



POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

*Gilvan T. Yogui
Juliana Leonel
Tatiane Combi*

Introdução

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) abrangem um grupo de compostos orgânicos que possui as seguintes características: (1) persistência; (2) possibilidade de serem transportados por longas distâncias; (3) capacidade de bioacumulação; e (4) toxicidade para organismos vivos, incluindo os seres humanos (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2019). Esses contaminantes ambientais tornaram-se tão relevantes que o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) propôs em 1995 uma ação multilateral para discutir esse problema. As negociações culminaram com a realização da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes em 2001, na capital da Suécia. Nessa convenção foi assinado um acordo internacional para proteger o meio ambiente e a saúde humana da ação de contaminantes com as características acima descritas. Após um período de ratificações, o texto da convenção entrou em vigor em 2004. Atualmente, a Convenção de Estocolmo tem 182 países parte que assinaram o tratado e 152 países signatários que, além de assinar, também o ratificaram (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME,

2019). O Brasil assinou o tratado em 2001 durante a convenção realizada em Estocolmo e o ratificou em 2004 através do Decreto Legislativo nº 204 do Senado Federal (BRASIL, 2004; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2019).

Inicialmente, a Convenção de Estocolmo estabeleceu medidas para eliminar ou restringir a emissão, intencional ou não, de 12 POPs que foram classificados em três anexos. Desde então, a lista de POPs vem sendo atualizada durante as conferências das partes signatárias e novos compostos têm sido incluídos. Após a Conferência das Partes (COP) realizada na Suíça em 2019, a lista passou a contar com 27 POPs (Tabela 1). Cada POP listado pode corresponder a um único composto químico ou a um grupo de compostos relacionados. No documento da convenção, há três anexos que agrupam os POPs em categorias: (A) eliminação; (B) restrição; e (C) produção não intencional. Todos os POPs são compostos orgânicos halogenados, contendo substituições de flúor, cloro ou bromo nas estruturas químicas. Em relação ao seu uso, os POPs podem ser divididos em três grandes grupos: (1) praguicidas; (2) produtos industriais; e (3) subprodutos da produção, uso ou incineração de organohalogenados. Este último grupo corresponde a substâncias produzidas de maneira não intencional.

Tabela 1 – Poluentes orgânicos persistentes listados na Convenção de Estocolmo

Classe	Nome	Observação
Organoclorados	Aldrin	
	Bifenilas policloradas (PCBs)	209 congêneres
	Clordano	Isômeros α -clordano e γ -clordano
	Clordecona	
	Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	Isômeros o,p'-DDT e p,p'-DDT
	Dicofol	Isômeros o,p'-dicofol e p,p'-dicofol
	Dieldrin	

	Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs)	75 congêneres
	Dibenzofuranos policlorados (PCDFs)	135 congêneres
	Endosulfan	α -endosulfan, β -endosulfan e endosulfan sulfato
	Endrin	
	Heptacloro	
	Hexaclorobenzeno (HCB)	
	Hexaclorobutadieno (HCBd)	
	Hexaclorociclohexano (HCH)	Somente isômeros α -HCH, β -HCH e γ -HCH
	Mirex	
	Naftalenos policlorados (PCNs)	75 congêneres
	Parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs)	Somente compostos C ₁₀ -C ₁₃ , com mais de 48% de cloro (em massa)
	Pentaclorobenzeno (PeCB)	
	Pentaclorofenol (PCP)	Inclui seus sais e ésteres
	Toxafenos	Mais de 670 compostos
Organobromados	Bifenilas polibromadas (PBBs)	Somente compostos hexabromados (42 isômeros)
	Éter difenílicos polibromados (PBDEs)	Somente compostos tetra, penta, hexa, hepta e deca-bromados (155 congêneres)
	Hexabromociclododecano (HBCD)	16 isômeros
Organofluorados	Ácido perfluorooctanoico (PFOA)	Inclui seus sais e compostos relacionados
	Ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS)	Inclui seus sais
	Fluoreto de perfluorooctano sulfonila (PFOSF)	

Fonte: United Nations Environment Programme (2019).

Histórico dos POPs

Alguns POPs podem ser sintetizados em quantidades traço sob condições muito específicas durante incêndios na natureza (ex.: naftalenos policlorados, dibenzo-*p*-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados). Apesar disso, praticamente toda a carga de POPs existente no planeta é proveniente de atividades antrópicas. Esse histórico começou com a descoberta e síntese de bifenilas policloradas (PCBs) na Alemanha por volta de 1800 (HUTZINGER; SAFE; ZITKO, 1974). Entretanto, a produção de POPs em escala comercial ocorreu somente nas primeiras décadas do século XX, com o uso de naftalenos policlorados (PCNs), PCBs e parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs) em aplicações na indústria química.

O diclorodifeniltricloroetano (DDT) foi sintetizado pela primeira vez em 1874 por Othmar Zeidler, mas somente em 1939 Paul Müller descobriu suas propriedades inseticidas. Devido a esses estudos, Müller recebeu o Prêmio Nobel de Fisiologia/Medicina em 1948. Assim, o DDT passou a ser usado em larga escala em campanhas de saúde pública e atividades agrícolas em todo o planeta. No princípio, ele foi considerado um pesticida ideal devido à alta toxicidade para insetos, grande efeito residual e baixo custo financeiro. Essas características incentivaram o desenvolvimento e introdução de outros pesticidas organoclorados no mercado, como o hexaclorociclohexano (HCH), dieldrin, clordano, endrin, endosulfan e mirex. Nas décadas de 1940 e 1950, os problemas causados pelos pesticidas organoclorados ao meio ambiente e ao homem ainda eram desconhecidos. Assim, o DDT foi responsável pela erradicação da malária e pelo aumento da produtividade na agricultura de diversos países. Por exemplo, estima-se que até 1970 cerca de 2 bilhões de casos de malária tenham sido evitados em campanhas de saúde pública promovidas pela Organização Mundial da Saúde (OMS), salvando aproximadamente 15 milhões de vidas humanas (BULL; HATHAWAY, 1986).

Com o passar do tempo, percebeu-se que espécies não alvo estavam sendo prejudicadas pelos pesticidas organoclorados. Essas evidências foram relatadas pela cientista e escritora Rachel Carson no livro

Primavera Silenciosa, publicado em 1962. Na obra, a autora vincula a mortalidade de aves e outros animais ao uso de pesticidas organoclorados, apelidando-os de “elixir da morte”. Também é sugerido que o uso desses pesticidas poderia estar afetando negativamente a saúde humana. Esse livro é mundialmente reconhecido como um marco na história do movimento ambientalista e foi decisivo para a criação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) em 1970. A partir daí, começou o banimento individual de alguns POPs nos países desenvolvidos.

Embora o uso de retardantes de chama ocorra desde 450 a.C. pelos egípcios, foi somente a partir de 1970, com o advento da produção de materiais poliméricos em alta escala, que sua produção atingiu escalas industriais (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 1997). As bifenilas polibromadas (PBBs) começaram a ser fabricadas no início da década de 70, principalmente para uso em termoplásticos de equipamentos eletrônicos, espumas de estofamento automotivo e tintas, e mesmo durante o período de sua máxima utilização não chegaram a representar 1% das vendas mundiais de retardantes de chama (DI CARLO; SEIFTER; DECARLO, 1978). A produção dos éteres difenílicos polibromados (PBDEs) também teve início na década de 1970, mas diferente das PBBs, atingiu volumes muito maiores e até hoje representa uma grande preocupação. Apesar da restrição do uso, produtos fabricados com PBDEs anteriormente à proibição continuam sendo utilizados podendo liberar esses compostos de forma lenta e difusa para o ambiente tanto durante seu uso diário, como durante o seu descarte. Além disso, hoje existe a preocupação com o *e-waste*, que é enviado principalmente para países da África e Ásia, e com o reuso e reciclagem desses materiais que pode permitir que a exposição a compostos já proibidos, e sabidamente tóxicos, continue.

Os compostos perfluoroalquilados (PFASs), como PFOS e PFOA, começaram a ser produzidos em 1949 pela 3M Company® e nas décadas seguintes milhares de toneladas foram fabricados para atender uma ampla gama de aplicações (3M, 2000). Em 2000, a 3M, maior produtor mundial de PFASs, iniciou o encerramento da produção do POSF e compostos derivados, que correspondiam a 95% da produção de químicos fluorados da

companhia (3M, 2000; PAUL; JONES; SWEETMAN, 2009; UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION, 2009), e outras empresas ao redor do mundo adotaram a mesma atitude. Por outro lado, em 2002 a China iniciou sua produção de POSF em larga escala que alcançou 246,88t em 2006 (ZHANG *et al.*, 2012); mas, devido a políticas ambientais internacionais, a produção foi reduzida a 100t em 2008. Atualmente as principais aplicações desses compostos na China são galvanoplastia, espuma de combate a incêndios e produção da sulfluramida (ZHANG *et al.*, 2012), além disso, de acordo com o Ministério de Proteção Ambiental da China, em 2006 a China exportou cerca de 100t de POSF para o Brasil, UE e Japão (MINISTRY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION OF CHINA, 2008).

No Brasil, o uso de POPs começou em 1946 a partir da aplicação de HCH e DDT no combate de pragas nas lavouras de café e algodão (BRASIL, 2006). Além deles, os pesticidas endosulfan, aldrin, endrin, heptacloro, mirex, clordano e toxafeno também foram empregados na agricultura do país. Devido a suas propriedades fungicidas, o pentaclorofenol (PCP) foi bastante usado como preservativo de madeira (ALMEIDA *et al.*, 2007). Em campanhas de saúde pública, somente DDT e HCH foram aplicados no combate a vetores de doenças tropicais como malária, dengue, febre amarela, leishmaniose e doença de Chagas. Por exemplo, o DDT foi fundamental para a erradicação do mosquito *Aedes aegypti* (transmissor da dengue e febre amarela) no país entre as décadas de 1950 e 1960. Entre os POPs de aplicação industrial, os PCBs foram muito usados no Brasil como fluido dielétrico em transformadores.

Não há registros de produção de retardantes de chama bromados no Brasil e informações sobre seus usos ou existência de estoques são muito limitadas ou inexistentes (BRASIL, 2015e). No caso dos PBBS, também não foram feitas importações ou exportações destes compostos no período de 1997 a 2019 (período no qual há dados disponíveis) (BRASIL, 2019). No entanto, não podem ser descartadas importações de produtos que já contenham esse composto. Com relação aos PBDEs, há dados de importação. Segundo o MDIC aproximadamente 1000 toneladas de deca-PBDE foram importadas entre 1989 e 1996. Após esse período o sistema passou a contabilizar todos os éteres aromáticos

como um grupo único e não foi mais possível isolar apenas os dados de PBDEs. Segundo o MMA, embora os registros do MDIC não contemham dados dos produtos penta-BDE e octa-BDE, grandes quantidades de bens de consumo podem ter sido importadas contendo esses retardantes de chama (BRASIL, 2015e). O HBCD é usado no país em concentrações que variam de 0,3 a 0,7% na forma de poliestireno expansível, poliestireno extrudado e poliestireno de alto impacto para uso como isolamento térmico na indústria de construção civil e como aditivo retardante de chama para uso industrial obedecendo a norma brasileira NBR 11948 (BRASIL, 2015e). Como o HBCD também não possui código de identificação específico (NCM), não é possível identificar as quantidades importadas e/ou exportadas (MDIC).

Entre os anos de 2003 a 2008 o Brasil esteve entre os cinco maiores produtores de compostos precursores de PFOS e era o terceiro em nível de utilização, atrás apenas da China e Bulgária (UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION, 2009). Isso se deve principalmente à utilização da sulfloramida a partir de 1993 para substituição do princípio ativo dodecacloro, conhecido comercialmente como Mirex (praguicida clorado) (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2007b; UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION, 2009). No entanto, os primeiros valores de produção da sulfloramida são somente de 2004 a 2006 (30t de sulfloramida) e são estimativas a partir da quantidade importada de POSF, uma vez que, para a síntese de 1t de sulfloramida são utilizados 1,6t de POSF (BRASIL, 2015e; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2007). Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2015), entre os anos de 2009 e 2013 o Brasil produziu aproximadamente 28,6t de sulfloramida. Dados mais detalhados de utilização interna de PFASs se restringem aos anos de 2011 e 2012, em inventário realizado pelo MMA apenas para usos industriais. Nesses dois anos o Brasil utilizou 52,4t ano⁻¹ de PFASs. Desse total, 50,7t foi utilizado para produção da sulfloramida, enquanto 1,9t estão relacionadas à galvanoplastia, no tratamento de superfícies metálicas (BRASIL, 2015e). Um inventário completo acerca da produção,

importação e exportação da sulfluramida até o ano de 2015 pode ser encontrado em Gilljam *et al.* (2016).

A Tabela 2 apresenta um inventário de POPs consumidos no país. Em relação à participação do Brasil no cenário global de POPs, o país foi responsável pelo consumo de aproximadamente 9%, 4% e 2% da produção mundial de PCBs, DDTs e HCHs no século XX, respectivamente (BRASIL, 2015d; BREIVIK *et al.*, 2007; VOLDNER; LI, 1995).

