

Retardantes de chama bromados: Éteres difenílicos polibromados (PBDEs)

Flame retardants: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)

M.V. Silva¹, A.M. Rodrigues³, V.V. Cardoso³, E. Ferreira³, M.J. Benoliel³, C.M. Almeida^{1,2}

ARTIGO ORIGINAL | ORIGINAL ARTICLE

RESUMO

Para melhorar a qualidade de vida do Homem foram desenvolvidos durante as últimas décadas muitos produtos químicos, como por exemplo os retardantes de chama. Estes compostos são adicionados a uma grande variedade de materiais cuja finalidade é evitar ou retardar a propagação de incêndios. Os éteres difenílicos polibromados (PBDEs, *Polybrominated Diphenyl Ethers*) pertencem ao grupo de retardantes de chama bromados. Estes compostos são misturados com os polímeros e tendem a libertarem-se por acção do tempo, do calor e da luz para o meio ambiente. Os PBDEs são compostos lipofílicos e são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs, *Persistent Organic Pollutants*) por serem persistentes, tóxicos e bioacumuláveis. Por serem POPs, os PBDEs ganharam relevo nos estudos efetuados em diversas matrizes ambientais e no Homem (fluidos fisiológicos, tecidos, órgãos), com o objetivo de estudar e identificar a sua ocorrência, assim como, evitar a sua dispersão. Este artigo tem como objetivo abordar o problema dos retardantes de chama, mais concretamente dos PBDEs, no que se refere à sua utilização, propriedades físico-químicas, toxicidade e ocorrência no meio ambiente, dando ênfase aos estudos e problemas em Portugal.

Palavras-chave: éteres difenílicos polibromados, retardantes de chama, poluentes orgânicos persistentes, ambiente

ABSTRACT

To improve the quality of life of people have been developed during the last decades many chemicals such as flame retardants. These compounds are added to a wide variety of materials whose purpose is to prevent or slow the spread of fire. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) belong to the group of brominated flame retardants. These compounds are blended with polymers and tend to free themselves by weathering, heat and light to the environment. PBDEs are lipophilic compounds and are classified as persistent organic pollutants (POPs) to be persistent, bioaccumulative and toxic. As belonging to the class of POPs, PBDE gained importance in the studies on various environmental matrices and in humans (physiological fluids, tissues, organs) in order to study and identify their occurrence, as well as to prevent its spread. This article aims to address the problem of flame retardants, in particular of PBDE in relation to its use, physico-chemical properties, toxicity and incidence on the environment, and studies focusing on the problems in Portugal.

Keywords: polybrominated diphenyl ethers, flame retardants, persistent organic pollutants, environment

¹ Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, Laboratório de Bromatologia e Qualidade da Água, Lisboa, Portugal

² iMed (The Institute for Medicines and Pharmaceutical Sciences), Faculty of Pharmacy, Lisbon, Portugal

³ Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A. – EPAL, Direcção de Controlo da Qualidade da Água

INTRODUÇÃO

O fogo é a principal fonte de danos em propriedades domésticas e industriais, perdas de vida e despesas públicas. Os avanços da tecnologia resultaram num acréscimo da utilização de polímeros sintéticos em diversos produtos, e.g. equipamentos eletrónicos, materiais de construção, produtos domésticos e industriais, que contribuíram para o aumento do risco de incêndio¹. A necessidade de proteger os materiais contra o fogo levou ao desenvolvimento de produtos químicos, como os retardantes de chama com a finalidade de evitar ou retardar a propagação de incêndios². Os retardantes de chama foram desenvolvidos para atuarem sobre uma determinada etapa do processo de combustão. Dependendo do seu modo de ação, os retardantes de chama podem atuar física ou quimicamente, quer na fase sólida, líquida ou gasosa³.

O bromo é o componente principal na produção de retardantes de chama bromados (BFRs, *Brominated Flame Retardants*). Actualmente, o maior produtor de bromo e de compostos bromados são os Estados Unidos, seguidos de Israel e da China⁴. Em 2011, os preços de bromo e compostos bromados aumentaram, o que reflecte a expansão dos mercados de bromo, especialmente na China⁴. Os éteres difenílicos polibromados (PBDEs) pertencem ao grupo de retardantes de chama bromados (BFRs) e a sua função como retardante de chama consiste em capturar os radicais livres formados durante o processo de combustão de um incêndio, inibindo a propagação da chama^{1,3}.

QUEIMA DOS POLÍMEROS

O processo de queima dos polímeros pode ser dividido em cinco etapas: aquecimento, pirólise, ignição, combustão/propagação e extinção³.

O aquecimento consiste na transferência de calor de uma fonte externa, que pode dar-se através de contacto direto com a chama, através

do contacto com gases quentes ou através do contacto do material polimérico com um corpo sólido aquecido.

Na pirólise, os componentes dos polímeros libertam-se quando atingem as suas temperaturas de decomposição originando um fumo espesso constituído por gases combustíveis (alcanos, alcenos, formaldeído e monóxido de carbono), gases não combustíveis (vapor de água e dióxido de carbono), gases corrosivos (cloreto e brometo de hidrogénio), líquidos, (fragmentos das cadeias poliméricas), partículas sólidas (fuligem e fibra de vidro) e radicais livres. A presença de cada um destes constituintes e a sua proporção no fumo variam com o tipo de material polimérico e com a temperatura. A pirólise ocorre na maioria das vezes através do mecanismo de radicais livres iniciado pela presença de oxigénio ou impurezas oxidantes. Esta etapa envolve a formação de hidroperóxidos (ROOH) e a sua decomposição origina radicais livres muito reativos ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$)³.

