



PUC – Rio

Relatório anual de iniciação científica

OCORRÊNCIA DE ÉTERES DIFENÍLICOS POLIBROMADOS EM SEDIMENTOS, PEIXES E MEXILHÕES DA BAÍA DE GUANABARA.

Aluno: Vanessa de Queiroz Costa

Orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira

OCORRÊNCIA DE ÉTERES DIFENÍLICOS POLIBROMADOS EM SEDIMENTOS, PEIXES E MEXILHÕES DA BAÍA DE GUANABARA.

Aluno: Vanessa de Queiroz Costa
Orientador: Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Introdução

Problemas ambientais passaram a ter uma importância fundamental a partir dos anos 60, época em que se tornou notória a consciência de certos grupos para as questões globais do planeta. Esses problemas podem ser percebidos através do crescimento populacional, deterioração da qualidade da água potável, aumento da produção de rejeitos tóxicos e radioativos, perda de biodiversidade, esgotamento de recursos energéticos, mudanças climáticas e aquecimento global, erosão dos solos agrícolas, desastres naturais, etc. [1]

Historicamente, foi considerado implícita ou explicitamente que os produtos químicos emitidos para o meio ambiente seriam assimilados pela natureza: ou o sistema natural os transformaria em substâncias de ocorrência natural, não prejudiciais, ou os produtos químicos seriam diluídos em tal extensão que não poderiam ser atribuídos aos mesmos quaisquer riscos para vida. Essa consideração é bem sucedida com muitos poluentes. Porém, nos anos 60 e 70, ficou claro que muitos produtos químicos sintéticos não são assimilados porque são persistentes, ou seja, não são alterados pela ação da luz, água, ar ou microorganismos durante períodos muito longos de tempo. Exemplos dessas substâncias persistentes incluem os pesticidas, como o DDT, gases de refrigeração chamados CFCs, CO₂, Hg, PCBs etc. [2]

Nas últimas décadas uma enorme quantidade de novos produtos químicos sintéticos têm sido criados para tornar nossas vidas mais confortáveis e saudáveis. A utilização de retardadores de chama, orgânicos ou inorgânicos é um exemplo e tem nos proporcionado alto nível de segurança doméstica e empresarial no que diz respeito ao fator inflamabilidade. Os retardadores de chama bromados – BFRs (Brominated Flame-Retardantes) são os mais baratos [3]. Outras alternativas de substâncias retardadoras de chama são alguns compostos fosforados ou metálicos, porém, estas são mais onerosas e interferem muito nos processos de fabricação[4]e[3].

Éteres difenílicos polibromados são compostos orgânicos sintéticos usados como retardadores de chama em equipamentos eletrônicos, plásticos, têxteis, materiais de construção, veículos, aviões etc. Eles tem a função de reduzir o alastramento de incêndio, interferindo na combustão material.

O mecanismo do retardamento de chama se dá da seguinte forma: ao serem aquecidos, os PBDEs se decompõem antes da matriz polimérica prevenindo a formação de gases inflamáveis. Radicais OH e H, de alta energia, formados durante a combustão são removidos pelo bromo liberado pelo retardamento de chama, impedindo assim o alastramento de incêndio. [5] e [3].

Os retardadores de chama podem estar adicionados ou ligados na matriz polimérica. Quando são adicionados, eles são apenas dissolvidos no

polímero. Quando ligados, são incorporados no material polimérico através de ligações covalentes. [3] e [5]

Eles são muito voláteis e, principalmente os retardadores dissolvidos, tendem a desprender – se da matriz polimérica por ação do tempo, da luz e do calor ou podem ser removidos por produtos de limpeza ou abrasivos. Assim, gradualmente eles são lançados ao meio ambiente.[5]

Os PBDEs são compostos resistentes a ácidos, bases, luz, calor, redução e oxidação. Conseqüentemente, em relação ao meio ambiente podemos afirmar que eles são extremamente persistentes.