Tabela 2 – Inventário de poluentes orgânicos persistentes consumidos no Brasil

Nome	Quantidade (t)	Origem
PCBs	124.500	Importação
DDT	110.000	Produção local (69%), importação (31%)
Endosulfan	74.600	Produção local (51%), importação (49%)
PCP	26.500	Produção local (84%), importação (16%)
HCH	26.500	Produção local (70%), importação (30%)
Aldrin	17.300	Importação
Endrin	10.600	Importação
Heptacloro	6.400	Importação
PBDEs	2.300	Importação
Mirex	300	Importação
HBCD*	> 100	Importação
PFOSF*	51	Produção local (97%), importação (3%)
HCB	30	Importação
PFOS*	2	Importação
Dieldrin	< 1	Importação
Clordano	< 1	Importação

Fonte: Brasil (2015d) e Almeida *et al.* (2007).

* A quantidade inventariada refere-se a toneladas por ano, pois ainda está em uso no país.

O início do banimento de POPs nos países desenvolvidos na década de 1970 também gerou um debate sobre o tema no Brasil. Em 1981, os PCBs foram os primeiros POPs proibidos no país através da Portaria Interministerial nº 19 dos ministérios do Interior, da Indústria e do Comércio, e das Minas e Energia (BRASIL, 1981). Em 1985, houve a proibição para aplicação de pesticidas organoclorados na agricultura (exceto em algumas situações específicas) através da Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura (BRASIL, 1985). Em 1998, o uso de pesticidas organoclorados foi proibido em campanhas de saúde pública através da Portaria nº 11 do Ministério da Saúde (BRASIL, 1998). Após a ratificação da Convenção de Estocolmo pelo Senado Federal em 2004, o tratado passou a ter força de lei no Brasil. Desde então, novos POPs adicionados ao Anexo A da Convenção de Estocolmo devem ter sua produção e uso eliminados no país (salvo isenções específicas). Por exemplo, o endosulfan foi incluído no tratado em 2011 e, no Brasil, seu cronograma de banimento foi iniciado em 2010 e concluído em 2014 (BRASIL, 2015d).

Apesar de ser signatário da Convenção de Estocolmo, não há uma legislação específica em relação aos retardantes de chama bromados no Brasil. Em 2009 um Projeto de Lei do Senado (nº 173) foi criado, mas arquivado em 2011. O projeto estabelecia que computadores, componentes de computadores e equipamentos de informática em geral comercializados no Brasil deviam apresentar concentração não superior a 0,1% de PBBs, PBDEs, chumbo, mercúrio e cromo hexavalente (BRASIL, 2011). E, uma instrução normativa de 2010 (01/2010), sobre aquisição/contratação de bens ou obras por órgãos públicos, diz: “*os bens não contenham substâncias perigosas em concentração acima da recomendada na diretiva RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), tais como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr(VI)), cádmio (Cd), bifênil-polibromados (PBBs), éteres difênil-polibromados (PBDEs)*” (BRASIL, 2010).

Com relação ao uso agrícola da sulfloramida, por se tratar de um composto precursor do PFOS e ser listado na Convenção de Estocolmo, o Brasil pede isenção para produção e uso. Em relação às aplicações

domissanitárias, para o controle de cupins, baratas e formigas domésticas, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu, na Resolução n° 41 de 8 de janeiro de 2015, que eles não poderiam mais ser comercializados a partir de 2016 (BRASIL, 2015e). No entanto, ainda é possível encontrá-los à venda em estabelecimentos comerciais de diversas cidades do país.

Apesar de toda a legislação pertinente, um levantamento realizado no final da década de 1990 constatou o uso de diversos pesticidas organoclorados (ex.: aldrin, dieldrin, mirex) após seu banimento em práticas agrícolas em Pernambuco (ARAÚJO; AUGUSTO; TELLES, 2000). Também houve relatos de uso ilegal de pesticidas organoclorados em lavouras de estados como Maranhão e Rio Grande do Sul. Além do uso ilegal, a presença de contaminação recente por DDT pode estar relacionada a três fatores: (i) uso do pesticida em campanhas públicas para eliminação de vetores de doenças como dengue e malária, conforme observado em algumas áreas dos estados do Amazonas, São Paulo e Paraná (MENDES *et al.*, 2016; RISSATO *et al.*, 2006; TORRES *et al.*, 2002); (ii) volatilização e/ou lixiviação a partir de solos previamente contaminados, conforme observado no Mato Grosso do Sul (DALLA VILLA *et al.*, 2006); ou (iii) presença de DDT como impureza no acaricida Dicofol e/ou degradação lenta do DDT, como sugerido em um estudo no Rio Jaguaribe, Ceará (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Pesticidas organoclorados

Os pesticidas organoclorados formam a primeira geração de praguicidas usados pelo homem em larga escala. Essa geração abrange inseticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, bactericidas, larvicidas, ovicidas, moluscicidas, algicidas, entre outros (KENNISH, 1997). As principais características que tornaram os organoclorados amplamente empregados em todo o mundo foram baixo custo de produção e ação residual prolongada no local de aplicação. Os POPs listados como pesticidas organoclorados podem ser divididos em quatro grupos: DDT e derivados (DDT e dicofol), ciclodienos (aldrin, dieldrin, endrin, clordano,

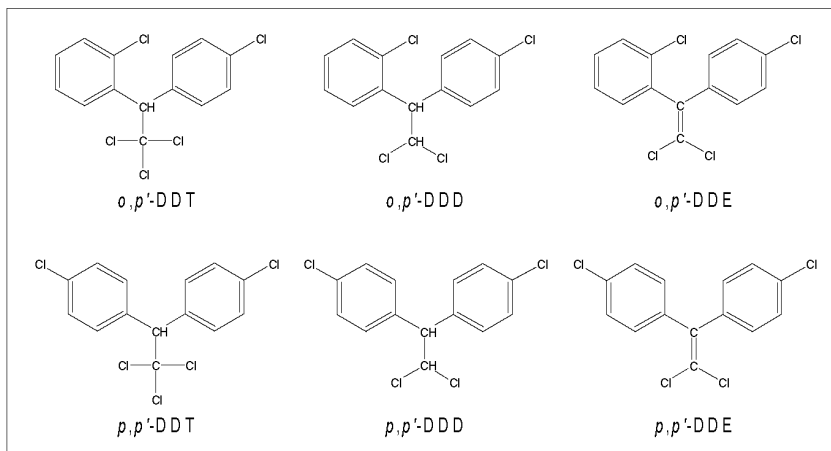
endossulfan e heptacloro), HCH (α -HCH, β -HCH e γ -HCH) e outros (mirex, PCP, clordecona e toxafeno).

DDT e derivados

O DDT foi o pesticida mais utilizado em todo o mundo no século XX, sendo 80% da produção aplicada na agricultura (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002; MIRANDA-FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008). No Brasil, por exemplo, o DDT foi um produto tão popular que deu origem ao verbo “dedetizar” na língua portuguesa. Essa palavra tem sido empregada coloquialmente para referir-se à aplicação de qualquer tipo de praguicida. A Convenção de Estocolmo restringiu o uso de DDT, mas não o proibiu completamente. A OMS ainda recomenda o uso de DDT no combate ao vetor da malária em alguns países subdesenvolvidos da África e Ásia (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011).

O DDT foi comercializado na forma de uma mistura técnica contendo o ingrediente ativo (o,p'-DDT e p,p'-DDT) que tem propriedades inseticidas e seus metabólitos (o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p'-DDE) (Figura 1). As formulações e seus nomes comerciais variavam bastante. De acordo com a OMS, o produto técnico mais comumente encontrado apresentava a seguinte composição: 77% de p,p'-DDT, 15% de o,p'-DDT, 4% de p,p'-DDE, 0,3% de p,p'-DDD, 0,1% de o,p'-DDD, 0,1% de o,p'-DDE e 3,5% de impurezas (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1989). O diclorodifenildicloroetano (DDD) também é tóxico para insetos, sendo menos tóxico para peixes do que o DDT. Por isso, ele foi usado como inseticida em alguns casos específicos (CLARK, 2001). Já o diclorodifenildicloroetileno (DDE) é um metabólito com baixa toxicidade para insetos e não foi usado como pesticida. No ambiente, o DDT tende a sofrer conversão para seus metabólitos DDE e DDD. Tal transformação pode ocorrer através de fotólise e metabolismo biológico (KENNISH, 1997). Na via oxidativa, a molécula do DDT perde um átomo de cloro e outro de hidrogênio transformando-se em DDE. Na via reductiva, um átomo de cloro é substituído por hidrogênio com consequente formação de DDD.

Figura 1 – Estrutura química dos isômeros do DDT (*o,p'*-DDT e *p,p'*-DDT) e seus respectivos metabólitos DDD (*o,p'*-DDD e *p,p'*-DDD) e DDE (*o,p'*-DDE e *p,p'*-DDE)



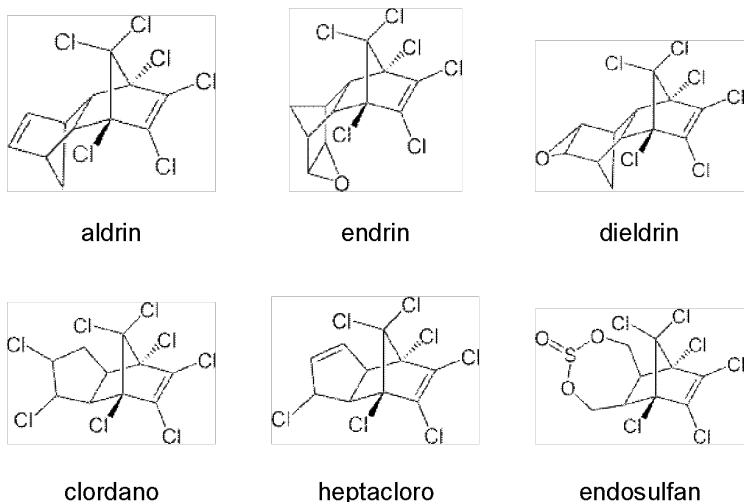
Fonte: os autores.

O dicofol é um pesticida estruturalmente muito semelhante ao DDT, porém menos tóxico. É um acaricida que foi usado no combate a carrapatos e ácaros, tendo sido adicionado à lista de POPs da Convenção de Estocolmo somente em 2019. No Brasil, o dicofol foi aplicado nas culturas de algodão, maçã e frutas cítricas. Na produção de dicofol, o DDT é formado como um produto intermediário que acaba ocorrendo como impureza na formulação técnica. O produto comercial tem 80-85% de *p,p'*-dicofol e 15-20% de *o,p'*-dicofol, além de um pequeno percentual de DDT e outras impurezas (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2016). No Brasil, estabeleceu-se o limite de 0,1% de ocorrência de DDTs (incluindo seus metabólitos) como impureza no dicofol técnico (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2016). Em países onde o DDT foi banido, o uso de dicofol tem sido considerado uma nova fonte de DDTs para o ambiente devido às impurezas da formulação técnica. Uma proporção elevada de *o,p'*-DDT em relação a *p,p'*-DDT em amostras ambientais tem sido usada como indicativo de DDT introduzido a partir do uso extensivo de dicofol (QIU *et al.*, 2005).

Ciclodienos

Os ciclodienos consistem em uma classe de pesticidas organoclorados formados a partir de uma reação de Diels-Alder envolvendo o hexaclorociclopentadieno. Esses pesticidas abrangem aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptacloro e endosulfan (Figura 2). Todos eles são neurotóxicos e apresentam alta toxicidade aguda (KENNISH, 1997; O'SHEA, 1999). De uma maneira geral, os ciclodienos são considerados como os pesticidas mais tóxicos entre os organoclorados e alguns deles apresentam elevada persistência ambiental (MIRANDA-FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008).

Figura 2 – Estrutura química dos pesticidas organoclorados classificados como ciclodienos



Fonte: os autores.

O aldrin foi usado para fins agrícolas no tratamento de sementes e na preparação do solo antes do cultivo para combater formigas e cupins (BRASIL, 2015d). No Brasil, ele foi usado em culturas de algodão, arroz, cana-de-açúcar e banana (BRASIL, 2006). O aldrin não é diretamente tóxico para insetos, mas sofre metabolização para dieldrin

no organismo de animais. Assim, o dieldrin é de fato o ingrediente ativo, sendo mais persistente que seu precursor e mais tóxico para animais em geral. Apesar de ser um pesticida de aplicação direta, o dieldrin não foi registrado para uso no Brasil (BRASIL, 2006). O endrin é um estereoisômero do dieldrin e foi utilizado no país em culturas de algodão, milho e soja para combater pragas como insetos, roedores e aves (BRASIL, 2015d; MIRANDA-FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008). Ele é mais tóxico que aldrin e dieldrin, apresentando elevada toxicidade principalmente para peixes. A meia-vida de endrin e dieldrin no solo é superior a 10 anos, contribuindo para que esses pesticidas permaneçam por décadas no ambiente (MATSUMOTO *et al.*, 2009).

O clordano foi um praguicida de amplo espectro, afetando adversamente muitos organismos aquáticos (KENNISH, 1997). Ele foi empregado tanto na agricultura (ex.: milho, frutas cítricas) quanto no controle de cupins em ambientes externos (ex.: jardim, solo) e internos (ex.: residência). Sua aplicação como descupinizante em ambientes domiciliares foi a principal via de exposição à população dos Estados Unidos, pois o pesticida apresentava um efeito residual muito longo. Sua formulação técnica apresentava a seguinte composição média: 19% de *cis*-clordano (isômero α), 24% de *trans*-clordano (isômero γ), 7% de heptacloro, 7% de *trans*-nonacloro, 24% de clordenos (vários isômeros) e 19% de outros compostos (incluindo *cis*-nonacloro) (COCHRANE; GREENHALGH, 1976). A maioria desses constituintes é muito persistente no ambiente. Por exemplo, a meia-vida do clordano em solo pode ser superior a 20 anos (MIRANDA-FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008). No organismo de animais, os isômeros do clordano tendem a ser convertidos para oxiclordano.