Na etapa da ignição existe uma região designada por zona de queima gasosa, onde os produtos da pirólise se encontram com o oxigénio, que se propaga em sentido contrário. Na zona de queima gasosa quando as condições de temperatura, concentração de gases combustíveis e oxigénio são apropriadas, ocorre a ignição através de uma fonte de calor externa ou a auto-ignição se a temperatura for muito elevada³.

Na etapa da combustão/propagação, os radicais livres produzidos na pirólise juntamente com o fenómeno da ignição desencadeiam reações de combustão exotérmicas. O calor libertado inicia o mecanismo de retroalimentação térmica, que por sua vez suporta os processos de pirólise e ignição enquanto houver material inflamável disponível. Nesta etapa a chama propaga-se através da superfície do material polimérico a outras zonas, o que torna o processo de queima irreversível³.

Na etapa de extinção, à medida que a chama

se alastra, a quantidade de oxigénio e de material inflamável vai diminuindo. Quando o calor libertado pelas reações de combustão já não é suficiente para suportar o mecanismo de retroalimentação térmica dá-se a extinção do processo da queima³.

MODO DE ACÇÃO DOS RETARDANTES DE CHAMA

De acordo com a sua natureza química, os retardantes de chama, podem atuar por ação química, física ou por ambos os métodos, quer na fase sólida, líquida ou gasosa.

O processo de combustão pode ser inibido por ação física, nomeadamente por resfriamento, por formação de uma camada protetora e por diluição¹.

No processo por resfriamento, o retardante de chama resfria o polímero a temperaturas abaixo das que são necessárias para que ocorra a pirólise. No processo da formação de uma camada protetora ocorre o isolamento da fase condensada do polímero combustível da fase gasosa, por uma camada sólida ou gasosa protetora, sendo interrompido o processo de retroalimentação térmica. Esta camada protetora também inibe as reações de combustão, pois impede a transferência de gases combustíveis para a fase de queima gasosa¹. No processo por diluição são adicionados aditivos que quando decompostos libertam gases inertes que diluem os combustíveis nas fases sólida e gasosa, de modo a que a temperatura de ignição seja mais elevada¹.

Os retardantes de chama com ação química intervêm nas reações de fase gasosa e sólida, no processo de combustão. Nas reações de fase gasosa, os retardantes de chama vão atuar sobre os radicais livres produzidos na pirólise e interrompem os fenómenos exotérmicos na etapa da combustão. Nas reações de fase sólida os retardantes de chama podem atuar de duas formas: podem acelerar a fragmentação do polímero promovendo um desvio de fluxo de fragmentos para o exterior da influência da chama e esta,

por falta de combustível é extinta. Outra forma de atuação dos retardantes de chama consiste na formação de uma camada de carbono na superfície do polímero que atuará como uma camada protetora¹.

A junção de retardantes com diferentes modos de ação pode produzir efeitos complementares sinérgicos. O trióxido de antimónio (Sb_2O_3) é o único composto de antimónio que é utilizado como retardante de chama, mas quando usado isoladamente apresenta fraca eficiência. No entanto, quando usado em conjunto com os retardantes de chama halogenados apresenta um efeito sinérgico forte. O trióxido de antimónio a temperaturas acima dos 250 °C irá reagir com os ácidos halogenídricos para formar o halogeneto correspondente, o SbX_3 , que por ser um ácido de Lewis irá atuar sobre os radicais livres de forma mais eficiente que os ácidos halogenídricos¹.

RETARDANTES DE CHAMA

Segundo Alae e Wenning, os retardantes de chama são classificados em quatro grupos, um dos grupos representa os retardantes de chama inorgânicos e três grupos são representados por retardantes de chama orgânicos. Neste último grupo há a considerar os retardantes da chama halogenados, fosforados e azotados¹. Dos quatro grupos, os retardantes de chama orgânicos halogenados são os mais eficazes na inibição da propagação da chama devido à sua maior eficiência na captura de radicais livres produzidos durante o processo de combustão^{1,3}. Dos vários compostos orgânicos halogenados (organiodados, organobromados, organoclorados e organofluorados), apenas os organoclorados e os organobromados são aplicados como retardantes de chama. Os compostos organofluorados são muito estáveis porque a sua decomposição dá-se a temperaturas muito superiores à do polímero a queimar e os compostos organiodados não são muito estáveis e decompõem-se a temperaturas elevadas.

Os retardantes de chama bromados (BFRs,

Brominated Flame Retardants) são os mais relevantes no mercado mundial devido à sua baixa temperatura de decomposição e por apresentarem maior eficiência na captura de radicais livres¹. Os BFRs atuam por ação química e interferem nas reações de fase gasosa.

Os BFRs quando aquecidos decompõem-se antes do polímero e libertam átomos de bromo. O átomo de bromo livre vai reagir com o polímero ao qual está ligado, capturando os radicais de elevada energia ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$) formados durante o processo de combustão, interrompendo as reações de propagação e consequentemente a inibição da propagação da chama^{3,5,6}.

Os BFRs são divididos em três subgrupos: aditivos, reativos e poliméricos^{1,2}. No subgrupo dos BFRs aditivos temos os éteres difenólicos polibromados (PBDEs), os bifenilos polibromados (PBBs, *Polybrominated Biphenyls*) e o hexabromociclododecano (HBCD, *Hexabromocyclododecane*). Estes compostos são misturados com os outros componentes da matriz e tendem a libertarem-se por ação do tempo, da luz e do calor. Podem ainda ser removidos por produtos de limpeza e libertados para o meio ambiente^{5, 7-10}.

