumento significativo em diversas matrizes ambientais e também em leite e sangue humanos (Stapleton et al., 2005).

As principais fontes de exposição humana aos PBDEs são, basicamente, a dieta e o contato doméstico (Lorber, 2008). De acordo com Johnson-Restrepo e Kannan (2009), a poeira doméstica é a principal via de acesso ao organismo

humano para estes poluentes, os quais possuem uma taxa de absorção que pode variar de 20 a 200 mg por dia nas residências nos Estados Unidos.

A alimentação baseada em frutos do mar e peixes é a principal responsável pela exposição humana aos PBDEs através da dieta (Miyake, et al., 2008), o que representa, aproximadamente, um terço de toda a ingestão de PBDEs através dos alimentos (Corsolini et al., 2008).

Estima-se que as concentrações de PBDEs no meio ambiente e em seres humanos têm seus valores dobrados em um intervalo de 4 a 6 anos na América do Norte (Oros et al., 2005).

1.2.3. Breve histórico dos PBDEs ao redor do mundo

Além do fato de as formulações penta-bromadas e octa-bromadas terem sido banidas da maioria dos mercados mundiais, o Estado americano de Washington decidiu banir também a utilização da formulação DecaBDE em colchões e estuda também a proibição de seu uso em móveis e equipamentos eletrônicos (Shaw et al., 2008).

Devido à sua extensiva utilização em inúmeros componentes domésticos, as concentrações de PBDEs no interior das casas chegam a superar os valores das concentrações dos PBDEs localizados externamente (Muenhor et al., 2010).

Mesmo com a proibição das formulações PentaBDE e OctaBDE, a formulação DecaBDE ainda é produzida e muito utilizada em diversos produtos nos Estados Unidos, o que aumenta ainda mais as possibilidades de liberação e contaminação ambiental por parte destes compostos (Turyk et al., 2010).

Os níveis de PBDEs no plasma sanguíneo humano sofreram crescimento exponencial a um fator de 100 entre 1970 e 2002 e as concentrações verificadas em indivíduos norte-americanos é uma ordem de grandeza maior do que em habitantes europeus ou japoneses (Hites, 2004).

Desde o final da década de 1990, através da análise de leite humano, cientistas puderam documentar e atualizar informações acerca das concentrações

presentes em lactantes e também estimar a ingestão por parte dos recém-nascidos através da amamentação (Dunn, Huwe e Carey, 2010).

A China enfrenta atualmente inúmeros problemas ambientais, incluindo a contaminação por PBDEs. Estes problemas são decorrentes da urbanização e do desenvolvimento econômico acelerado dos últimos 30 anos (Sun et al., 2010). Estima-se que a produção da formulação DecaBDE cresceu 200% na China entre os anos de 2000 e 2005 (Zhu et al., 2010).

Foram encontrados em sedimentos japoneses congêneres Tetra, Penta, Hexa e DecaBDEs, variando de 21 a 11.600 ng g⁻¹ de peso seco, em leite materno as concentrações de PBDEs variam entre 0,66 e 1,50 ng g⁻¹ de lipídeos e, em amostras de peixes, o BDE-47 foi mais encontrado, porém não o maior em caráter de concentração (De Wit, 2002).

Os retardantes de chamas bromados não estão sujeitos a nenhum tipo de regulação em grande parte dos governos asiáticos, em especial a Tailândia, a qual ultrapassou o montante de 58.000 toneladas de materiais eletrônicos descartados ao ano (Muenhor et al., 2010).

Grande parte dos países africanos assinou a Convenção de Estocolmo, porém as informações acerca de POPs na África ainda são escassas e praticamente não há avaliação da exposição humana e das mudanças temporais. Em Guiné-Bissau, os níveis de PBDEs detectados foram muito baixos, tendo o BDE-209 e BDE-153 como os principais congêneres quantificados (Linderholm et al., 2010).

A região de Pretória, na África do Sul, apresenta níveis consideráveis de alguns congêneres de PBDEs no solo, dentre os quais podemos citar como principais os BDE-28, -47, -71 e, por fim, o BDE-75. As concentrações neste país são maiores devido ao grande descarte de materiais elétricos e eletrônicos que contêm retardantes de chama bromados (Odusanya, Okonkwo e Botha, 2009).

Em uma análise de leite materno realizada em Porto Alegre, na Região Sul do Brasil, onze congêneres foram identificados (BDE-17, -28, -47, -71, -85, -99, -100, -138, -153, -154, -183). As concentrações variam de 0,19 a 132 ng g⁻¹ de lipídeos, com a média de 6,56 ng g⁻¹ de lipídeos (Kalantzi et al., 2009).

Levantamentos apontam que os congêneres mais abundantes na Europa são os BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154 e -183 e a taxa diária de absorção de PBDEs em muitos países, principalmente aqueles cuja alimentação é baseada em frutos do mar, gira em torno de 50 ng por dia (Domingo et al., 2008).