O heptacloro foi inicialmente identificado como um componente do clordano técnico. Entretanto, ele foi isolado porque suas propriedades inseticidas são superiores ao clordano técnico (KIRK; OTHMER, 2007). No Brasil, ele foi usado como inseticida na agricultura (culturas de arroz, milho, cana-de-açúcar e banana) e cupinicida no tratamento de madeira (BRASIL, 2006, 2015d). A formulação típica do heptacloro técnico apresentava a seguinte composição química: 72% de heptacloro, 18% de *trans*-clordano, 2% de *cis*-clordano, 6% de *trans*-nonacloro, 1% de clordeno e 1% de outros compostos

(ALEXANDER *et al.*, 2007; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1988). Microorganismos e mamíferos metabolizam o heptacloro, transformando-o em heptacloro epóxido. Esse metabólito é mais tóxico e persistente que seu precursor.

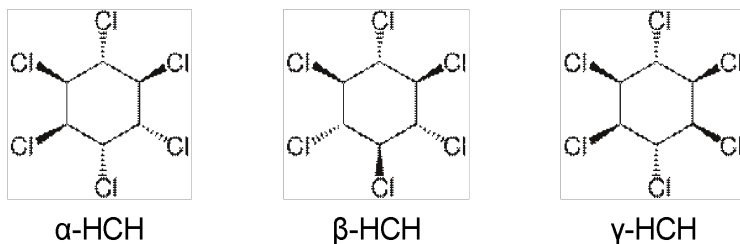
O Brasil foi um dos maiores consumidores mundiais de endosulfan. O endosulfan foi o segundo pesticida organoclorado mais empregado na agricultura brasileira (Tabela 2). Esse pesticida foi aplicado nas principais culturas do país, incluindo soja, cana-de-açúcar, café, algodão, cacau e tabaco. Além disso, também foi empregado de maneira generalizada em outras culturas como chá, tomate, cebola, batata, maçã e manga. Ainda foi empregado como preservante no tratamento de madeira (BRASIL, 2015d). Seu uso foi difundido no país principalmente após o banimento dos demais pesticidas organoclorados, visto que o endosulfan foi adicionado ao Anexo A da Convenção de Estocolmo somente em 2011. O endosulfan apresenta baixa lipofilicidade quando comparado à maioria dos pesticidas organoclorados, sendo um pouco mais solúvel em água. A formulação técnica apresentava a seguinte composição média: 65% de α -endosulfan (isômero I), 28% de β -endosulfan (isômero II) e 7% de impurezas (MIRANDA-FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008). Em organismos, os isômeros do endosulfan tendem a ser metabolizados para endosulfan sulfato.

HCH

O HCH é um composto relativamente solúvel em água e muito volátil, sendo perdido em grandes quantidades para a atmosfera durante sua aplicação na agricultura. No Brasil, ele foi bastante usado em culturas de café, soja e algodão, bem como no controle da doença de Chagas (WEBER; MONTONE, 1990). Após seu banimento na agricultura e na saúde pública, o isômero γ -HCH continuou sendo usado no país como preservante de madeira (ALMEIDA *et al.*, 2007). O produto técnico foi comercializado como uma mistura de oito isômeros do HCH (KENNISH, 1997). Sua composição química média era a seguinte: 65% de α -HCH, 9% de β -HCH, 12% de γ -HCH, 8% de δ -HCH, 2% de ϵ -HCH e 4% de outros isômeros (FOOD AND AGRICULTURE

ORGANIZATION; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1969). Nessa mistura, o γ -HCH é o ingrediente ativo que apresenta toxicidade para insetos e ácaros. Por esse motivo, ele também foi vendido na sua forma purificada (99% de γ -HCH) com o nome comercial lindano. Em vários países (incluindo o Brasil), o γ -HCH também foi empregado na indústria farmacêutica como ingrediente ativo (1%) na formulação de loções para tratamento de piolho e sarna. Em 2009, os isômeros α -HCH, β -HCH e γ -HCH foram adicionados à lista de POPs da Convenção de Estocolmo para eliminação (Anexo A) (Figura 3). Apesar de os isômeros α -HCH e β -HCH não apresentarem toxicidade para insetos, eles são tóxicos para diversos organismos não alvo, incluindo mamíferos.

Figura 3 – Estrutura química dos isômeros do hexaclorociclohexano (HCH)



Fonte: os autores.

Outros pesticidas

O mirex é um pesticida com grande especificidade no combate a formigas e cupins. Além desse uso principal, o mirex também foi utilizado secundariamente como retardante de chama em plásticos, borrachas e materiais elétricos. Neste caso, ele foi vendido com o nome comercial declorano (MIRANDA-FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008). O mirex é bastante persistente tanto no ambiente quanto em tecidos biológicos. Ele é um composto de difícil metabolização, sendo eliminado muito lentamente por organismos vivos.

A clordecona é um pesticida análogo ao mirex que foi adicionado ao Anexo A da Convenção de Estocolmo em 2009. Esse pesticida

também é conhecido pelo nome comercial *kepona* e foi bastante empregado em culturas de banana e tabaco (MIRANDA-FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008). Entretanto, esse pesticida não foi registrado para uso no Brasil (BRASIL, 2015d). Além do uso como pesticida, a clordecona também pode ser formada a partir da degradação do mirex (KENNISH, 1997). É um composto resistente à degradação aeróbia, muito persistente no ambiente e de baixa mobilidade em solos ricos em matéria orgânica (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2007).

O toxafeno é uma mistura que contém mais de 670 compostos cujas composições químicas podem variar de $C_{10}H_{18-n}Cl_n$ a $C_{10}H_{16-n}Cl_n$, em que cada molécula pode conter entre 5 e 12 átomos de cloro (BUSER *et al.*, 2000). O produto técnico continha 68% de cloro (m/m), sendo caracterizado como uma mistura de canfenos policlorados (CLARK, 2001). Esse pesticida foi extensamente utilizado nos Estados Unidos em culturas como algodão e milho. No Brasil, ele foi registrado para uso na agricultura e em produtos domissanitários (BRASIL, 2015d).

O PCP é um pesticida organoclorado com amplo espectro de ação, tendo sido usado como inseticida, herbicida, fungicida, algicida e bactericida. O PCP é um composto hidrofóbico, sendo solúvel em solventes orgânicos. Entretanto, seu sal mais comum (pentaclorofenato de sódio) apresenta boa solubilidade em água. No Brasil, o PCP e seu sal pentaclorofenato de sódio ficaram popularmente conhecidos como pó-da-china. O PCP foi bastante utilizado na agricultura brasileira, principalmente nas décadas de 1950 e 1960. Após seu banimento em práticas agrícolas em 1985, ele continuou a ser usado como preservante de madeira (ALMEIDA *et al.*, 2007). O PCP (incluindo seus sais e ésteres) foi adicionado à lista de POPs da Convenção de Estocolmo somente em 2015. O produto técnico continha 85% de PCP, 6% de tetraclorofenóis, 6% de outros fenóis clorados e 3% de impurezas (MORESCHI, 2011). Entre as impurezas produzidas não intencionalmente durante a síntese de PCP destacam-se o hexaclorobenzeno (HCB) e as dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDDs), que também são POPs listados na Convenção de Estocolmo (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2017). Assim, a utilização de PCP foi uma importante fonte de HCB e PCDDs para o ambiente.

Organoclorados de uso industrial

PCBs

PCBs formam um grupo de 209 congêneres teoricamente possíveis de serem sintetizados através da substituição de hidrogênio por cloro na molécula do bifenil (Tabela 3).

Tabela 3 – Características químicas e nomenclatura das bifenilas policloradas (PCBs)

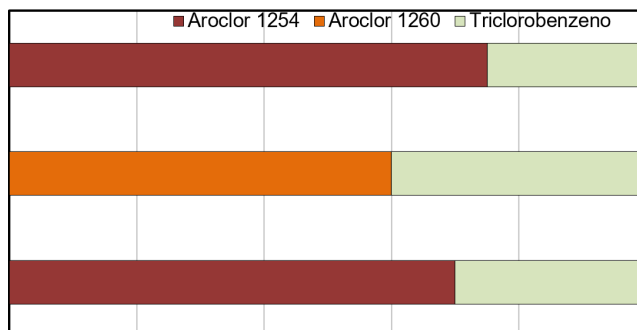
Fórmula Química	Número de Isômeros	PM DA	Grupo Homólogo	Nomenclatura IUPAC	Cloro (% m/m)
$C_{12}H_9Cl_1$	3	188,7	Monoclorobifenilas	PCB-1 a PCB-3	18,8
$C_{12}H_8Cl_2$	12	223,1	Diclorobifenilas	PCB-4 a PCB-15	31,8
$C_{12}H_7Cl_3$	24	257,5	Triclorobifenilas	PCB-16 a PCB-39	41,3
$C_{12}H_6Cl_4$	42	292,0	Tetraclorobifenilas	PCB-40 a PCB-81	48,6
$C_{12}H_5Cl_5$	46	326,4	Pentaclorobifenilas	PCB-82 a PCB-127	54,3
$C_{12}H_4Cl_6$	42	360,9	Hexaclorobifenilas	PCB-128 a PCB-169	58,9
$C_{12}H_3Cl_7$	24	395,3	Heptaclorobifenilas	PCB-170 a PCB-193	62,8
$C_{12}H_2Cl_8$	12	429,7	Octaclorobifenilas	PCB-194 a PCB-205	66,0
$C_{12}H_1Cl_9$	3	464,2	Nonaclorobifenilas	PCB-206 a PCB-208	68,7
$C_{12}Cl_{10}$	1	498,6	Decaclorobifenila	PCB-209	71,1

Fonte: os autores.

Legenda: PM = peso molecular.

Sua fórmula química empírica é $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, sendo que as substituições de hidrogênio por cloro em cada molécula variam de 1 a 10. As diversas formulações técnicas continham entre 18% e 79% de cloro (m/m), podendo totalizar mais de 100 compostos. Tais formulações foram produzidas em vários países do mundo com diferentes denominações, como: Aroclor (Estados Unidos), Clophen (Alemanha), Kanechlor e Santotherm (Japão), Phenoclor e Pyralene (França), Fenclor e Apirolio (Itália) e Soval (antiga União Soviética) (KENNISH, 1997). O Brasil não produziu PCBs, mas importou grandes quantidades dos Estados Unidos e Alemanha. Inicialmente, o país importou as misturas Aroclor 1254 e Aroclor 1260 dos Estados Unidos. Após o banimento dos PCBs na América do Norte, o Brasil passou a importar Clophen da Alemanha na década de 1970. A formulação comercializada no Brasil recebeu o nome de Ascarel. As misturas continham 60-75% de PCBs e 25-40% de triclorobenzeno (Figura 4) (ANTONELLO *et al.*, 2007).

Figura 4 – Composição química das misturas de Ascarel formuladas no Brasil



Fonte: Antonello *et al.* (2007).

Entre as principais características dos PCBs pode-se destacar sua grande estabilidade química, alta constante dielétrica e resistência a temperaturas elevadas. Devido a essas propriedades, eles foram usados principalmente como fluido dielétrico em transformadores e capacitores. Assim, as empresas de transmissão e distribuição de energia elétrica

foram as maiores consumidoras de PCBs em todo o mundo. Além do setor elétrico, equipamentos contendo PCBs também foram empregados em outros setores industriais do país, incluindo metalurgia, construção civil e química (BRASIL, 2015d). Outros usos terciários de aplicação industrial incluíram: plastificante em tintas e vernizes; retardante de chama em borrachas e resinas de poliéster; aditivo de óleo lubrificante em máquinas agrícolas; e agente sinérgico em pesticidas organoclorados (LARA, 1976; MONTONE, 1995). Apesar da proibição de PCBs no Brasil no início da década de 1980, os transformadores em operação tiveram permissão para continuar em uso até o fim de suas vidas úteis (PENTEADO; VAZ, 2001). Em média, a vida útil dos transformadores de companhias de distribuição de energia está em torno de 20 anos, podendo chegar a 40 anos em casos raros (MAK *et al.*, 2007; MONIZ, 2007; RAVAGLIO *et al.*, 2004). Isso sugere que quase todos os transformadores do setor elétrico já estão fora de uso. Por outro lado, um levantamento recente apontou que 74% dos equipamentos usados no setor industrial ainda estão em uso no Brasil (BRASIL, 2015d).

PCNs

Os naftalenos policlorados (PCNs) foram dos primeiros POPs produzidos em escala industrial no início do século XX. Em teoria, há 75 congêneres que podem ser sintetizados a partir de substituição de hidrogênio por cloro na estrutura do naftaleno, que é um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA). A fórmula química genérica do PCN é $C_{10}H_{8-n}Cl_n$, em que o número de átomos de cloro pode variar de 1 a 8. Sua nomenclatura é semelhante aos PCBs, variando de PCN-1 (1-monocloronaftaleno) até PCN-75 (1,2,3,4,5,6,7,8-octacloronaftaleno). Os PCNs foram empregados em diversas aplicações devido a propriedades como alta estabilidade, bom isolamento elétrico, capacidade de repelir água e resistência a fungos (JAKOBSSON; ASPLUND, 2000). Entretanto, a indústria elétrica foi seu principal mercado consumidor a partir do uso de PCNs em revestimentos isolantes de fios elétricos. Apesar de terem sido adicionados ao Anexo A da Convenção de Estocolmo somente em 2015, sua produção mundial foi praticamente encerrada no final do século XX (JAKOBSSON; ASPLUND, 2000).