O tetrabromobisfenol A (TBBPA, *Tetrabromobisphenol A*) pertence ao grupo dos retardantes de chama reativos. Os compostos deste grupo estão quimicamente ligados ao polímero por ligações covalentes. Em comparação com os retardantes aditivos, os reativos são mais estáveis e não são facilmente libertados no ambiente^{2, 5,10,11}.

Os BFRs poliméricos, como o poliestireno bromado (BPS, *Brominated Polystyrene*), apresentam uma estrutura química mais estável dentro do grupo dos bromados. Estes compostos apresentam elevado peso molecular, o que resulta numa menor biodisponibilidade, baixa volatilidade e baixa toxicidade¹.

ÉTERES DIFENÍLICOS POLIBROMADOS (PBDES)

Entre os BFRs aditivos, os PBDEs são os mais utilizados. Os PBDEs comerciais são

produzidos através da bromação do éter difenólico na presença de um catalisador de Friedel-Craft, como o cloreto de alumínio (AlCl_3) dissolvido em dibromometano^{12,13}.

Os PBDEs são misturados com os polímeros, como as resinas plásticas. Como estes compostos não se ligam covalentemente ao plástico, podem ser lixiviados de forma contínua do produto final. Dada a ubiquidade do plástico no mundo moderno, não é de surpreender que os PBDEs sejam encontrados em todos os compartimentos ambientais e possam ter um efeito nefasto, não só no ambiente mas também sobre a saúde pública. Em todo o mundo são produzidas aproximadamente 50 mil toneladas de PBDEs, 40% das quais na América do Norte¹⁴.

Os PBDEs são formados por dois anéis benzénicos ligados entre si por uma ligação éter (---O---) em que os átomos de hidrogénio podem ser substituídos por átomos de bromo, Figura 1. Cada congénere varia pelo número de átomos de bromo (1 - 10) e pela sua disposição, resultando em 209 congéneres¹. Com base no número de substituintes de bromo podem existir dez grupos de congéneres de PBDEs, em que cada grupo pode ter um ou mais isómeros. A numeração oficial da posição dos átomos de bromo nos congéneres de PBDEs segue o mesmo princípio que para os bifenilos policlorados (PCBs) adoptada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), tal como ilustrado na Figura 1.

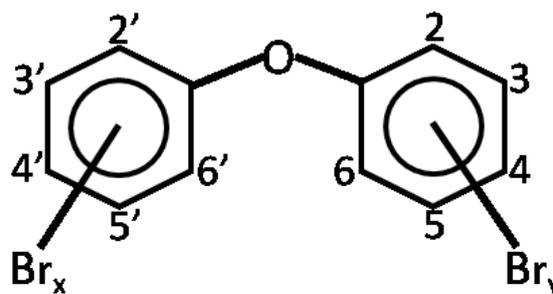


Figura 1. Numeração adoptada pela IUPAC para os congéneres de PBDEs¹.

Mas estes compostos também podem ser classificados de acordo com o sistema de Balls-

chmitter-Zell (BZ), outro dos métodos de numeração criado para os PCBs 15, o qual é reconhecido pela IUPAC e aceite pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*). Neste sistema os congêneres recebem a sigla BDE separada por um hífen da numeração de 1 a 209. De acordo com a numeração clássica da IUPAC, o éter difenílico 2.2', 4.4'-tetrabromado recebe o nome de 1.1'-oxi-bis (2.4-dibromobenzeno) ou de 2.2', 4.4'-BDE. Segundo o sistema de Ballschmitter-Zell este composto recebe o nome de BDE-47¹⁶.

Os principais produtos comerciais de PBDEs são os PentaBDEs, os OctaBDEs e os DecaBDEs. A mistura PentaBDE também é conhecida pelo nome comercial DE-71 e Bromkal 70-5DE, a OctaBDE é conhecida por DE-79 e Bromkal 79-8DE e a DecaBDE por Saytex 102E, Bromkal 82-ODE.^{13,17} As três formulações de PBDEs foram removidas na União Europeia devido ao facto de serem nocivas à saúde humana¹⁸.

No caso da mistura de PentaBDE, ela é usada maioritariamente em espuma de poliuretano (PUR), o qual é aplicado em material para acondicionamento e colchoarias utilizadas no mobiliário doméstico e na indústria automóvel. Também é utilizada em resinas epoxídicas e fenólicas empregues em placas de circuito impresso e em revestimentos aplicados ao material elétrico e eletrónico. É ainda utilizada em borracha, tintas, vernizes e em têxteis^{5,6}.

A mistura de OctaBDE é utilizada maioritariamente no fabrico de poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) que é utilizado em peças de automóveis, computadores, telecomunicações, máquinas domésticas e material eletrónico. Uma fração minoritária da mistura é empregue em poliestireno de baixa densidade (PS) que é aplicado em componentes elétricos para uso doméstico.

O DecaBDE é muito utilizado na indústria têxtil e em polímeros tais como o cloreto de polivinilo (PVC), polipropileno (PP) e politereftalato de etileno (PET) utilizados em cabos e fios, material elétrico e eletrónico^{5,6}.

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (POPS)

Existem duas entidades internacionais que restringem o uso e a emissão de poluentes orgânicos persistentes (POPs) no meio ambiente, a *United Nations Environment Programme* (UNEP) e a *United Nations Economic Commission for Europe* (UNECE). A Convenção POP da UNEP, também designada por Convenção de Estocolmo foi aprovada em 2001 e o Protocolo POP da UNECE, acerca da poluição atmosférica transfronteiriça de longo alcance (LRTAP - *Long-Range Environmental Transport*) foi aprovado em 1998^{19,20}.