Em estudos ambientais, os PBDEs chamam a atenção porque tem sido crescentemente usado nas últimas décadas e sua concentração tem se elevado em níveis significativos no ar, na água, nos sedimentos, nos peixes, mamíferos marinhos e terrestres inclusive nos seres humanos [4],[6],[7],[8],[9],[10] e nas regiões mais remotas. [11] e [10]

PBDEs acumulam-se em seres vivos e permanecem um longo tempo nos organismos, apesar disso, enquanto a maioria dos POPs estão banidos ou com o uso severamente restrito em muitos países, só em 2003, com a finalidade de evitar o impacto ambiental produzido pelos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (ai incluídos os PBDEs), o Parlamento Europeu aprovou duas diretivas relacionadas à esta questão, que entram em vigor a partir de 2006: a Diretiva 2002/96/CE (WEEE – Waste from Electrical and Eletronic Equipment), que estabelece regras disciplinando a gestão adequada desses resíduos e a Diretiva 2002/95/CE (RoHS – Restriction of Hazardous Substances), que trata da restrição do uso de determinadas substâncias perigosas nos equipamentos elétricos e eletrônicos (PBDEs dentre outras) banindo o uso do pentabromo e do octabromo difenil éter e restringindo e controlando o uso de outros PBDEs[12].

A Associação Brasileira da Industria Elétrica e Eletrônica (ABINEE) têm se interessado por esta questão, pois, toda empresa que quiser exportar para qualquer um dos 25 países da União Européia, a partir de julho de 2006, deverá comprovar que seus produtos respeitam as restrições relativas às substâncias perigosas [13]

São produzidas três principais misturas comerciais de PBDEs. Elas se diferem no numero de substituição de bromo no anel aromático. São elas: deca-BDE, octa-BDE e penta-BDE. O primeiro, possui dez bromos substituídos no anel aromático, é pouco absorvido pelos seres vivos, é facilmente eliminado e não é bioacumulativo. Porém, os compostos de peso molecular mais baixo (três à seis substituições de bromo no anel aromático) são completamente absorvidas e dificilmente são eliminadas. É importante ressaltar que o deca-BDE ao ser exposto à luz solar é convertido à moléculas de éteres difenílicos de peso molecular mais baixo[10]. A estrutura genérica de um PBDE é mostrada na figura 1.

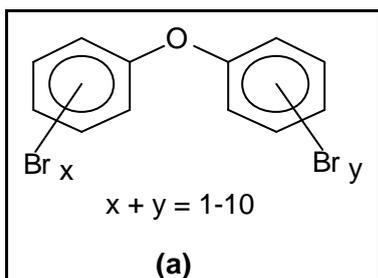


Figura 1 – (a) Estrutura genérica do PBDE.

A similaridade entre as estruturas moleculares das bifenilas polibromadas (PBBs) e dos éteres difenílicos polibromados com os PCBs e sua resistência a processos degradativos, nos dá a idéia de que podem provocar problemas ambientais similares.

Além das semelhanças estruturais com PCBs e DDT (figura 2) também são observadas semelhanças estruturais com os hormônios tireoidianos 3,3',5,5' – tetraiodo-L-tironina ou (T₄ ou tiroxina) e seu congênere 3,3',5 – triiodotironina (T₃), Figura 3, portanto, são considerados interferentes endócrinos potenciais em relação a tireóide além de potenciais produtores de outros efeitos nocivos aos organismos vivos como o câncer, déficit no desenvolvimento neurológico[3], [4] e [10].