SCCPs

As parafinas cloradas são sintetizadas na indústria a partir da cloração de n-alcenos. A fórmula genérica desses compostos é $C_nH_{2n+2-m}Cl_m$. O percentual de cloro (em massa) nas misturas produzidas geralmente varia de 30 a 70% (ELJARRAT; BARCELÓ, 2006). Essas misturas são muito complexas, podendo conter milhares de n-alcenos policlorados. De acordo com o tamanho da cadeia carbônica, as parafinas cloradas podem ser divididas em: cadeia curta (C_{10} - C_{13}), cadeia média (C_{14} - C_{17}) e cadeia longa ($C_{\geq 18}$) (IINO *et al.*, 2005). Em 2017, somente as parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs) com percentual de cloro superior a 48% (m/m) foram incluídas no Anexo A da Convenção de Estocolmo. Essa especificação foi feita porque a toxicidade das parafinas cloradas diminui bastante com o aumento do tamanho da cadeia de carbonos (FIEDLER, 2010). As SCCPs foram usadas em diversas aplicações na indústria, tais como: aditivo de extrema pressão em metalurgia, agente plastificante em polímeros, aditivo em tintas e retardante de chama em polímeros (FIEDLER, 2010). O Brasil produziu SCCPs, porém não há estudos sobre a contaminação ambiental desses compostos no país.

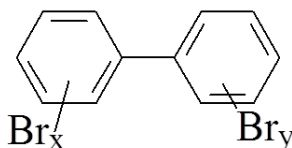
Retardantes de chama bromados

PBBs

Os PBBs são compostos com uma estrutura química similar aos PCBs que podem ter de um a dez átomos de hidrogênio substituídos por bromo (Figura 5). No entanto, diferente dos PCBs, tiveram produção comercial restrita a apenas 42 congêneres (SUNDSTROM *et al.*, 1976) que foram comercializados na forma de três misturas comerciais: a) o hexabromobifenil (HxBB) (4,0% pentabromobifenis, 62,6% hexabromobifenis e 33,4% heptabromobifenis) representou até 87% da produção total de PBBs, seu produto mais conhecido e comercializado foi o FireMaster BP 6; b) o octabromobifenil (OBB) (1,8 % heptabromobifenis, 45,2% octabromobifenis e 5,7% decabromobifenil); e c) o decabromobifenil (DBB) (96,8% decabromobifenil, 2,9% nonabromobifenil

e 0,3 % octabromobifenil) (HARDY, 2002). Essas misturas receberam nomes distintos em função das empresas que as produziram; por exemplo.

Figura 5 – Estrutura química genérica da Bifenila Polibromada (PBB), onde $x+y = 110$



Fonte: os autores.

Quanto as suas propriedades físico-químicas, a solubilidade em água e a pressão de vapor tem uma relação inversa com o número de bromos na molécula, enquanto o \log_{Kow} tem uma relação direta (Tabela 4). Os PBBs não foram tão usados como o PBDEs, mas receberam atenção em decorrência da adição acidental de FireMaster BP-6 (HxBB) à ração animal que ocorreu na década de 70 no EUA. Em função disso a população foi contaminada devido à ingestão de leite e de outros alimentos (DI CARLO; SEIFTER; DECARLO, 1978; HARDY, 2002).

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos congêneres mais relevantes de PBB

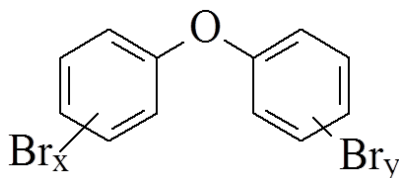
Propriedades	PBBs		
	HexaBB	OctaBB	DecaBB
Fórmula molecular	$C_{12}H_4Br_6$	$C_{12}H_2Br_8$	$C_{12}Br_{10}$
Pressão de vapor	$5,2 \times 10^{-8}$ mm Hg a 25 °C	$7,1 \times 10^{-11}$ mm Hg a 28°C	-
Solubilidade em água	11 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 25 °C	20-30 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 25 °C	Insolúvel
Log K_{ow}	6,39	5,53	8,58
Constante de Henry	$1,2 \times 10^{-5}$ atm·m ³ mole ⁻¹	$7,5 \times 10^{-8}$ atm·m ³ mole ⁻¹	-

Fonte: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004).

PBDEs

Os PBDEs são produzidos através da bromação do éter difenílico, na presença de um catalisador em solvente (ALAE *et al.*, 2003). Em função do número de substituições e suas combinações, 209 congêneres de PBDEs são possíveis de serem manufacturados, possuindo características distintas em função do número de Br na molécula (Figura 6).

Figura 6 – Estrutura química genérica do Éter Difenílico Polibromado (PBDE), ONDE $x+y = 1-10$



Fonte: os autores.

Os PBDEs foram produzidos na forma de três misturas comerciais: a) penta-BDEs (24-37% de tetra-BDEs, 50-60% de penta-BDE e 4-8% de hexa-BDEs), amplamente usada na manufatura de espumas flexíveis de poliuretano usados em estofados e têxteis (DE WITT, 2002; GUERRA *et al.*, 2011); b) octa-BDE (10-12% de hexa-BDEs, 44% de hepta-BDEs, 31-35% de octa-BDEs, 10-11% de nona-BDEs e <1% de deca-BDE), usada na produção de polímeros à base de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), usado em aparelhos eletrônicos (GUERRA *et al.*, 2011); e c) deca-BDE, (>97% de PBDE 209 e o restante por nona-BDEs e resíduos de octa-BDEs), usada em têxteis e em plásticos de alta densidade (GUERRA *et al.*, 2011; RAHMAN *et al.*, 2001).

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos congêneres mais relevantes de PBDEs

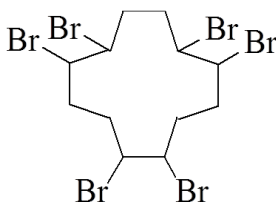
Propriedades	PBDEs		
	PentaBDE	OctaBDE	DecaBDE
Fórmula molecular	$C_{12}H_5Br_5O$	$C_{12}H_2Br_8O$	$C_{12}Br_{10}O$
Pressão de vapor	$2,2 \times 10^{-7}$ a $5,5 \times 10^{-7}$ mm Hg a 25 °C	$9,0 \times 10^{-10}$ a $1,7 \times 10^{-9}$ mm Hg a 25 °C	$3,2 \times 10^{-8}$ mm Hg a 25 °C
Solubilidade em água	$13,3 \mu\text{g L}^{-1}$ a 25 °C	$<1 \mu\text{g L}^{-1}$ a 25 °C	$<1 \mu\text{g L}^{-1}$ a 25 °C
Log K_{ow}	6,64 a 6,97	6,29	6,26
Constante de Henry	$1,2 \times 10^{-5}$ atm·m ³ mole ⁻¹	$7,5 \times 10^{-8}$ atm·m ³ mole ⁻¹	$1,62 \times 10^{-6}$ atm·m ³ mole ⁻¹

Fonte: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004).

HBCD

A partir do processo de bromação dos isômeros de 1,5,9 ciclododecatrieno (CDTs) misturas de HBCDs com diferentes composições são produzidas (Figura 7). No total é possível gerar 16 estereoisômeros de HBCDs, incluindo seis diastoisômeros com seus pares de enantiômeros e quatro meso formas. Entre esses os mais comuns são os diastereoisômeros α -, β -, γ -HBCD nas formas de enantiômero (+) e enantiômero (-) (KOCH *et al.*, 2015) que, em função da sua estrutura, possuem características físico-químicas distintas (Tabela 6). Usada também na forma de mistura técnica, sua composição principal tem as seguintes proporções: 1- 12% para o α -HBCD, 10 – 13% para o β -HBCD e 75 – 89% para o γ -HBCD (HEEB *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2012).

Figura 7 – Estrutura química do hexabromociclododecano (HBCD)



Fonte: os autores.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas dos congêneres do HBCD

Propriedades	HBCD			
	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	HBCD
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆	C ₁₂ H ₁₈ Br ₆
Pressão de vapor	-	-	-	6,310 ⁻⁵ Pa a 21 °C
Solubilidade em água	48,8±1,9 µg L ⁻¹	14,7±0,5 µg L ⁻¹	2,1±0,2 µg L ⁻¹	65,6 µg L ⁻¹
Log KOW	5,07± 0,09	5,12 ± 0,09	5,47 ± 0,10	5,62
Constante de Henry	-	-	-	0,75 Pa

Fonte: United Nations Environment Programme (2015, p. 120).

O HBCD foi amplamente aplicado em polímeros e têxteis usadas pela indústria em estofados, interiores de veículos, blocos de construção civil, telhados, embalagens e equipamentos eletrônicos. Assim como os PBBs e os PBDEs, o HBCD é um retardante de chama do tipo aditivo, ou seja, não é quimicamente ligado aos polímeros, sendo apenas adicionado a eles. Isso aumenta a possibilidade de ser liberado no ambiente a partir dos produtos que o usam (DE WITT, 2002).

Compostos perfluorados

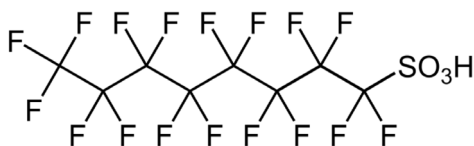
PFOS

O PFOS (Figura 8) é um composto altamente estável no ambiente, resistente a hidrólise, fotólise e biodegradação (3M, 2003). Possui elevada solubilidade em água, chegando a 680mgL⁻¹ a 25°C (3M, 2003) na água doce e 25mgL⁻¹ na água salgada (ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT, 2002). O coeficiente de partição sedimento-água, normalizado pelo carbono orgânico, exibe valores que variam de 2,57 a 3,7 (AHRENS *et al.*, 2011; HIGGINS; LUTHY, 2006). A constante de dissociação ácida (pK_a) do

PFOS é 0,14, sugerindo que, quando em solução, estes compostos estão majoritariamente na forma ionizada. Sua pressão de vapor é 2,48 x 10mmHg (20°C), considerada negligenciável; da mesma forma, o coeficiente de partição ar-água (K_{AW}) é $< 2 \times 10^{-6}$, indicando que o PFOS não é volátil. Quanto ao $\log K_{ow}$, calculado separadamente a partir da solubilidade do PFOS no octanol e na água, é - 1,08 (3M, 2003).

O PFOS é utilizado principalmente como surfactante, espuma de combate a incêndio, limpeza e revestimento de metais (galvanoplastia), indústria têxtil, repelentes de manchas em tecidos e carpetes, fluidos hidráulicos, semi-condutores, formicidas e cupinicidas (3M, 2000; PREVEDOUROS *et al.*, 2006). Ele pode ser emitido para o meio ambiente de forma direta, quando produzido intencionalmente e utilizado em produtos fluoro-químicos; ou indiretamente, quando disponibilizado a partir de impurezas resultantes do processo de produção de outros compostos ou polímeros fluorados, ou ainda, provenientes da degradação de precursores (ARMITAGE *et al.*, 2009; PREVEDOUROS *et al.*, 2006).

Figura 8 – Estrutura química do PFOS



Fonte: os autores.

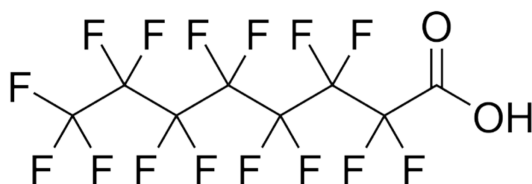
PFOA

PFOA (Figura 9) é um composto com elevada solubilidade, principalmente quando comparado a outros POPs, chegando a 9,5 g L⁻¹ (25 °C) (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2009). Seu $\log K_{oc}$ foi calculado entre 2,4 e 2,06 (AHRENS *et al.*, 2011; HIGGINS; LUTHY, 2006). O pK é estimado em 3,8 (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2009; BURNS *et al.*, 2008), da mesma forma que o PFOS, indica que em solução a maior parte das moléculas estará na sua forma iônica. Além disso, o PFOA

apresenta característica semi-volátil, com pressão de vapor 0,017 mmHg (20°C) (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2009), podendo ser detectado na atmosfera (BARTON; KAISER; RUSSELL, 2007). O $\log K_{ow}$ é 5,3 enquanto o $\log Kaw$ é -1,93, ambos calculados através de modelos (WANG *et al.*, 2011).

Os principais usos do PFOA são relacionados à produção de fluoro-elastômeros e fluoropolímeros, entre eles o PTFE (sendo o Teflon[®] o mais conhecido deles). Além disso, também são usados como surfactantes, nas espumas de combate a incêndio, repelentes de água e manchas, ceras de piso, tratamento de madeira etc.

Figura 9 – Estrutura química do PFOA



Fonte: os autores.

POPs produzidos não intencionalmente

Alguns POPs listados na Convenção de Estocolmo são produzidos de maneira não intencional durante atividades antrópicas. De uma maneira geral, esses compostos podem ser formados em reações químicas térmicas entre compostos orgânicos e moléculas cloradas. Assim, eles acabam se tornando um passivo econômico, social e ambiental para o homem. No Brasil, os POPs produzidos não intencionalmente são hexaclorobutadieno (HCBD), pentaclorobenzeno (PeCB), hexaclorobenzeno (HCB), dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs).