Os requisitos da Convenção de Estocolmo estabelecem a necessidade de reconhecimento global de que os POPs são tóxicos, resistentes à degradação, bioacumulativos e capazes de se transportar através do ar, da água e de espécies migratórias¹⁸⁻²¹. Esta última característica é a principal diferença entre o Protocolo e a Convenção no que respeita à propagação dos POPs. No Protocolo a propagação incide apenas no transporte aéreo enquanto a Convenção abrange outros tipos de propagação para além do ar, como a água e as espécies migratórias^{6,20}.

Alguns dos PBDEs, devido à sua natureza lipofílica e à sua elevada resistência à degradação física, química e biológica, tornam-se muito persistentes, tóxicos e bioacumuláveis, sendo por isso classificados como POPs. Como exemplo desses PBDEs temos os subprodutos da mistura OctaBDE comercial (éter difenílico hexabromado e o éter difenílico heptabromado) e os subprodutos da mistura PentaBDE comercial (éter difenílico tetrabromado e o éter difenílico pentabromado).

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Os congêneres de PBDEs tetra, penta, hexa e heptaBDEs são classificados como POPs, devido aos valores baixos das suas pressões de vapor, à sua reduzida solubilidade em água e à elevada afinidade para partículas orgânicas. Estas propriedades físico-químicas são as prin-

cipais responsáveis pela elevada volatilidade e elevado potencial de bioacumulação destes compostos nas diversas matrizes^{6,17,20}.

Os PBDEs apresentam fraca solubilidade em água, sendo considerados lipofílicos e hidrofóbicos. Estes compostos são facilmente adsorvidos nos sedimentos e materiais particulados e quando absorvidos pelos diversos organismos acumulam-se principalmente nos tecidos adiposos⁵. À medida que o número de átomos de bromo aumenta, maior é o coeficiente de partição octanol-água, o que significa que a sua solubilidade em água diminui, Tabela 1. Deste modo não será de estranhar que a presença de PBDEs na água seja praticamente diminuta, podendo estar agregados à matéria em suspensão^{6,20}. Os PBDEs têm a capacidade de se acumularem nos sedimentos, i.e., têm elevada afinidade para as partículas, característica que está evidenciada nos elevados coeficientes de partição sedimento-água ($K_{p_{sed}}$, l/Kg).

OCORRÊNCIA DE PBDES NO MEIO AMBIENTE

Os PBDEs entram no meio ambiente durante o seu processo de fabrico, através da utilização e rejeição de produtos de consumo, através dos efluentes industriais e municipais e através dos aterros sanitários^{20,21,23}. Devido às suas propriedades físico-químicas, os PBDEs têm elevado potencial de bioacumulação nas diversas matrizes.

Os congêneres de PBDEs até 3 átomos de

bromo e os que têm 9 e 10 átomos de bromo são os mais sensíveis às transformações abióticas, enquanto os de 4 a 8 átomos de bromo apresentam maior estabilidade. Regra geral, os congêneres de PBDEs são persistentes e bioacumuláveis, com exceção para o BDE-209. Este congénere sofre reação de desbrominação tanto em ambiente abiótico como na biota, originando congêneres com menor número de átomos de bromo¹³.

Vários estudos têm sido desenvolvidos em diversas matrizes ambientais e no Homem com o propósito de diagnosticar a sua ocorrência e evitar a sua dispersão.

Os PBDEs foram encontrados no ar, na água, nos sedimentos, nos peixes, nos mamíferos marinhos e terrestres (humano) e em alimentos^{6,9,10,14,24-38} (Figura 2).

Em 2008 em Portugal, um grupo de investigadores analisaram amostras de pó do interior de casas e do interior de carros³⁹. No interior das casas foram detetadas concentrações de PBDEs totais entre 236 e 1928 ng/g peso seco (p.s.) e entre 34 e 946 ng/g p.s, para as frações peneiradas e para as frações totais, respetivamente. Em ambas as frações o BDE dominante foi o BDE-209, seguido do BDE-47. Nas amostras analisadas ao pó no interior dos carros, a concentração de PBDEs totais para a fração peneirada foi entre 323 e 17 532ng/g p.s. e para a fração total entre 193 e 22 955 ng/g p.s.. Tal como nas amostras do pó do interior das casas,

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos congêneres de PBDEs constituintes da mistura de PentaBDEs^{6,17,22}.

PBDEs	Massa molecular (g/mol)	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	^a Log K_{ow}	Coefficiente de partição sedimento-água ($K_{p_{sed}}$, l/Kg)
BDE-28	406.899	370	1.43 x 10 ⁻⁴	6.7 ± 0.7	-
BDE-47	485.795	396	1.45 x 10 ⁻⁵	7.4 ± 0.7	28.29
BDE-99	564.691	416	7.76 x 10 ⁻⁶	8.2 ± 0.8	49.17
BDE-100		434	-	8.0 ± 0.8	
BDE-153	643.587	453	-	8.9 ± 0.7	62.63
BDE-154		471	-	9.0 ± 0.7	