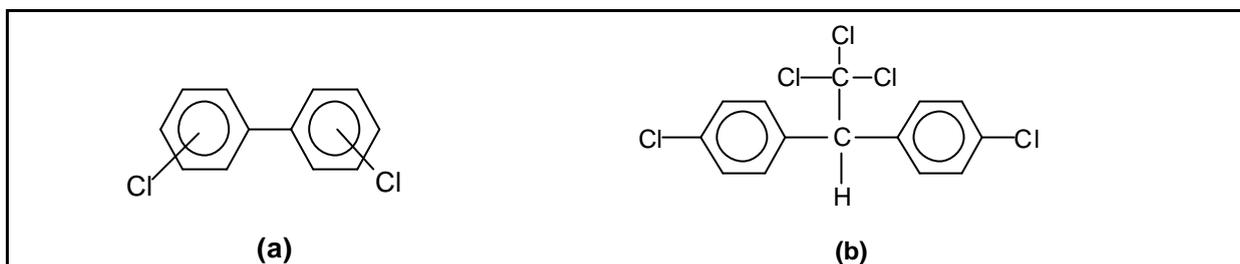


Figura 2 – Estruturas de (a) PCB e (b) DDT

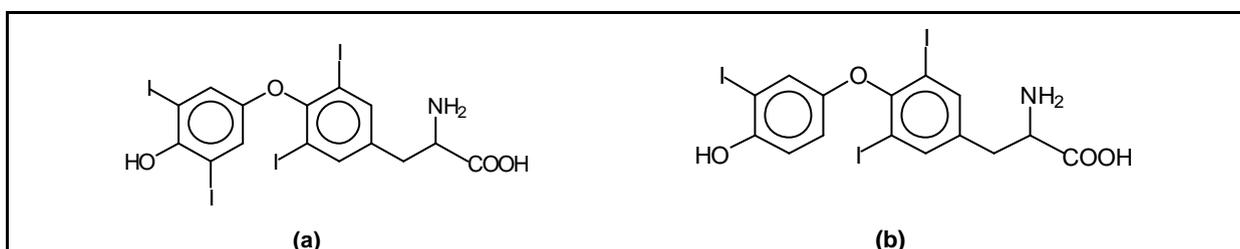


Figura 3 – Estruturas de (a) T₄ e (b) T₃, hormônios da tireóide.

PBDEs são hidrofóbicos e lipofílicos, por isso, nos ambientes aquáticos são facilmente adsorvidos nos sedimentos e material particulado. Quando são ingeridos pelos diversos organismos acumulam-se principalmente nos tecidos adiposos [3]e [4].

Em estudos de níveis de poluição em ambientes marítimos, o conteúdo de lipídeos contido no material biológico é um parâmetro crucial para interpretar os resultados de poluentes orgânicos. Pois as concentrações de poluentes orgânicos persistentes são geralmente expressadas em índice de lipídios [14].

Na literatura não se encontram trabalhos sobre pesquisas efetuadas no Brasil em relação aos Éteres difenílicos Polibromados. Por esse motivo, esse trabalho tem o objetivo de suprir a carência de informação a respeito desses compostos na Baía de Guanabara, que é um sistema aquático impactado por contaminantes orgânicos e inorgânicos por ser um receptor de esgoto doméstico e de rejeito do segundo maior parque industrial do Brasil que se localiza em seu entorno.

Objetivos

Nessa primeira parte do projeto, temos como objetivo determinar a quantidade total de lipídios em amostras de peixe *Mugil lisa* (tainha) e *Micropogonias furnieri* (corvina) e em amostras de mexilhão *Perna Perna*, coletados na Baía de Guanabara. Também iremos confrontar os resultados obtidos com os disponíveis na literatura, para futuramente correlacionarmos esses dados com os índices de PBDEs contidos nessas amostras.

Materiais e Métodos

Preparação das amostras

Após serem coletadas, as amostras de biota foram lavadas com água do local da coleta e posteriormente liofilizadas. Depois de 24 horas no liofilizador, as amostras foram maceradas e homogeneizadas com o auxílio de um grau e pistilo e colocadas em frascos de vidro previamente descontaminados a 450°C por 24 horas na mufla.

Determinação da umidade

Como as amostras liofilizadas estavam guardadas por algum tempo e são higroscópicas, tornou-se necessário determinar a umidade para conversão dos valores finais em peso seco.

Para determinar a umidade, foram pesadas em bécher, aproximadamente, 1,0g de cada amostra previamente liofilizada. Levadas a estufa, a 70-80°C, por 48 horas. Após esse período, as amostras foram pesadas repetidamente e recolocadas na estufa durante 1 hora até alcançarem peso constante. [15]

Extração

Dentre os vários métodos de determinação de lipídeos disponíveis na literatura, neste trabalho foi escolhida a determinação utilizando o soxhlet por estar disponível no laboratório e ser aplicável a biota como é o caso deste estudo.

Foram pesadas em um bécher 5,0g de cada amostra e colocadas dentro do cartucho para soxhlet. Após a montagem de todo aparato, as amostras foram extraídas por diclorometano durante 24 horas.

O extrato obtido foi concentrado em evaporador rotatório, transferido para frascos de 4 mL, colocado na estufa à 70 – 80°C por 48 horas e posteriormente pesado repetidamente a cada hora até alcançarem peso constante.