HCBD, PeCB e HCB

O HCBD foi intencionalmente produzido na América do Norte e Europa até a década de 1970 para ser usado como solvente de outros

compostos clorados (BALMER *et al.*, 2019). Em menor escala, ele também foi empregado como pesticida na Argentina e em alguns países da Europa (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2012). Sua produção não intencional está vinculada à síntese de diversos solventes clorados, como tetracloreto de carbono, tetracloroeteno e tricloroetileno (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2012).

Assim como o HCB, o PeCB foi produzido em países da Europa e América do Norte no século XX. As principais aplicações industriais foram: componente redutor de viscosidade em misturas de PCBs e reagente intermediário na produção do pesticida quintozeno (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2008). Assim, é possível que as misturas de PCB utilizadas no Brasil contenham resíduos de PeCB. Em relação à fabricação de quintozeno no país, no passado seu processo de produção empregava PeCB (BRASIL, 2015d). Apesar disso, as principais fontes de emissão de PeCB no ambiente são não intencionais, a partir de processos de incineração (ex.: biomassa, resíduos sólidos) e degradação do pesticida quintozeno após sua aplicação (BAILEY; VAN WIJK; THOMAS, 2009).

O HCB não foi registrado para uso como pesticida no Brasil, apesar de ter sido empregado em vários países no tratamento de sementes e proteção de madeiras (BRASIL, 2006). No país, ele foi importado para uso como intermediário em processos industriais (BRASIL, 2015d). Além disso, o HCB também foi gerado como subproduto de processos industriais, principalmente na fabricação de solventes clorados (ex.: tetracloreto de carbono, tetracloroetileno) e pesticidas organoclorados (ex.: pentaclorofenol).

PCDDs e PCDFs

PCDDs e PCDFs são mais conhecidos como dioxinas e furanos, respectivamente. PCDDs formam um grupo de 75 congêneres teoricamente possíveis de serem sintetizados a partir de substituições de hidrogênio por cloro na molécula genérica $C_{12}H_{8-n}Cl_nO_2$. No caso dos PCDFs, o grupo apresenta 135 congêneres teoricamente possíveis a partir da

cloração da molécula genérica $C_{12}H_{8-n}Cl_nO$. Não há nenhum tipo de aplicação industrial para PCDDs e PCDFs, por isso esses compostos nunca foram sintetizados intencionalmente. A produção antrópica está associada à geração de PCDDs e PCDFs na forma de subproduto vinculado a inúmeros processos químicos na indústria e processos de combustão incompleta de compostos orgânicos (na presença de cloro) em temperaturas entre 200 e 650 °C (BRASIL, 2013). No Brasil, as principais fontes de emissão são: (1) sinterização do minério de ferro; (2) queima de biomassa a céu aberto; (3) indústria de couro; (4) usinas de ferro e aço; (5) incêndios e queima de resíduos; e (6) produção de alumínio (BRASIL, 2015d). Mais da metade das emissões lançam esses compostos diretamente na atmosfera (BRASIL, 2013).

Entre os 210 congêneres de PCDDs e PCDFs, somente 17 compostos são relevantes em termos de contaminação ambiental. Esses compostos são os congêneres mais tóxicos e tendem a ser mais bioacumulados em tecidos biológicos (PEREIRA, 2004). Todos eles apresentam ao menos quatro átomos de cloro substituídos nas posições 2, 3, 7 e 8 das estruturas moleculares. O composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) é um dos compostos mais tóxicos já sintetizados pelo homem, sendo considerado carcinogênico para mamíferos.

Efeitos nocivos

Os POPs podem desencadear efeitos nocivos (agudos ou crônicos) em inúmeros grupos de organismos, tais como: fitoplâncton, zooplâncton, invertebrados, anfíbios, répteis, peixes, aves e mamíferos (incluindo o homem). Esses compostos acumulam-se em tecidos biológicos e são biomagnificados ao longo da cadeia trófica. Isso significa que a concentração dos contaminantes aumenta em níveis tróficos mais elevados. Assim, os predadores de topo de cadeia tendem a ser os organismos mais prejudicados pela contaminação por POPs.

Em termos de toxicidade aguda, concentrações de POPs na ordem de partes por bilhão (ppb) na água já podem ser fatais para alguns microorganismos aquáticos. Por exemplo, testes de toxicidade em laboratório realizados com o cladóceros *Daphnia magna* resultaram em

CL_{50} -14d de $0,67\mu\text{gL}^{-1}$ para p,p'-DDT e $24\mu\text{gL}^{-1}$ para a mistura de PCBs Aroclor 1254 (MAKI; JOHNSON, 1975). Na prática, a CL_{50} -14d é a concentração do contaminante que matou 50% dos organismos expostos em um teste de laboratório com 14 dias de duração. *Daphnia* é um microcrustáceo de água doce que tem sido mundialmente empregado como organismo de referência em testes de ecotoxicologia aquática. Nakari e Huhtala (2008) compararam a toxicidade aguda de três POPs para *D. magna*: uma bifênica hexaclorada (PCB-153), uma bifênica hexabromada (PBB-153) e um éter difenílico hexabromado (BDE-153). Os organismos expostos começaram a morrer após o segundo dia de teste em concentrações a partir de $50\mu\text{gL}^{-1}$. Os resultados revelaram a seguinte ordem de toxicidade: PCB-153 > PBB-153 > BDE-153.

No caso de mamíferos, doses na ordem de microgramas de contaminante por grama de peso corpóreo ($\mu\text{g g}^{-1}$) podem ser fatais. Essas dosagens estão na faixa de partes por milhão (ppm). Gaines (1969) investigou a toxicidade aguda de diversos pesticidas organoclorados administrados oralmente para ratos de laboratório. Endrin foi o pesticida mais tóxico nos ensaios, apresentando DL_{50} -72h de $7,5\mu\text{g g}^{-1}$ para fêmeas e $18\mu\text{g g}^{-1}$ para machos. Neste caso, a DL_{50} -72h é a dose do contaminante responsável pela morte de 50% das cobaias expostas em um teste com 72 horas de duração. A maioria dos pesticidas organoclorados apresentaram DL_{50} -72h inferiores a $200\mu\text{g g}^{-1}$ (GAINES, 1969).

Casos de toxicidade aguda provocada por POPs são raros. A maior parte dos problemas de saúde desencadeados por esses contaminantes está vinculada à exposição crônica em pequenas quantidades. Os efeitos podem ocorrer desde o nível celular até o nível ecossistêmico. Geralmente, eles são detectados somente muito tempo após o período inicial de exposição, dificultando o estabelecimento de uma relação causa-efeito. Problemas de saúde observados em populações selvagens incluem supressão imunológica, interferência na síntese de hormônios do sistema endócrino, diminuição de fertilidade, anomalias físicas e desenvolvimento de câncer (ALDEOLA, 2004; ALHARBI *et al.*, 2018; CARPENTER, 2011). O acúmulo de POPs em compartimentos abióticos e sua consequente transferência para a cadeia alimentar pode causar desequilíbrio ambiental e perda de diversidade em ecossistemas aquáticos.

Por exemplo, o DDT é um interferente endócrino que afeta a síntese de cálcio em aves aquáticas, levando à postura de ovos com cascas finas e diminuindo o sucesso reprodutivo da espécie afetada (CARPENTER, 2011). Assim, a redução de uma ou mais populações de aves pode desencadear um efeito “top-down” na diversidade do ecossistema local. Esse tipo de problema em ecossistemas aquáticos já foi documentado na América do Norte (ex.: Oceano Ártico, Grandes Lagos) e na Europa (ex.: Mar do Norte, Mar Báltico) nas décadas de 1980 e 1990 (ALHARBI *et al.*, 2018).

Os POPs também atuam como interferentes endócrinos em mamíferos, incluindo o homem. Eles podem desencadear uma série de problemas de saúde em seres humanos, tais como: deficiência cognitiva, puberdade precoce, redução de fertilidade, teratogenia, obesidade, diabetes, aterosclerose, hipertensão, desordens hepáticas, Parkinson, Alzheimer e câncer (ALDEOLA, 2004; ALHARBI *et al.*, 2018; CARPENTER, 2011; MAO; LIU, 2008; SINGH *et al.*, 2013). Aproximadamente 6% e 4% dos agentes classificados pela OMS nos grupos 1 (carcinógeno humano) e 2A (provável carcinógeno humano), respectivamente, são POPs listados na Convenção de Estocolmo (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2019). Os POPs reconhecidos como carcinógenos humanos são: 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD); 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano (2,3,4,7,8-PeCDF); bifenilas policloradas (particularmente os PCBs 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 e 189); γ -HCH (lindano); e pentaclorofenol (PCP). Os POPs listados como prováveis carcinógenos humanos pela OMS são: bifenilas polibromadas (PBBs); 4,4'-diclorodifeniltricloroetano (*p,p'*-DDT); e dieldrin.

O composto 2,3,7,8-TCDD é uma referência em termos de toxicidade. Ele consegue se ligar a receptores aril hidrocarboneto (Ah) que ficam na matriz citoplasmática da célula. Esses receptores são proteínas que funcionam como fatores de transcrição genética. Uma vez ativados, eles migram para o núcleo da célula e passam a regular a expressão de genes. Quando a 2,3,7,8-TCDD liga-se ao receptor Ah, esse complexo altera a transcrição de diversos genes e

pode desencadear mudanças em processos e funções celulares. Outros POPs que apresentam conformação tridimensional semelhante à 2,3,7,8-TCDD também conseguem ativar receptores Ah e alteram as funções regulares da célula. Por isso, a OMS desenvolveu fatores de equivalência tóxica (TEFs) entre os congêneres mais tóxicos de PCDDs, PCDFs e PCBs (Tabela 7).

Tabela 7 – Valores do fator de equivalência tóxica (TEF) entre dioxinas (PCDDs), furanos (PCDFs) e bifenilas policloradas (PCBs)

Grupo	Composto	Abreviatura	TEF
PCDDs	2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	2,3,7,8-TCDD	1
	1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
	1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
	1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
	1,2,3,4,6,7,8,9-octaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	OCDD	0,0003
PCDFs	2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	2,3,7,8-TCDF	0,1
	1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
	2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano	2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
	1,2,3,4,7,8-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
	1,2,3,6,7,8-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
	1,2,3,7,8,9-hexaclorodibenzofurano	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
	2,3,4,6,7,8-hexaclorodibenzofurano	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-heptaclorodibenzofurano	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
	1,2,3,4,6,7,8,9-octaclorodibenzofurano	OCDF	0,0003

PCBs	3,3',4,4'-tetraclorobifenila	PCB-77	0,0001
	3,4,4',5-tetraclorobifenila	PCB-81	0,0003
	2,3,3',4,4'-pentaclorobifenila	PCB-105	0,00003
	2,3,4,4',5-pentaclorobifenila	PCB-114	0,00003
	2,3',4,4',5-pentaclorobifenila	PCB-118	0,00003
	2',3,4,4',5-pentaclorobifenila	PCB-123	0,00003
	3,3',4,4',5-pentaclorobifenila	PCB-126	0,1
	2,3,3',4,4',5-hexaclorobifenila	PCB-156	0,00003
	2,3,3',4,4',5'-hexaclorobifenila	PCB-157	0,00003
	2,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenila	PCB-167	0,00003
	3,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenila	PCB-169	0,03
	2,3,3',4,4',5,5'-heptaclorobifenila	PCB-189	0,00003

Fonte: Van den Berg *et al.* (2006).

A partir dos TEFs, pode-se calcular a concentração de POPs em termos de toxicidade equivalente (TEQ) à 2,3,7,8-TCDD conforme a equação abaixo:

$$TEQ = \sum_{i=1}^n C_i \times TEF_i$$

onde C_i é a concentração do POP no tecido biológico e TEF_i é o fator de equivalência tóxica desse POP. Esse conceito foi desenvolvido para estimar o risco de exposição humana a partir da ingestão de alimentos contaminados (ex.: pescado) por POPs (VAN DEN BERG *et al.*, 2006). Legislações de saúde de vários países (incluindo o Brasil) usam o conceito de TEQ para estabelecer limites de contaminação de alimentos por POPs. Apesar do conceito estar atualmente focado em PCDDs, PCDFs e PCBs, outros POPs como PCNs e PBBs têm sido investigados para possível desenvolvimento de TEFs (VAN DEN BERG *et al.*, 2006).

Passivo ambiental e acidentes

Grande parte dos POPs listados no inventário brasileiro (Tabela 2) foi parar na natureza, tornando-se um passivo ambiental. Os POPs empregados como pesticida na agricultura e em campanhas de saúde pública do país são inevitavelmente lançados no meio ambiente através dessas práticas. Boa parte dos POPs produzidos não intencionalmente também acaba sendo emitida para a atmosfera, solo e corpos hídricos (BRASIL, 2013). Já os POPs de uso industrial podem ter menores chances de lançamento no ambiente desde que sejam adequadamente gerenciados. No Brasil, o gerenciamento de resíduos industriais tem sido historicamente deficiente. No passado, muitas empresas não tinham interesse em dar uma destinação adequada aos seus resíduos. Além disso, poucos estados contam com uma agência ambiental bem estruturada e proativa na fiscalização de resíduos químicos.

