

OCORRENCIA DE ÉTERES DIFENÍLICOS POLIBROMADOS EM MEXILHÕES *Perna perna* DA BAIÁ DE GUANABARA.

Aluno: Danilo Santos de Almeida
Orientadora: Isabel Maria Neto da Silva Moreira

Introdução:

Os éteres difenílicos polibromados são usados como retardantes de chamas em equipamentos eletrônicos, plásticos, tecidos, materiais de construção, carpetes, veículos, aviões e etc. Os 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 observados pelo 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, aumento progressivo da ocorrência de muitas doenças degenerativas tais como cânceres e distúrbios hormonais. (BAIRD, 2002; BRAGA, B. et al., 2002).

Nas últimas décadas muitos produtos químicos sintéticos foram criados para melhorar a qualidade das nossas vidas. A utilização de retardadores de chama, orgânicos ou inorgânicos é um exemplo. Esses produtos nos têm oferecido um bom nível de segurança domiciliar e industrial no que diz respeito ao fator inflamabilidade. Os retardadores de chama bromados – BFRs (Brominated Flame-Retardants) são os mais baratos (RAHMAN et al, 2001). Existem outras substâncias que podem ser usadas como retardadoras de chama. 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 (DE WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Os retardadores de chama podem estar simplesmente adicionados ou ligados às estruturas poliméricas. Quando ligados são incorporados à matriz polimérica através de ligações covalentes. Quando adicionados ficam simplesmente dissolvidos no polímero.

Os retardadores de chama bromados são voláteis e principalmente os dissolvidos tendem a desprender-se, por ação do tempo, da luz e do calor ou podem ser removidos por produtos de limpeza ou abrasivos, assim, gradualmente a função retardante de chama diminui e eles são lançados ao meio ambiente (RAHMAN et al, 2001; TANABE, 2004).

Compostos de maior peso molecular e processos de ligação dos retardantes de chama aos polímeros têm sido preferidos, conduzindo a um aumento da sua capacidade de permanência no polímero, e conseqüentes melhora da capacidade de retardar chamas e diminuição do desprendimento para o ambiente (DE WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Retardadores de chama bromados – BFRs (Brominated Flame-Retardants) refere-se um grupo de compostos bastante diverso, porém o mecanismo de retardamento de chama é basicamente o mesmo: Ao serem aquecidos eles se decompõem antes da matriz polimérica prevenindo a formação de gases inflamáveis. Os retardantes de chama que contêm halogênios agem, principalmente, interferindo no mecanismo de formação de radicais orgânicos que ocorrem na fase gasosa durante a combustão. Radicais OH e H, de alta energia, formados durante a combustão são removidos pelo bromo liberado pelo retardante de chama (RAHMAN et al, 2001; TANABE, 2004).

A estabilidade térmica do retardador de chama em relação à estabilidade térmica do polímero é um fator determinante na escolha do retardador de chama. Ele deve se decompor a aproximadamente 50°C abaixo da temperatura de decomposição do polímero hospedeiro. A maioria dos compostos organobromados tem esta característica térmica. Brometos alifáticos costumam ter menores estabilidades térmicas que os aromáticos. Brometos aromáticos têm sido extensivamente usados como retardadores de chama, por isso eles estão espalhados e tem sido encontrado em todo mundo contaminando ar, água e solo, atingindo até áreas remotas (DE WIT, 2002; RAHMAN et al., 2001).

Os retardadores de chama bromados – BFRs (Brominated Flame-Retardants) dissolvidos ou quimicamente ligados mais comuns são PBDEs – difenil éteres polibromados (polybrominated diphenyl ethers), HBCD – hexabromociclododecano, TBBPA – tetrabromobisfenol A, e PBBs – bifenilas polibromadas cujas estruturas estão mostradas na figura 1.