Resultados e discussões

Determinação da umidade de cada amostra

Umidade em cada amostra (%)	TAÍNHA		CORVINA		MEXILHÃO	
	1	2	1	2	1	2
	13,94	12,90	15,40	14,6	9,95	10,52

Observou-se que o teor de umidade é maior na corvina, seguido da tainha e menor nos mexilhões. Considerando que as amostras estiveram armazenadas sob condições semelhantes,

frascos de vidro fechados com tampa metálica. Então, nota – se que as amostras de mexilhão são menos higroscópicas.

Determinação de lipídeos totais

Teor de lipídeos na amostra seca (mg/g)	TAÍNHA		CORVINA		MEXILHÃO	
	1	2	1	2	1	2
	81,57	83,58	26,95	29,27	126,1	129,4
%	8,51	8,35	2,69	2,92	12,6	12,9

Descontada a umidade, encontrou – se teores de lipídeos maiores nos mexilhões e menores na corvina, conforme descrito na literatura.

Esperamos encontrar, então, teores de PBDE maiores nas amostras de mexilhão, não só por apresentarem maiores teores de lipídeos como por serem organismos filtradores.

Por outro lado, pode ocorrer que a corvina por estar acima da tainha na cadeia alimentar possa bioacumular essa substância em seu organismo. Os resultados analíticos responderão esses questionamentos.

Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho ainda são preliminares, porém, estão de acordo com os encontrados na literatura para os mesmos tipos de organismos aquáticos estudados, indicando que a metodologia analítica escolhida é apropriada para este estudo e que o laboratório está apto a produzir resultados confiáveis para essa análise. A determinação deverá ser repetida outras vezes para determinação da reprodutibilidade da metodologia.

Complementando o trabalho, pretende - se em um futuro próximo utilizar padrões para a determinação da percentagem de recuperação e assim quantificar a validade e a confiabilidade da metodologia.

Referências

- 1 - BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia Ambiental**. São Paulo, Prentice Hall, 2002.
- 2 - BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2º ed. Porto Alegre, Bookman, 2002
- 3 - RAHMAN, F.; LANGFORD, K. H; SCRIMSHAW, M.D ; LESTER, J. N. Polibrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants (Review). **Science Total Environment**, v.275, p.1 – 17, 2001.
- 4 - DE WIT, C. A. An overview of brominated flame retardants in the environment. **Chemosphere**, v.46, p.583 – 624, 2002.
- 5-TANABE, S. PBDEs, an emerging group of persistent pollutants (Editorial). **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p.369 – 370, 2004

- 6 - COVACI, A.; VOORSPOELS, S.; DE BOER, J. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review. **Environment International**, v.29, p.735 – 756, 2003.
- 7 - HITES, R. A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in people: A Meta–Analysis of Concentrations. **Environmental Science & Technology**. v.38, p.945 – 956, 2004.
- 8 - IKONOMOU, M. G.; RAYNE, S.; ADDISON, R. F. Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. **Environmental Science & Technology**. v.36, p.1886 – 1892, 2002.
- 9 - MALMQUIST, C.; BLINDLER, R.; RENBERG, I. Time trends of Selected Persistent Organic Pollutants in Lake Sediments from Greenland. **Environmental Science & Technology**, v.37, No.19, p.4319 – 4324, 2003.
- 10 - McDONALD, T. A. A perspective on the potential health risks of PBDEs. **Chemosphere**, v.46, p.745 – 755, 2002.
- 11 - ALLCHIN, C. R.; LAW, R. J.; MORRIS, S. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. **Environmental Pollution**, v.105, p.197 – 207, 1999.
- 12 - COX, P.; EFTHYMIU, P. Directive 2003/11/ec of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003. **Official Journal of the European Union**, OJ L42, 45 – 46.
- 13 - REGRAS Ambientais afetam o Comercio Exterior. **Revista Abinee**, v.33,out.2005
- 14 - MANIRAKIZA, P.; COVACI, A.; SHEPENS, P. Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and modified Bligh & Dyer extraction methods. **Journal of food composition and analysis**, v 14, p 93-100, 2001
- 15 - NUDDY, A. H.; Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando carangueijos *Ucides cordatus* como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento de metodologias de análises. Rio de Janeiro, 2005. p. 108. Tese de doutorado – Pontifícia universidade católica (PUC – RJ).