Um levantamento realizado pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA) entre 2012 e 2013 compilou informações preliminares sobre o estoque obsoleto de agrotóxicos contendo POPs no país (incluindo DDT, clordano, lindano, endosulfan, clordecona, mirex, entre outros). Esse inventário contabilizou aproximadamente 2500t de resíduos, sendo que quase 25% desse estoque ainda aguardava uma destinação final adequada (BRASIL, 2015c). Porém, o estoque real de resíduos de POPs utilizados como agrotóxicos que ainda aguardam destinação final pode ser muito maior, visto que apenas 5 estados forneceram dados para o levantamento. Em relação aos POPs de uso industrial, um levantamento realizado em 2012 identificou que havia quase 5000t de óleo contaminado com PCBs em empresas dos setores elétrico e industrial no país (BRASIL, 2015b). Novamente, o valor pode estar subestimado, pois nem todos os agentes de transmissão e distribuição de energia elétrica forneceram seus dados. Além disso, grande parte (cerca de 70%) dos equipamentos contendo PCB no Brasil ainda está em uso. Devido à grande concentração de POPs em um espaço confinado e relativamente pequeno, esses estoques representam potenciais fontes de POPs para o meio ambiente caso não sejam corretamente gerenciados.

No Brasil já foram identificadas 117 áreas onde houve contaminação do solo, corpos hídricos, atmosfera e/ou biota devido ao mau gerenciamento de POPs (BRASIL, 2015a). A Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), por exemplo, é responsável por 10 áreas contaminadas por DDT e HCH que eram utilizados em campanhas de saúde pública no Brasil (BRASIL, 2015a). As regiões metropolitanas de São Paulo e da Baixada Santista concentram o maior número de áreas contaminadas por POPs, sendo que somente na cidade de São Paulo existem 31 locais mapeados. Mais da metade das áreas contaminadas no país está vinculada a atividades industriais, principalmente armazenagem de substâncias químicas e descarte irregular de resíduos (BRASIL, 2015a). Por enquanto, somente 9% das áreas identificadas passaram por um processo de descontaminação seguindo as diretrizes estabelecidas na legislação ambiental brasileira (BRASIL, 2015a; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009).

Alguns casos de acidente ambiental e contaminação de populações humanas por POPs já foram relatados no Brasil (ALMEIDA *et al.*, 2007; PEREIRA, 2004; PENTEADO; VAZ, 2001). Entre eles, três casos são bastante emblemáticos: (1) Rhodia, na Baixada Santista; (2) Solvay Indupa, na Grande São Paulo; e (3) Cidade dos Meninos, no município de Duque de Caxias. No primeiro, a fábrica da Rhodia localizada no pólo industrial de Cubatão produziu PCP e solventes clorados durante quase 20 anos (1974-1993) até ser definitivamente desativada por uma ordem judicial. Nesse período, inúmeros funcionários foram contaminados por POPs nas linhas de produção, passaram a apresentar problemas de saúde e alguns inclusive vieram a óbito supostamente como consequência dessa exposição ocupacional (ASSOCIAÇÃO DE COMBATE AOS POLUENTES, 2012). Além da contaminação de trabalhadores na linha de produção, a Rhodia também descartou resíduos químicos contendo POPs (HCB, PCP, HCBd e PeCB) no terreno da própria fábrica e em locais clandestinos espalhados pela Baixada Santista. Já foram identificadas 11 áreas contaminadas pela Rhodia em um

raio de quase 100km em torno da fábrica, caracterizando-a como a empresa responsável pelo maior número de áreas contaminadas por POPs no Brasil (BRASIL, 2015a; ASSOCIAÇÃO DE COMBATE AOS POLUENTES, 2012). Em apenas uma dessas áreas, estima-se que existam aproximadamente 54 toneladas de material contaminado com resíduos de POPs (NASCIMENTO *et al.*, 2004).

O outro caso emblemático envolveu uma unidade química da Solvay Indupa localizada em Santo André, na Grande São Paulo. Essa fábrica produzia substâncias como cloro, soda cáustica, ácido clorídrico e policloreto de vinila (PVC) (GREENPEACE, 1999). Cal era um resíduo químico gerado na linha de produção, sendo depositada a céu aberto em um terreno da empresa. No final da década de 1990, mais de 1 milhão de toneladas dessa cal havia sido contaminada com PCDDs. Eventualmente, essa cal foi identificada como a fonte da contaminação de laticínios (ex.: leite) vendidos em supermercados da Alemanha (GREENPEACE, 1999; MALISCH, 2000; PEREIRA, 2004). As investigações sobre a origem dessa contaminação revelaram que a cal contaminada era vendida para outra empresa no Brasil e usada no processamento de farelo de polpa cítrica exportada para a Europa. Esse farelo era um dos componentes da ração do gado no Estado de Baden-Württemberg, Alemanha (GREENPEACE, 1999; MALISCH, 2000). Em resumo, as PCDDs foram sequencialmente transferidas da cal para o farelo de polpa cítrica, daí para a ração do gado, depois para as vacas e finalmente para os laticínios derivados do leite dessas vacas. Após a descoberta do caso, a União Europeia banuiu as importações de farelo de polpa cítrica do Brasil – um mercado de milhões de dólares – até que a questão da contaminação fosse resolvida pelo governo brasileiro (MALISCH, 2000; PEREIRA, 2004).

O terceiro caso ocorreu em uma área rural do município de Duque de Caxias, estado do Rio de Janeiro. Entre o final da década de 1940 e até aproximadamente a década de 1960, funcionou no local uma fábrica para produção de γ -HCH (lindano), além de ser usada para armazenamento de outros pesticidas organoclorados como o DDT e o

HCB (BRASIL, 2015d). Embora a fábrica tenha sido fechada em 1962, os resíduos de pesticidas foram deixados ao ar livre sobre o solo na região da fábrica abandonada. Devido a processos como volatilização e lixiviação a partir desses solos contaminados, a contaminação por pesticidas se espalhou por outras matrizes ambientais, como água superficial e subterrânea, além de alimentos como ovos, leite e vegetais produzidos na região (BRASIL, 2003). Milhares de famílias foram afetadas por essa contaminação e seus possíveis efeitos adversos podem ser observados até os dias atuais e incluem alterações na tireoide, alterações neurológicas e hepáticas, além de carcinogenicidade (BRASIL, 2003; FREIRE *et al.*, 2013).

Um dos casos mais recentes de acidente ambiental envolvendo POPs ocorreu em Santa Catarina no final de 2012. Em Florianópolis, havia uma subestação desativada das Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC) que servia como depósito de transformadores antigos. Um suposto furto das tampas desses transformadores foi responsável pelo derrame e lançamento no ambiente de aproximadamente 12000L de óleo contendo PCBs (DIÁRIO CATARINENSE, 2012, 2013c). Esse acidente ambiental levou ao embargo temporário das atividades de pesca e maricultura em Florianópolis, causando prejuízos econômicos na principal região produtora de ostras do país (DIÁRIO CATARINENSE, 2013a, b).

Cinética ambiental

Os POPs podem entrar no meio ambiente a partir de fontes antrópicas pontuais e difusas que estão localizadas em áreas urbanas ou rurais. As plantas industriais de produção ou processamento desses compostos são fontes pontuais, especialmente quando não há um gerenciamento adequado dos resíduos químicos. Locais de armazenamento ou despejo irregular de resíduos domésticos, industriais e hospitalares também podem ser fontes pontuais de POPs para o ambiente no seu entorno. Tais locais podem concentrar grandes quantidades de produtos que contêm POPs e/ou substâncias que podem dar origem a

POPs a partir de queima a céu aberto ou incineração sob condições não controladas. Estações de tratamento de efluentes são consideradas fontes pontuais de POPs, pois concentram efluentes de inúmeras fontes distintas. Os tratamentos primário e secundário de efluentes não são capazes de destruir os POPs, que acabam sendo lançados no efluente líquido da estação ou ficam acumulados no lodo resultante do processo de tratamento. A aplicação de POPs na agricultura e em campanhas de saúde pública constituem importantes fontes difusas para o ambiente, principalmente quando as aplicações são feitas pelo método de pulverização. O uso e desgaste de produtos industrializados contendo POPs também são fontes difusas, além de acidentes (ex.: incêndio) em ambientes internos (doméstico e corporativo) e externos (vias públicas).

No ambiente, os POPs contaminam todos os compartimentos abióticos (ar, água, solo e sedimento) e os organismos vivos. No solo, os POPs tendem a se adsorver à matéria orgânica devido ao seu elevado coeficiente de distribuição entre carbono orgânico e água (K_{oc}). Quanto maior o coeficiente, mais forte é esse particionamento. Assim, POPs com elevado K_{oc} tendem a ficar imobilizados no solo por longos períodos próximo à fonte de contaminação. Os compostos adsorvidos à matéria orgânica do solo entram na cadeia trófica terrestre a partir de organismos detritívoros. Alternativamente, os POPs também podem ser absorvidos pelas raízes das plantas apesar de essa rota de entrada na cadeia trófica ser negligível, particularmente para compostos hidrofóbicos (BARBER *et al.*, 2004; SIMONICH; HITES, 1995).

Com o tempo, os POPs podem percolar o solo em direção ao lençol freático, eventualmente contaminando-o. Entretanto, é mais provável que eles sejam lixiviados juntamente com a matéria orgânica do solo em direção aos corpos aquáticos superficiais, como lagos e rios. Nesses ambientes, a tendência é que os POPs sejam absorvidos por organismos vivos e contaminem a cadeia trófica aquática. Considerando que a maioria dos POPs apresenta baixa solubilidade na água devido ao elevado coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), esses compostos tendem a se acumular no sedimento. Em ambientes

lênticos (lagos), os POPs depositados no sedimento superficial serão eventualmente enterrados. Em ambientes lóticos (rios), a tendência é que eles sejam transportados para jusante juntamente com as partículas de sedimento em suspensão na água visto que a maioria dos POPs é hidrofóbica. A exceção são os compostos organofluorados (ex.: PFOA, PFOS) e alguns organoclorados (ex.: endosulfan), que são mais solúveis em água e podem ser transportados também na forma dissolvida.

No caminho do transporte fluvial em direção ao mar, os POPs passam pelo estuário que é um ambiente de transição na interface continente-oceano. No estuário ocorre o choque das massas de água doce (proveniente do rio) e salgada (proveniente do oceano), alterando as propriedades físico-químicas da água e promovendo processos de floculação de matéria orgânica dissolvida. Além disso, o estuário é um ambiente que facilita a deposição das partículas de sedimento em suspensão na coluna de água. Assim, ele funciona como uma barreira geoquímica que naturalmente retém POPs transportados pelo sistema fluvial. Historicamente, as características morfológicas e geográficas dos estuários têm incentivado o assentamento de populações humanas em seu entorno. No Brasil, diversas cidades de médio e grande porte cresceram nas margens de estuários. A ocupação desordenada do solo e as intensas atividades antrópicas nesses aglomerados urbanos contribuem para a entrada direta de POPs no ambiente estuarino, tornando-o particularmente suscetível ao impacto por POPs. Uma parte dos contaminantes retidos no estuário pode ser enterrada de maneira definitiva no sedimento local. Outra parte é exportada para o oceano, sendo transferida para sua cadeia trófica, depositada no sedimento ou dispersada pelas correntes marinhas.

O transporte de POPs pelas correntes marinhas é significativo apenas para aqueles compostos que são relativamente solúveis na água. O principal meio de dispersão de POPs pelo planeta são as correntes atmosféricas. Na atmosfera, os POPs podem ser encontrados na fase gasosa ou adsorvidos aos aerossóis. Isso vai depender do coeficiente de

partição octanol-ar (K_{oa}) do composto. Quanto maior o K_{oa} , maior a tendência desse composto em se adsorver aos aerossóis atmosféricos. A teoria que explica a dispersão e distribuição de POPs no planeta é conhecida como destilação global (WANIA; MACKAY, 1993). Segundo essa teoria, temperaturas elevadas na superfície da Terra facilitam a volatilização de POPs para a atmosfera. Após a volatilização, esses compostos são transportados por uma determinada distância na atmosfera até condensarem em uma região mais fria, sendo novamente depositados na superfície da Terra. Fenômenos de precipitação atmosférica (ex.: chuva, neve) aceleram a transferência de POPs da atmosfera para a superfície do oceano e continentes. Esse ciclo de volatilização/transporte/deposição repete-se diversas vezes, fazendo com que os POPs sejam transportados em pulsos que são conhecidos como efeito gafanhoto. Nos continentes, a vegetação tem um papel importante nesses pulsos porque a folhagem diminui a tendência dos POPs em permanecer sobre sua superfície, visto que esses compostos tendem a se adsorver mais fortemente à matéria orgânica do solo (COUSINS; GOUIN, 2003). No oceano, a microcamada rica em lipídios na interface oceano-atmosfera exerce um papel semelhante à vegetação continental e também facilita os pulsos de transporte de POPs através do efeito gafanhoto (YOGUI; SERICANO; MONTONE, 2011). Ao longo do tempo, a destilação global tende a transportar POPs de regiões tropicais quentes (baixas latitudes) para regiões polares frias (altas latitudes). Toda essa dinâmica permite que os POPs cheguem a locais muito distantes de suas fontes de emissão, incluindo o oceano profundo e o continente antártico.