^aLog K_{ow} – coeficiente de partição octanol/água

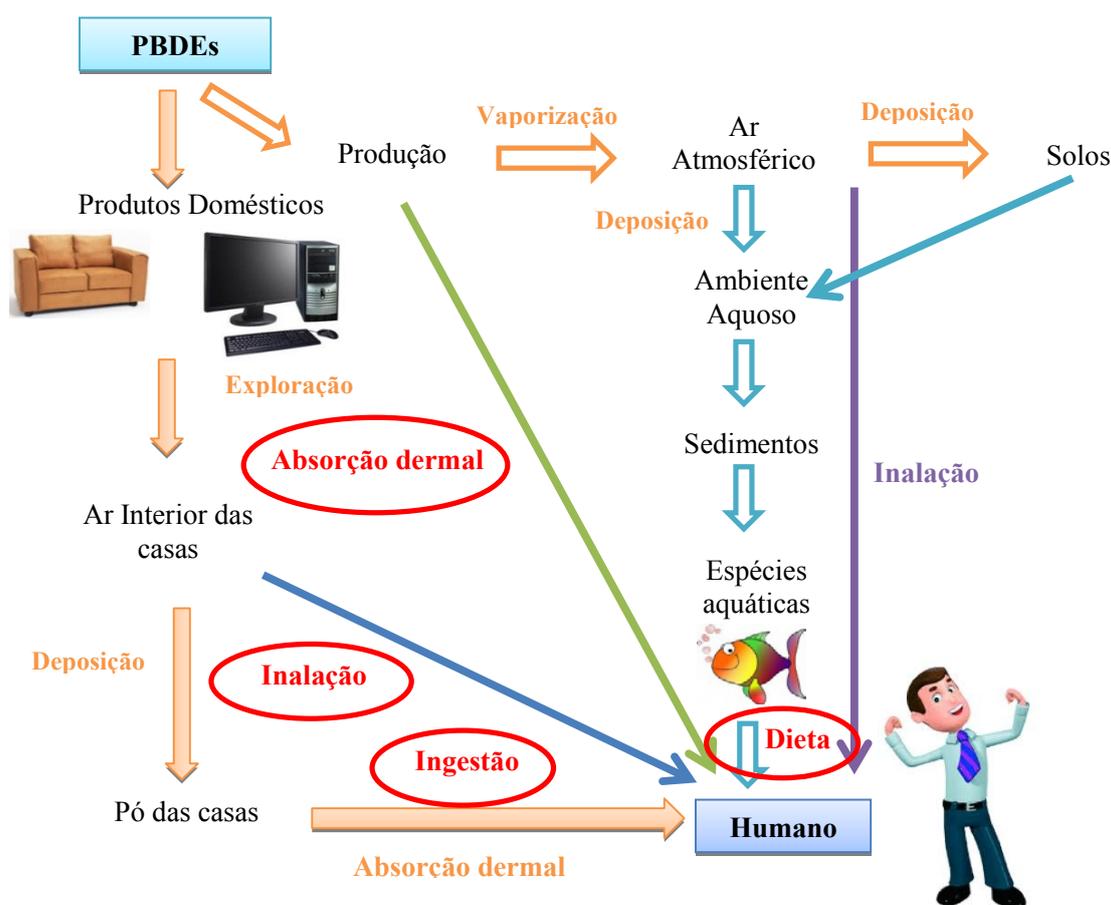


Figura 2: Éteres difenílicos polibromados (PBDEs) na natureza

o BDE dominante foi o BDE-209, no entanto, a contribuição deste para os PBDEs totais não foi significativa, como na poeira do interior das casas³⁹.

Lacorte e colaboradores analisaram 40 PBDEs em amostras de sedimentos marinhos e de oito rios Portugueses, nomeadamente, Minho, Douro, Vouga, Mondego, Tejo, Guadiana, Sado e Formosa⁴⁰. Dos 40 PBDEs, foram detetados 17 congéneres em sedimentos do rio. O BDE-47 foi o congénere detetado em todas as amostras analisadas, seguido pela BDE-99 e BDE-100. O rio que apresentou maior nível de PBDEs totais foi o rio Tejo, em que a soma da concentração de BDE-47, BDE-99 e BDE-100 foi de 6.5; 0.36 e 0.90 ng/g p.s. para as amostras de sedimento do rio, estuário e marinhos, respetivamente.

Gama analisou amostras de sedimentos das principais bacias hidrográficas de Portugal Continental, em três anos consecutivos, 2002, 2003 e 2004⁶. Todas as amostras de sedi-

mentos continham PBDEs. Em 2004 a concentração total de PBDEs variou de 0,49 ng/g p.s. a 0,13 $\mu\text{g/g}$ p.s.. Os sedimentos com concentrações apreciáveis de PBDEs estavam localizados ou em zonas industrializadas ou em zonas urbanas, como no caso dos sedimentos do rio Cávado, Ave, Leça e Tejo. O grupo de isómeros mais detetados foram os tetra, penta e decaBDE, uma vez que as misturas comerciais, penta e decaBDE, são constituídas maioritariamente por estes congéneres. No rio Tejo também foram encontrados os congéneres tri, hexa, e nonaBDEs. De todos os sedimentos analisados o BDE-47 e o BDE-99 foram detetados em 97% e 85% das amostras, respetivamente.

O rio Trancão é considerado um dos rios mais poluídos da Europa e desagua no rio Tejo. Em todos os sedimentos analisados deste rio foram detetados PBDEs. A concentração média dos PBDEs rondou os 1.1 e os 20 ng/g p.s. e a concentração mais elevada foi detetada na zona do estuário muito perto do rio Tejo.