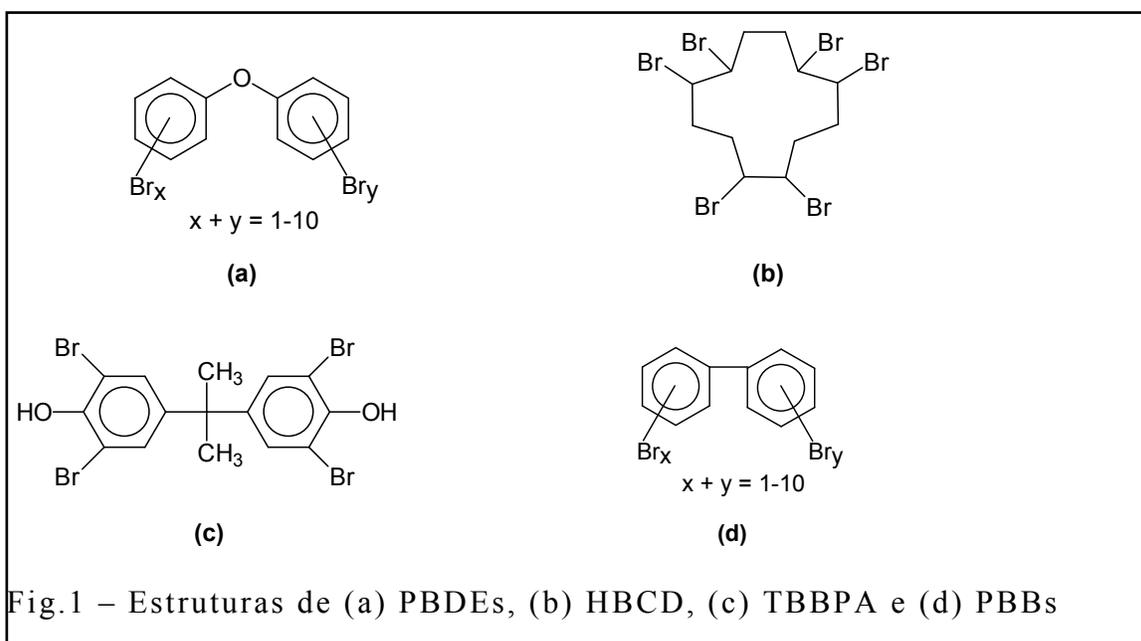


Fig.1 – Estruturas de (a) PBDEs, (b) HBCD, (c) TBBPA e (d) PBBs

O padrão de distribuição ambiental e a toxicidade desses BFRs têm mostrado semelhanças com PCBs – bifenilas policloradas (polychlorinated biphenyls) e DDT – para-diclorodifeniltricloroetano (DE WIT, 2002). Figura 2.

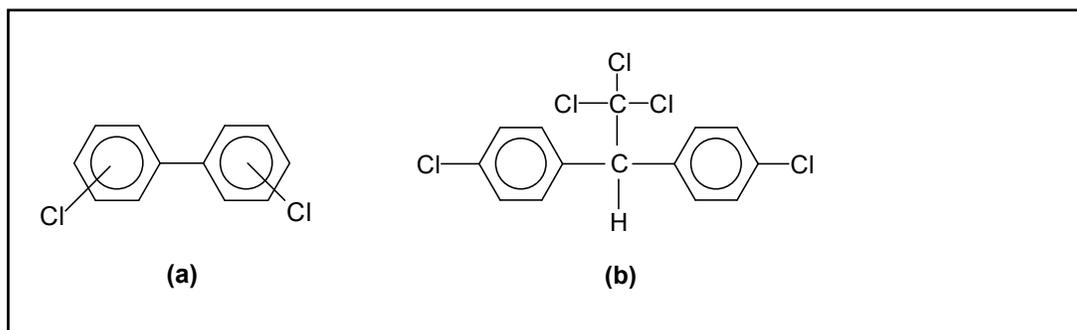


Fig. 2 – Estruturas de (a) PCBs e (b) DDT

Dentre os diversos retardadores de chama bromados citados anteriormente, os PBDEs chamam a atenção porque têm sido crescentemente usados nas últimas décadas e concentrações crescentes detectadas, em níveis significativos, no ar, na água, nos sedimentos, nos peixes, nos mamíferos marinhos e terrestres, incluindo-se aí os humanos, (COVACI et al, 2003; HITES, 2004; IKONOMOU et al, 2002; MALQUIST et al, 2003; McDONALD, 2002; TANABE, 2004; WIT, 2002) e nas mais variadas regiões do planeta inclusive as mais remotas (ALLCHIN et al, 1999; McDONALD, 2002).