Os organismos vivos podem ser contaminados por POPs basicamente através de três vias: absorção, respiração e alimentação. A absorção é a principal via de entrada de POPs em vegetais. Microalgas e macroalgas absorvem esses contaminantes diretamente da água através da parede celular e do talo, respectivamente. Vegetais superiores absorvem POPs principalmente da atmosfera através de suas superfícies folhosas. Os animais também podem acumular POPs através de absorção dérmica embora essa via de exposição não seja muito significativa. A respiração também não é uma via significativa

de entrada de POPs em organismos aquáticos, pois a maioria desses compostos apresenta baixa solubilidade em água. No caso de organismos terrestres, a respiração é uma importante via de entrada de POPs basicamente para seres humanos em situações de exposição ocupacional. Assim, a alimentação é a principal via de entrada de POPs nos animais em geral. Por exemplo, estima-se que a dieta é responsável por mais de 90% da absorção de POPs em populações humanas, com destaque para alimentos de origem animal (DOMINGO; BOCIO, 2007; LIEM; FURST; RAPPE, 2000).

Nos organismos multicelulares, os POPs geralmente tendem a particionar para tecidos ricos em lipídio devido à natureza lipofílica da maior parte desses contaminantes. Assim, o tecido adiposo que serve como reserva energética em animais superiores é especialmente propenso a acumular POPs. Órgãos que têm papel chave no metabolismo também costumam acumular POPs, como o hepatopâncreas de invertebrados e o fígado de vertebrados. Esses órgãos geralmente são responsáveis pela metabolização dos POPs, que tende a ser bastante lenta. A excreção desses contaminantes pelos organismos em geral também é lenta. Esses fatos contribuem para que os POPs sejam transferidos de níveis inferiores para níveis superiores da cadeia trófica. Esse fenômeno é conhecido como biomagnificação e faz com que os predadores de topo de cadeia acumulem mais POPs do que outros consumidores de um determinado sistema ecológico.

Entre os predadores de topo em ambientes aquáticos, é interessante ressaltar que os mamíferos (ex.: golfinhos) tendem a acumular mais POPs que os peixes (ex.: tubarões). Isso ocorre porque os peixes conseguem eliminar parte da sua carga de contaminantes através da respiração branquial. Apesar da maioria dos POPs ser formada por compostos lipofílicos, na lamela branquial eles podem ser lentamente transferidos do sangue para a água por osmose. Esse fenômeno não ocorre na respiração pulmonar, limitando ainda mais a excreção desses contaminantes nos mamíferos aquáticos. Outro fenômeno relevante é que uma parte da carga de POPs tende a ser eliminada do organismo através de órgãos reprodutivos, especialmente em fêmeas. Lipídios constituem uma importante reserva

energética que é remobilizada para a produção de ovos (ex.: invertebrados, aves, répteis) e o desenvolvimento de embriões (ex.: mamíferos). No caso de animais vivíparos, diversos POPs conseguem cruzar a membrana da placenta, sendo transferidos da mãe para a prole durante a gestação. No caso específico de mamíferos, a lactação também é uma significativa fonte de transferência de contaminantes da mãe para o filhote.

O acúmulo de POPs em espécies migratórias transforma-as em vetores para o transporte biológico desses compostos. Aves e mamíferos marinhos que migram longas distâncias são particularmente relevantes para a dispersão de POPs pelo planeta através de animais. Apesar da existência desse fenômeno, em termos quantitativos o transporte biológico de contaminantes é várias ordens de magnitude inferior ao transporte atmosférico.

POPs em ambientes aquáticos

Há diversas fontes antrópicas de POPs para o meio ambiente tanto em áreas rurais quanto em áreas urbanas. No Brasil, o estado de Mato Grosso é um importante produtor agrícola de grãos, com destaque para soja e milho. A agricultura local é altamente mecanizada e aplica grandes volumes de praguicidas nas plantações. Um estudo realizado no sul do Mato Grosso monitorou a contaminação ambiental durante o período de aplicação de agrotóxicos nas lavouras locais. Endosulfan, cujo uso ainda era permitido na época, foi um dos praguicidas mais frequentemente detectados na água de corpos hídricos com concentrações médias entre 3 e 33ngL⁻¹ (LAABS *et al.*, 2002). As concentrações de endosulfan na água da chuva foram uma ordem de magnitude superiores, variando de 38 a 236ngL⁻¹ (LAABS *et al.*, 2002). Resultados semelhantes foram encontrados em outro estudo realizado nas áreas rurais e urbanas dos municípios de Campo Verde e Lucas do Rio Verde – dois importantes pólos agrícolas no Mato Grosso. Neste caso, a contaminação por endosulfan também foi detectada nas águas do lençol freático local com concentrações médias entre 90 e 310 ngL⁻¹ (NOGUEIRA

et al., 2012). De acordo com os autores, os níveis de endosulfan em algumas amostras de água superficial ultrapassaram o limite permitido pela legislação ambiental brasileira (NOGUEIRA *et al.*, 2012). Casara *et al.* (2012) detectaram endosulfan em diversos compartimentos da bacia hidrográfica do Rio São Lourenço (MT), incluindo água de chuva, lençol freático e sedimento. As maiores concentrações médias foram detectadas na água de escoamento do solo (incluindo o material particulado em suspensão), mostrando a importância desse meio de transporte para a contaminação local de ambientes aquáticos (CASARA *et al.*, 2012).

Em São Paulo, o Rio Tietê cruza a capital paulista e recebe aporte de inúmeros lançamentos de efluentes domésticos e industriais, sendo considerado o rio mais poluído do Brasil. Um monitoramento realizado em 2007 e 2008 detectou a presença de diversos POPs na água do Rio Tietê (e seu afluente Rio Pinheiros), incluindo aldrin, dieldrin, endrin, γ -HCH e HCBd (CUNHA *et al.*, 2011). No Rio de Janeiro, os perfluorados PFOA e PFOS foram encontrados em amostras de água da bacia do Rio Paraíba do Sul, que abastece a capital fluminense. Análises realizadas na água da torneira de diversos bairros da cidade do Rio de Janeiro revelaram concentrações médias de 1,1 e 1,7ngL⁻¹ de PFOA e PFOS, respectivamente (QUINETE *et al.*, 2009). Um estudo semelhante foi realizado na região metropolitana de Porto Alegre (RS), revelando concentração média de 16ngL⁻¹ de ambos perfluorados na água das torneiras gaúchas (SCHWANZ *et al.*, 2016). A contaminação da água potável evidencia a ineficiência dos processos de tratamento de água na remoção de POPs. Apesar da contaminação observada, os baixos níveis encontrados de PFOA e PFOS não apresentam risco para a saúde humana conforme diretrizes internacionais (SCHWANZ *et al.*, 2016).

Um estudo realizado em estações de tratamento de efluentes (ETE) da região metropolitana do Rio de Janeiro revelou contaminação de PCBs, PCDDs e PCDFs no lodo produzido como resíduo desse processo. Em Maricá, as concentrações encontradas foram 0,21ng g⁻¹ peso seco (ps) de PCDFs, 1,1ng g⁻¹ ps de PCDDs e 57.600ng g⁻¹ ps de PCBs (PEREIRA; KUCH, 2005). A contaminação do lodo

foi ainda maior na ETE de Niterói, apresentando $0,41\text{ng g}^{-1}$ ps de PCDFs, $3,7\text{ng g}^{-1}$ ps de PCDDs e 145.000ng g^{-1} ps de PCBs (PEREIRA; KUCH, 2005). De acordo com os autores, os elevados níveis de PCB excederam o limite estabelecido na legislação ambiental alemã para disposição final desse tipo de resíduo em solo. O Brasil não tem legislação específica sobre o assunto.

Em Belém (PA), dois depósitos obsoletos da FUNASA foram investigados em relação à contaminação local por DDT. Amostras de solo coletadas até 1m de profundidade revelaram contaminação média de 255.970ng g^{-1} ps de DDTs nesses depósitos (RODRIGUES *et al.*, 2017). Um deles fica localizado próximo à Baía do Guajará. Amostras de sedimento coletadas na baía próximo ao depósito da FUNASA apresentaram alta contaminação média de DDTs (3.320ng g^{-1} ps), sugerindo que esse local é uma fonte pontual de POPs para o ambiente aquático no seu entorno (RODRIGUES *et al.*, 2017). Grandes quantidades de DDT foram empregadas em campanhas de saúde pública para combater principalmente o mosquito transmissor da malária na região amazônica entre as décadas de 1940 e 1990 (TORRES *et al.*, 2002). Em consequência disso, esse POP está disseminado na Bacia Amazônica e já foi detectado em diversos compartimentos ambientais como solo, sedimento, peixes, répteis e mamíferos aquáticos (GUIDA *et al.*, 2018; MENDES *et al.*, 2016; PIGNATI *et al.*, 2018; TORRES *et al.*, 2002, 2009). PCBs, HCB, HCHs, clordano, heptachloro e endosulfan constituem outros exemplos de POPs que já foram detectados em ecossistemas aquáticos da Amazônia (GUIDA *et al.*, 2018; PIGNATI *et al.*, 2018; TORRES *et al.*, 2009).

Em áreas costeiras do Paraná e Santa Catarina, as concentrações de pesticidas organoclorados e PCBs no sedimento são comparáveis àquelas encontradas em áreas prístinas e/ou com baixo nível de pressão antrópica. As maiores concentrações encontradas foram de aproximadamente 6ng g^{-1} ps (COMBI *et al.*, 2013a, b; SOUZA *et al.*, 2018a). Valores similares de PCBs foram detectados em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, SC (RIZZI; TANIGUCHI; MARTINS, 2017). Por outro lado, sedimentos coletados em locais

próximos a grandes centros urbanos, portuários e industriais, como a Baía de Guanabara (RJ) e a Baía de Santos (SP), registraram concentrações máximas de PCBs de até 190 ng g^{-1} ps, representando uma preocupação ambiental e possível risco ecológico para a biota local (SOUZA *et al.*, 2008, 2018b). Na bacia do Rio Jaguaribe (CE), Oliveira *et al.* (2016) coletaram amostras de sedimento desde áreas fluviais (próximas a plantações agrícolas) até o estuário (próximo à desembocadura do rio). Diversos POPs foram encontrados no sedimento do Rio Jaguaribe ao longo de seu curso. Entretanto, maiores concentrações médias foram encontradas nos sedimentos estuarinos quando comparados aos sedimentos fluviais, mostrando que o estuário local funciona como um ambiente de retenção e concentração de POPs (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Em Pernambuco, PCBs e DDTs foram identificados no sedimento de dois estuários (Suape e Bacia do Pina) com diferentes históricos de impacto antrópico. A Bacia do Pina apresentou contaminação significativamente maior que o estuário de Suape, refletindo o histórico de ocupação e uso do solo nessas áreas (YOGUI *et al.*, 2018). Em Suape, o complexo industrial-portuário é mais recente e sua menor contaminação sugere que futuros complexos industriais sejam menos impactados por POPs eliminados pela Convenção de Estocolmo (YOGUI *et al.*, 2018).

No que diz respeito ao uso histórico de PCBs, poucos trabalhos analisaram POPs em testemunhos sedimentares ao longo da costa brasileira. Os dados disponíveis confirmam que as maiores concentrações e uso de PCBs no Brasil ocorreram entre as décadas de 1970 e 1990, mostrando um pequeno atraso em relação aos países desenvolvidos, onde a maior utilização desses compostos aconteceu pelo menos duas décadas antes (COMBI *et al.*, 2013a, b; NEVES *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2018b). Já para os pesticidas organoclorados, as concentrações chegaram a quase 50 ng g^{-1} ps em sedimentos coletados no final da década de 1990 na Baía de Guanabara (RJ) e na Baía de Todos os Santos (BA) (SOUZA *et al.*, 2008; TAVARES; BERETTA; COSTA, 1999). De modo similar um testemunho sedimentar coletado na Baía do Guajará (PA) mostrou a maior concentração de pesticidas organoclorados (72 ng g^{-1} ps) em sedimentos

correspondentes ao final da década de 1980 e início dos anos 2000 (NEVES *et al.*, 2018). Historicamente, a região amazônica apresenta elevada incidência de doenças tropicais como dengue, febre amarela, leishmaniose e malária. Assim, grande parte dessa contaminação foi relacionada ao uso do DDT em campanhas de controle dos vetores dessas doenças. Embora o Ministério da Saúde tenha excluído o DDT da lista de substâncias com autorização para uso em campanhas de saúde pública em 1998, apenas em 2009 foi aprovada a lei que proíbe efetivamente a fabricação, importação, manutenção em estoque, comercialização e uso do DDT em território nacional (BRASIL, 2009a). Na Baía do Guajará (PA) foi verificada também a influência de compostos usados para tratamento de madeira, como HCH e clordano (NEVES *et al.*, 2018).

Em Minas Gerais, um estudo realizado no reservatório de Furnas identificou os contaminantes aldrin, dieldrin, endosulfan e heptacloro epóxido tanto na água como em duas espécies de peixes, sugerindo bioconcentração desses contaminantes. Alterações histológicas observadas nas brânquias e no fígado dos peixes apresentaram correlação direta com os níveis de contaminantes tanto na água quanto nesses tecidos biológicos (PAULINO *et al.*, 2014). As maiores concentrações foram detectadas no fígado, onde danos irreparáveis em nível histológico também foram observados (PAULINO *et al.*, 2014). No Paraná, Vieira *et al.* (2016) executaram experimentos de campo de curta duração (96 h) nos quais expuseram peixes curimatá (*Prochilodus lineatus*) em áreas agrícolas com intensivo uso de praguicidas (Ribeirão dos Apertados e Ribeirão Jacutinga) e uma área controle (Parque Estadual Mata dos Godoy). Análises químicas na água e no sedimento desses corpos hídricos revelaram a presença de diversos POPs. Entre eles, DDTs, HCHs, aldrin e heptacloro foram detectados na água em concentrações acima daquelas permitidas na legislação ambiental brasileira (VIEIRA *et al.*, 2016). Apesar da curta duração dos experimentos foi possível estabelecer relações diretas entre os níveis de contaminação de cada área e alterações em uma série de marcadores bioquímicos dos peixes (VIEIRA *et al.*, 2016).