Gama analisou não só sedimentos mas também amostras biológicas, como peixes barbos e mexilhões, provenientes de Portugal Continental^{6,35}. Os peixes barbos foram pescados nos cinco principais rios portugueses: Douro, Mondego, Tejo, Guadiana e Sado. Os mexilhões foram colhidos em três zonas costeiras, Moledo, Cabo do Mundo e Vila Real de Santo António. O BDE-47 foi o congénere mais detetado nos peixes barbos, o que vai de encontro aos resultados obtidos para os sedimentos. A norte de Portugal foram detetadas maiores concentrações de PBDEs que a sul. Estas diferenças foram explicadas pelo facto de no norte se situarem indústrias que utilizavam PBDEs, como por exemplo, a indústria têxtil, de papel e de material eléctrico e electrónico. Outra possível explicação foi relacionada com a bioacumulação. Como já foi dito anteriormente, a concentração de PBDEs aumenta com a idade dos peixes, o que indica bioacumulação²⁰ e por outro lado, o peso e o tamanho do peixe está relacionado com a idade do mesmo. Gama^{6,35} verificou que os peixes apanhados no norte (rio Douro) eram substancialmente maiores e mais pesados que os peixes apanhados a sul (rio Sado). O BDE-99 e BDE-100 também foram detetados em algumas amostras mas em concentrações inferiores ao BDE-47. As concentrações de PBDEs foram mais elevadas nas amostras de fígado do que nas amostras de músculo dos peixes barbos. Este resultado era o previsto, pois o teor lipídico do fígado é superior ao do músculo e como os PBDEs são lipofílicos, acumulam-se principalmente em tecidos adiposos. Nas amostras de mexilhões foram detetados PBDEs em todas as amostras, nomeadamente o BDE-47 (1,2 – 3,6 ng/g p.s.) e o BDE-99 (0,20 – 1,3 ng/g p.s.).

TOXICIDADE DOS PBDES

Os PBDEs apresentam semelhanças estruturais com os bifenilos policlorados (PCBs), com o DDT (dicloro difenil tetracloroetano) e com as hormonas da tiróide, T4 (tiroxina) e seu

congénere T3 (triiodotironina), tal como ilustrado na Figura 3.

Devido a essas semelhanças estruturais são classificados principalmente como desreguladores endócrinos e estão associados ao desenvolvimento de cancro e a alterações do foro neurológico^{25,41,42}. Alguns congéneres de PBDEs, nomeadamente, os tetra, penta, hepta, octa e decaBDE estão incluídos na lista das 553 substâncias classificadas como desreguladores endócrinos⁴¹⁻⁴⁴.

Tal como ilustrado na Figura 3, os metabolitos dos PBDEs são semelhantes às hormonas da tiróide, tiroxina e triiodotironina, pois ambos são éteres difenílicos halogenados e hidroxilados.

O facto de os PBDEs atuarem sobre a tiróide significa que vão interferir na secreção das hormonas T4 e T3 e conseqüentemente nos processos metabólicos do organismo. Como exemplo desses processos temos a forma e proporção como os alimentos são transformados em energia, a estimulação da síntese proteica e a quantidade de oxigénio que as células utilizam^{45,46}.

Os PBDEs ao atuarem sobre a tiróide podem mimetizar a ação de uma hormona natural (efeito agonista), bloquear os recetores nas células que recebem as hormonas (efeito antagonista) e/ou afetar a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção das hormonas^{43,46}.

Em estudos *in vitro* os metabolitos de PBDEs hidroxilados tendem a ligar-se com elevada afinidade às proteínas transportadoras da tiróide (transtirretina) e aos seus recetores hormonais, o que leva à supressão da T4 sérica^{23,26}. A desregulação das hormonas da tiróide está associada a vários problemas de saúde, como o bócio, doenças neoplásicas e toxicidade neurológica e de desenvolvimento²⁶. Os estudos de toxicidade aguda e de duração intermédia (toxicidade crónica), realizados em ratos e murganhos expostos oralmente a PBDEs menos bromados indicaram que o fígado e a tiróide são os principais órgãos alvo da ação

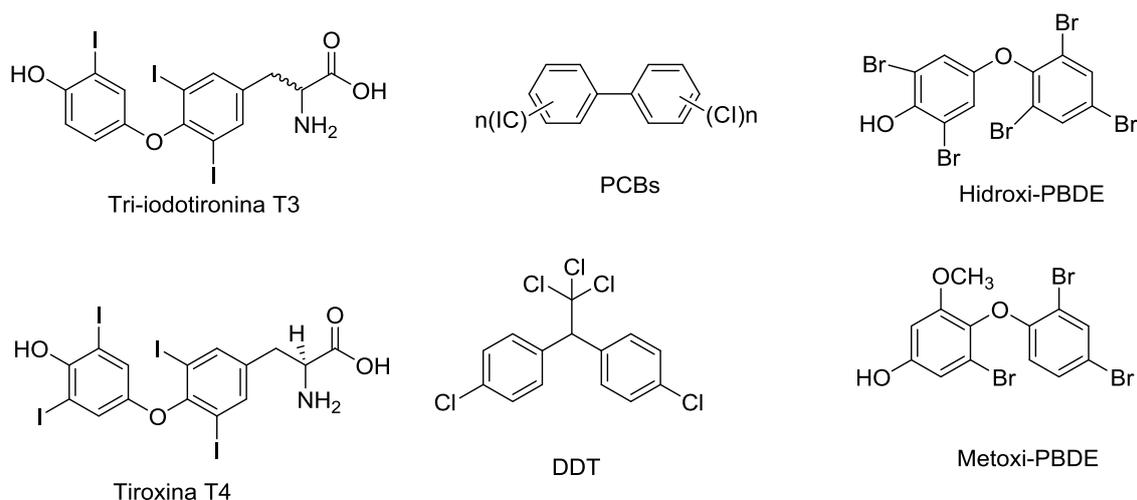


Figura 3. Analogia entre a estrutura química das hormonas naturais (T3 e T4) e alguns xenobióticos (pesticidas, PBDE e seus metabolitos).

destes compostos^{47,48}. Estudos de genotoxicidade demonstram que os PBDEs não provocam mutações genéticas, mas podem causar danos no ácido desoxirribonucleico (ADN) através da indução de espécies reativas de oxigénio (ROS, *Reactive Oxygen Species*)¹³.

Estudos de toxicidade oral sub-crónicos em ratos mostraram que as misturas de Penta-BDEs são hepatotóxicas. Os efeitos observados incluíram indução de enzimas microssomais, hepatomegalia e alterações degenerativas histopatológicas que tendem a evoluir para tumores²³. Em estudos de toxicidade de longo prazo, o BDE-209 demonstrou um aumento de adenoma de fígado em ratos e de adenoma e carcinoma em murganhos. É com base nestes dados, que a USEPA classifica o decaBDE como possível carcinogénico humano²³. Contudo de acordo com a lista de substâncias classificadas pela IARC (*International Agency for Research on Cancer*) os PBDEs não fazem parte dessa lista⁴⁹.

ENQUADRAMENTO LEGAL

O aumento do conhecimento alusivo a contaminações da água por substâncias químicas levou ao alargamento do número de compostos em investigação. A contaminação

por compostos químicos engloba concentrações vestigiais, especialmente substâncias orgânicas, as quais podem afetar a saúde e o bem-estar da população. Os compostos orgânicos, tanto podem estar presentes nas águas captadas, como podem formar-se durante o processo de tratamento da água, nomeadamente na desinfecção. Estes compostos orgânicos também são alvo de legislação comunitária e nacional, relativamente ao seu uso, colocação no mercado e à utilização de substâncias e preparações perigosas.

Os éteres difenólicos pentabromados e seus congéneres (28, 47, 99, 100, 153 e 154) fazem parte da lista de substâncias prioritárias indicadas no Decreto-Lei n.º103/2010 de 24 de Setembro⁵⁰. Este composto é considerado como substância perigosa prioritária, uma vez que apresenta um risco acrescido em relação às substâncias prioritárias.

O estabelecimento de normas de qualidade ambiental (NQA) para as substâncias prioritárias tem sido limitado apenas para as águas de superfície. As informações disponíveis sobre as águas de superfície fornecem o suporte necessário para a implementação de medidas de proteção e controlo de poluição. Ao atuar nas águas da superfície permite de forma indireta

Tabela 2 – Normas de qualidade ambiental para o éter difenílico pentabromado expressas em $\mu\text{g/L}$, (adaptado do Decreto-lei nº103/2010)

Nome da substância	Número CAS	NQA-MA1 Águas doces superficiais	NQA-MA1 Outras Águas superficiais	NQA-CMA2 Águas doces superficiais	NQA-CMA2 Outras Águas superficiais
Éter difenílico pentabromado	32524-81-9	0,0005	0,0002	Não aplicável	Não aplicável

¹NQA-MA corresponde a norma de qualidade ambiental que deve ser comparada com a média aritmética das concentrações da substância especificada medidas em momentos diferentes do ano e que não deve ser excedida.

²NQA-CMA corresponde a norma de qualidade ambiental que deve ser comparada com a concentração máxima anual para a substância especificada e que não deve ser excedida.

a monitorização da poluição nas mais variadas matrizes, como na biota e sedimentos. Como exemplos dessas medidas foram estabelecidas duas NQA com propósitos diferentes, sendo que a NQA-MA é para proteção contra efeitos a longo-prazo e crónicos e a NQA-CMA para evitar consequências graves irreversíveis para os ecossistemas devido à exposição aguda a curto-prazo⁵¹. Posto isto, a Tabela 2, apresenta as NQA para o éter difenílico pentabromado, expressas em $\mu\text{g/L}$.

CONCLUSÕES

Embora escassos, os estudos realizados em Portugal sobre os PBDEs permitem ter uma noção dos níveis de contaminação no meio aquático e ambiental. É fundamental que estes estudos continuem, não só no biota mas também nas águas superficiais, de forma a avaliar a qualidade dessas águas e cumprir a legislação em vigor. Com este objetivo é necessário que os laboratórios procedam à implementação e validação de metodologias que permitam a deteção e quantificação destes compostos em águas superficiais na ordem dos nanogramas por litro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Eljarrat E, Barceló D. Brominated flame retardants. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag GmbH, Germany, 2011.
- Alaee M, Wenning RJ. *Chemosphere*. 2002; 46: 579-582.
- Gallo JB, Agnelli JAM. *Polímeros*. 1998; 8: 23-38.
- USGS, U.S. Geological Survey. 2012. Mineral commodity summaries 2012. U.S. Geological Survey, 2012.
- Rahman F, Langford KH, Scrimshaw MD, Lester JN. *Sci Total Environ*. 2001; 275: 1-17.
- Gama ACR. Mecanismos de Degradação de Contaminantes Orgânicos Prioritários no Meio Aquático. Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2010.
- Darnerud P. *Environ Int*. 2003; 29: 841-853
- Covaci A, Voorspoels S, Ramos L, Neels H, Blust R. *J Chromatogr A*. 2007; 1153: 145-171.
- Law RJ, Herzke D, Harrad S, Morris S, Bersuder P, Allchin CR. *Chemosphere*. 2008; 73: 223-241.
- Tanabe S. *Marine Pollution Bulletin*. 2004 49: 369-370.
- Covaci A, Voorspoels S, Abdallah M, Geens T, Harrad S, Law R. *J Chromatogr A*. 2009; 1216: 346-363.
- Alaee M. *Environ Int*. 2003; 29: 683-689.
- EFSA, Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. EFSA J, 2011.
- Law R, Allchin C, Deboer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, Morris S, Tronczynski J, Dewit C. *Chemosphere*. 2006; 64: 187-208.
- Mills Iii SA, Thal DI, Barney J. *Chemosphere*. 2007; 68: 1603-1612.
- Silva SFG. Ocorrência de PBDEs e PCBs em mexilhões e peixes da Baía de Guanabara. Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Química. Pontifícia Universidade Católica,