Na Bahia, um estudo piloto realizado na Baía de Todos os Santos detectou valores de PFOS da ordem de 63 a 1062 pg L⁻¹ na região do Rio Paraguaçu que, em função da presença conjunta de PFOA, teve sua fonte associada à degradação do formicida sufluramida (GILLJAM *et al.*, 2016); o mesmo perfil não foi detectado na região mais industrial da baía. Já no extremo sul, onde o uso de sulfluramida é intenso nas plantações de eucalipto, a urbanização é baixa e a industrialização praticamente inexistente, foi possível associar a ocorrência de PFOS no solo, sedimento, água fluvial e marinha à degradação do formicida. O maior valor de PFOS detectado na região foi em uma amostra de água de poço artesiano ((3310 pg L⁻¹) (NASCIMENTO *et al.* (2018)).

Acerca da costa do Brasil, há diversos estudos que investigaram a contaminação de POPs em crustáceos, moluscos, peixes, répteis, aves e mamíferos marinhos. Em geral, as concentrações encontradas são relativamente baixas, exceto para algumas espécies de peixes e mamíferos. Entretanto, a presença desses contaminantes em organismos herbívoros, como a tartaruga-verde (*Chelonia mydas*), e organismos coletados em áreas remotas, como caranguejos (*Grapsus grapsus*), peixes (*Exocoetus volitans*) e aves (*Sula leucogaster*) do Arquipélago de São Pedro e São Paulo, confirmam o amplo alcance e a presença ubíqua dos POPs no meio ambiente (DIAS *et al.*, 2013). Na Baía de Santos (SP), Magalhães *et al.* (2012) encontraram PCBs, PBDEs, DDTs, HCHs, HCB, clordano e mirex em duas espécies de crustáceos: o caranguejo *Hepatus pudibundus* e o siri *Callinectes danae*. As maiores concentrações médias nesses organismos foram 34 ng g⁻¹ peso úmido (pu) de PCBs e 17 ng g⁻¹ pu de DDTs (MAGALHÃES *et al.*, 2012). Na Baía de Guanabara (RJ), Silva *et al.* (2013) analisaram PCBs e PBDEs em bivalves (*Perna perna*) e peixes (*Micropogonias furnieri* e *Mugil liza*). Nos bivalves, a concentração média foi de 0,8 ng g⁻¹ ps de PBDEs e 96 ng g⁻¹ ps de PCBs (SILVA *et al.*, 2013). Os peixes apresentaram níveis médios mais elevados, com 6 ng g⁻¹ ps de PBDEs e 229 ng g⁻¹ ps de PCBs no tecido muscular (SILVA *et al.*, 2013).

Alguns estudos realizados na costa brasileira analisaram POPs em pescado e bivalves frequentemente utilizados para o consumo

humano. Por exemplo, Cascaes *et al.* (2014) encontraram diversos POPs no fígado do cação-frango (*Rhizoprionodon lalandii*), sendo que as concentrações de PCBs chegaram a 1500 ng g⁻¹ peso lipídico (pl). Na região metropolitana de Recife (PE), Miranda e Yogui (2016) investigaram a ocorrência de POPs na cavala – uma das espécies de peixe mais consumidas na Região Nordeste. De acordo com os autores, os níveis encontrados de PCBs e DDTs no pescado local são seguros para consumo humano. Por outro lado, estudos semelhantes realizados no Rio de Janeiro encontraram elevadas concentrações de alguns POPs em tainha (amostrada na Baía de Ilha Grande) e corvina (amostrada no estuário do Rio Paraíba do Sul e na Baía de Ilha Grande), sugerindo que localmente o consumo dessas espécies poderia oferecer risco à saúde humana em longo prazo (LAVANDIER *et al.*, 2013; QUINETE *et al.*, 2011). Tais estudos mostram que a presença de diversos grupos de contaminantes em organismos marinhos é uma questão muito preocupante em termos de riscos ecotoxicológicos e para a saúde humana. Por outro lado, Santos (2019) encontrou valores relativamente baixos em peixes (0,51- 26,05 ng g⁻¹ pl) e bivalves (0,7 - 4,63 ng g⁻¹ pl) comercializados em Salvador, BA.

No que diz respeito à biota marinha, a maior parte dos trabalhos realizados no Brasil analisou PCBs e praguicidas organoclorados em golfinhos de diferentes espécies. Isso acontece principalmente porque os POPs sofrem biomagnificação através da teia trófica, portanto as maiores concentrações geralmente são encontradas em organismos de topo de cadeia, particularmente mamíferos (BORGÅ; GABRIELSEN; SKAARE, 2001). As concentrações de PCBs, DDTs e PBDEs registradas para toninhas (*Pontoporia blainvillei*) foram relativamente baixas: cerca de 23 000 ng g⁻¹, 3000 ng g⁻¹ e 700 ng g⁻¹ em pl, respectivamente (LEONEL *et al.*, 2010, 2014). Já para o golfinho-pintado-do-Atlântico (*Stenella frontalis*), as maiores concentrações foram detectadas para PCBs (cerca de 20 000 ng g⁻¹ pl), seguidos pelos DDTs (cerca de 5 000 ng g⁻¹ pl) e PBDEs (cerca de 1 500 ng g⁻¹ pl) (LEONEL *et al.*, 2012; MENDEZ-FERNANDEZ *et al.*, 2018). Alguns dos maiores valores

de PCBs e DDTs já reportados para cetáceos da costa brasileira são 257 000 ng g⁻¹ pl e 125 000 ng g⁻¹ pl em gordura subcutânea de uma orca coletada no estado do Rio de Janeiro (LAILSON-BRITO *et al.*, 2012). Altos valores de PCBs e DDTs (aproximadamente 50 000 e 25 000 ng g⁻¹ pl, respectivamente) também foram encontrados em amostras de gordura de golfinho-nariz-de-garrafa (*Tursiops truncatus*) da região sul do país. Esses animais apresentaram níveis mais baixos (menores que 1 000 ng g⁻¹ pl) de PBDEs (RIGHETTI *et al.*, 2019). Embora algumas dessas concentrações sejam menores em comparação a áreas muito contaminadas ao redor do mundo, foi observada uma contaminação bastante generalizada entre os mamíferos marinhos investigados. Além disso, os dados mostram influências de fontes antrópicas de contaminação mesmo em organismos coletados longe de áreas urbanas e/ou industrializadas.

Com relação aos PFOS e PFOA, os estudos em biota são ainda mais escassos. Os estudos realizados em organismos marinhos, golfinhos (*Pontoporia blainvillei*) e lobos marinhos (*Arctocephalus tropicalis*), na região sul do país, mostraram concentrações médias de PFOS 24 ng g⁻¹ e 4,2 ng g⁻¹ respectivamente (LEONEL *et al.*, 2008), enquanto concentrações entre 43 – 2431 ng g⁻¹ foram encontradas em golfinhos tucuxi (*Sotalia guianensis*) na Baía de Guanabara e região costeira do rio de Janeiro (DORNELES *et al.*, 2008). Quinete *et al.* (2009) reportaram valores de PFOS para algumas espécies de peixes (*Lepidopus caudatus*; *Micropogonias furnieri*; *Mugil liza*; *Tilapia rendalli*; *Geophagus brasiliensis*), golfinhos tucuxi (*Sotalia guianensis*) e mexilhões (*Perna perna*), mas todos menores que de regiões industrializadas.

Os estudos descritos acima constituem uma pequena amostra dos trabalhos científicos já realizados sobre POPs em ambientes aquáticos brasileiros. Exemplos foram citados nas cinco regiões do país, ilustrando que os POPs estão disseminados em todos os compartimentos aquáticos terrestres e marinhos, sejam eles próximos ou distantes das fontes de emissão desses contaminantes. Em alguns casos, efeitos negativos foram documentados em organismos aquáticos. Além disso, também há casos de potencial impacto negativo à saúde humana a partir do consumo de pescado contaminado com esses poluentes. Tudo isso

mostra que a questão dos POPs é complexa e, apesar das iniciativas de banimento da Convenção de Estocolmo, a sociedade ainda está longe de resolver esse problema.

Em áreas costeiras do Paraná e Santa Catarina, as concentrações de pesticidas organoclorados e PCBs no sedimento são comparáveis àquelas encontradas em áreas prístinas e/ou com baixo nível de pressão antrópica. As maiores concentrações encontradas foram de aproximadamente $6 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$ (COMBI *et al.*, 2013a, b; SOUZA *et al.*, 2018a). Valores similares de PCBs foram detectados em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, SC (RIZZI; TANIGUCHI; MARTINS, 2017). Por outro lado, sedimentos coletados em locais próximos a grandes centros urbanos, portuários e industriais, como a Baía de Guanabara (RJ) e a Baía de Santos (SP), registraram concentrações máximas de PCBs de até $190 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$, representando uma preocupação ambiental e possível risco ecológico para a biota local (SOUZA *et al.*, 2008, 2018b). Na bacia do Rio Jaguaribe (CE), Oliveira *et al.* (2016) coletaram amostras de sedimento desde áreas fluviais (próximas a plantações agrícolas) até o estuário (próximo à desembocadura do rio). Diversos POPs foram encontrados no sedimento do Rio Jaguaribe ao longo de seu curso. Entretanto, maiores concentrações médias foram encontradas nos sedimentos estuarinos quando comparados aos sedimentos fluviais, mostrando que o estuário local funciona como um ambiente de retenção e concentração de POPs (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Em Pernambuco, PCBs e DDTs foram identificados no sedimento de dois estuários (Suape e Bacia do Pina) com diferentes históricos de impacto antrópico. A Bacia do Pina apresentou contaminação significativamente maior que o estuário de Suape, refletindo o histórico de ocupação e uso do solo nessas áreas (YOGUI *et al.*, 2018). Em Suape, o complexo industrial-portuário é mais recente e sua menor contaminação sugere que futuros complexos industriais sejam menos impactados por POPs eliminados pela Convenção de Estocolmo (YOGUI *et al.*, 2018). A Tabela 8 apresenta uma compilação ilustrativa da contaminação por POPs em sedimentos superficiais da costa brasileira.

Tabela 8 – Concentração média de POPs (ng g⁻¹ peso seco) em sedimentos de alguns ambientes ao longo da costa brasileira

Região	Área de estudo	ΣPCBs	HCB	ΣDDTs	ΣHCHs	ΣCHLs	ΣDRNs	ΣSFNs	Mirex	Referência
Nordeste	Rio Jaguaribe, CE		1,95	7,53	1,58	28,9	nd	67,8	-	Oliveira <i>et al.</i> (2016)
	Bacia do Pina, PE	4,37	<0,16	5,24	<0,58	<1,94	<0,51	<0,32	<0,48	Yogui <i>et al.</i> (2018)
	Estuário de Suape, PE	0,94	<0,16	0,42	<0,58	<1,94	<0,51	<0,32	<0,48	Yogui <i>et al.</i> (2018)
Sudeste	Baía de Guanabara, RJ	80,6	0,24	16,1	1,06	3,61	4,52	1,27	-	Souza <i>et al.</i> (2008)
	Estuário de Santos, SP	36,0	3,15	3,27	0,10	<0,10	<0,10	-	<0,10	Bicego <i>et al.</i> (2006)
Sul	Baía de Guaratuba, PR	0,87	<LQ	0,08	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	Combi <i>et al.</i> (2013b)
	Baía de Florianópolis, SC	<0,51	<0,14	4,27	0,17	<0,03	<0,13	<0,34	<0,16	Souza <i>et al.</i> (2012)

Fonte: modificado de Yogui *et al.* (2018).

Legenda: PCBs = bifenilas policloradas; HCB = hexachlorobenzeno; DDTs = DDT e seus metabólitos; HCHs = isômeros do HCH; CHLs = clordano e compostos relacionados; DRNs = aldrin, dieldrin, endrin e compostos relacionados; SFNs = endosulfan e seus metabólitos; nd = não detectado. ^aΣ DDT = somatório de *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD e *p,p'*-DDE; Σ HCH = somatório de α-HCH, β-HCH and γ-HCH; Σ CHL = heptacloro; Σ SFN = somatório de α-endosulfan e β-endosulfan. ^bΣ PCB = somatório de 51 congêneres; Σ DDT = somatório de *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE e *o,p'*-DDE. ^cΣ PCB = somatório de 7 congêneres; Σ DDT = somatório de *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE e *o,p'*-DDE; Σ HCH = γ-HCH; Σ CHL = somatório de heptacloro e heptacloro epóxido; Σ DRN = somatório de aldrin, dieldrin e endrin; Σ SFN = α-endosulfan. ^dΣ PCB = somatório de 30 congêneres; Σ DDT = somatório de *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE e *o,p'*-DDE; Σ HCH = somatório de γ-HCH e δ-HCH. ^eΣ PCB = somatório de 51 congêneres; Σ DDT = somatório de *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE e *o,p'*-DDE; Σ CHL = somatório de α-clordano, γ-clordano, oxiclordano, heptacloro, heptacloro *trans*-epóxido and heptacloro *cis*-epóxido; limites de quantificação (LQ) não especificados. ^fΣ DDT e Σ HCH não especificados.