- Rio de Janeiro, 2009.
17. Pestana CR, Borges KB, Fonseca P, Oiveira DP. *Rev Bras Toxicol.* 2008; 21: 41-48.
 18. Losada S, Parera J, Abalos M, Abad E, Santos FJ, Galceran MT. *Anal Chim Acta.* 2010; 678:73-81.
 19. Harrad S. *Persistent Organic Pollutants*, Copyright, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
 20. Peltola J, Ylä-Mononen L. Pentabromodiphenyl ether as a global POP. Finnish Environment Institute, Chemical Division, Sweden, 2000.
 21. Ross PS, Couillard CM, Ikononou MG, Johannessen SC, Lebeuf M, Macdonald RW, Tomy GT. *Marine Pollution Bulletin.* 2009; 58 :7-10.
 22. Palm A , Cousins IT, Mackay D, Tysklind M, Metcalfe C, Alaee M, Wenning RJ. *Environ Pollution.* 2002; 117: 195-213.
 23. ATSDR. Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers. Perfil toxicológico de PBBS e PBDEs. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004.
 25. Macdonald RW, Barrie LA, Bidleman TF, Diamond ML, Gregor DJ, Semkin RG, Strachan WMJ, Li YF, Wania F, Alaee M, Alexeeva LB, Backus SM, Bailey R, Bewers JM, Gobeil C, Halsall CJ, Harner T, Hoff JT, Jantunen LMM, Lockhart WL, Mackay D, Muir DCG, Pudykiewicz J, Reimer KJ, Smith JN, Stern GA, Schroeder WH, Wagemann R, Yunker MB. *Sci Total Environ.* 2000; 254: 93-234.
 26. T.A. McDonald, T.A. *Chemosphere.* 2002; 46: 745-755.
 27. Botaro D, Torres JPM. *Oecologia Australis.* 2007; 11.
 28. Schecter A, Harris TR, Shah N, Musumba A, Pöpke O. *Mol Nutri Food Res.* 2008; 52: 266-272.
 29. Wang Y, Jiang G, Lam PKS, Li A. *Environ Int.* 2007; 33: 963-973.
 30. Schecter A, Johnson-Welch S, Tung KC, Harris TR, Pöpke O, Rosen R. *J Toxicol Environ Health Part A.* 2007; 70: 1-6.
 31. Moraes NV, Grandó MD, Valério DAR, Oliveira DP. *Rev Bras Toxicol.* 2008; 21: 1-8;
 32. Clarke B, Porter N, Symons R, Marriott P, Ades P, Stevenson G, Blackbeard J. *Chemosphere.* 2008; 73: 980-989.
 33. Domingo JL, Martí-Cid R, Castell V, Llobet JM. *Toxicology.* 2008; 248: 25-32.
 34. Vonderheide AP, Mueller KE, Meija J, Welsh GL. *Sci Total Environ.* 2008; 400: 425-436.
 35. Ward J, Mohapatra SP, Mitchell A. *Environ Int.* 2008; 34:1148-1156.
 36. Gama A, Sanatcumar P, Viana P, Barcelo D, Bordado J. *Chemosphere.* 2006; 64: 306-310.
 37. Bendig P, Hagele F, Blumenstein M, Schmidt J, Vetter W. *J Agriculture Food Chem.* 2013; 61: 6728-33.
 38. Daso A, Fatoki O, Odendaal J, Olujimi O. *Environ Monitor Assessment.* 2013; 185: 431-9.
 39. Ilyas M, Sudaryanto A, Setiawan I, Riyadi A, Isobe T, Tanabe S. *Chemosphere.* 2013; 93: 1500-10.
 40. Cunha SC, Kalachova K, Pulkrabova J, Fernandes JO, Oliveira MBPP, Alves A, Hajslova J. *Chemosphere.* 2008; 78: 1263-1271.
 41. Lacorte S, Guillamón M, Martínez E, Viana P, Barceló D. *Environ Sci Technol.* 2003; 37: 892-898.
 42. EC, Commission Staff Working Paper - 4th Report on the implementation of the “Community Strategy for Endocrine Disrupters” a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706), SEC(2011) 1001 final European Commission, 2011.
 43. CCE, Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu, COM (2001) 262 final; Relatório de progresso sobre a Comunicação COM (1999) 706 da Comissão: Estratégia comunitária em matéria de desreguladores endócrinos - substâncias suspeitas de interferir com os sistemas hormonais dos seres humanos e animais. Comissão das Comunidades Europeias, 2001.
 44. Bila DM, Dezotti M. *Química Nova.* 2007; 30: 651-666.
 45. Groshart C, Okkerman, PC. 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 (incorporating corrigenda to final report dated 21 June 2000) - Annex I. European Commission DG ENV, 2000.
46. Manual Merck, <http://www.manualmerck.net> (acedido em 29/04/2012).
47. Ghiselli G, Jardim WF. *Química Nova*. 2007; 30: 695-706.
48. Zhou T, Taylor MM, DeVito MJ, Crofton KM. *Toxicol Sci*. 2002; 66: 105-16.
49. Zhou T, Ross DG, DeVito MJ, Crofton KM. *Toxicol Sci*. 2001; 61: 76-82.
50. IARC, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf> (acedido em 29/04/2012). International Agency for Research on Cancer.
51. Decreto-Lei nº103/2010 de 24 de Setembro de 2010. Diário da República. Nº187, 1ª Série.
52. Lepom P, Brown B, Hanke G, Loos R, Quevauviller P, Wollgast J. *J Chromatogr A*. 2009; 1216: 302-315.