São possíveis, teoricamente, 209 PBDEs congêneres, dentre eles o número de isômeros mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- e decabromodifenil éteres são 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12, 3 e 1, respectivamente.

Comercialmente os PBDEs são produzidos, na maioria das vezes, através da bromação do difeniléter na presença de um catalisador dando origem a uma mistura deles. A maioria dessas misturas comerciais contém principalmente penta-(PeBDE), octa-(OBDE) e decabromodifenil éteres (DeBDE). PBDEs disponíveis comercialmente são misturas estáveis com pontos de ebulição entre 310 e 425°C (RAHMAN et al, 2001; DE BOER ET AL, 2002).

Os PBDEs possuem resistência a ácidos, a bases, a compostos oxidantes ou redutores, ao calor e a luz, donde deriva sua persistência ao meio ambiente (RAHMAN et al, 2001). Estudos fotoquímicos mostraram que quando são degradados pela luz são gerados produtos da perda sucessiva de átomos de bromo (SÁNCHEZ-PRADO, 2005; WIT, 2002).

PBDEs acumulam-se em seres vivos e permanece um longo tempo nos organismos, apesar disso, enquanto a maioria dos POPs está banida 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 (aí incluídos os PBDEs), o Parlamento Europeu aprovou duas diretivas relacionadas a esta questão, que entram em vigor a partir de 2006: a Diretiva 2002/96/CE (WEEE – Waste from Electrical and Electronic 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 (COX, 2003).

A Associação Brasileira da Indústria 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 (REGRAS, 2005).

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 (WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

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 à tireóide além de potenciais produtores de outros efeitos nocivos aos organismos vivos como o câncer, déficit no desenvolvimento neurológico (McDONALD, 2002; RAHMAN et al, 2001; WIT, 2002).

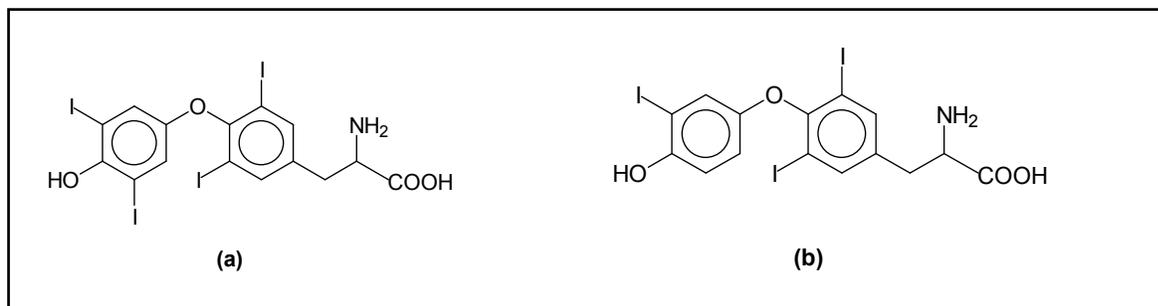


Fig. 3 – Estruturas de (a) T₄ e (b) T₃, hormônios da tireóide.

Os usos mais intensivos dos PBDEs (principalmente pentaBDE, octaBDE e decaBDE) são placas de circuitos impressos, coberturas de plástico dos televisores, componentes (como os conectores) e nos eletrodomésticos de cozinha. Sua liberação para o ambiente se dá como resíduo no processo de fabricação, na deposição dos resíduos sólidos em aterros e no processo de reciclagem dos plásticos componentes dos equipamentos (WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Uma vez no ambiente, podem atingir a cadeia alimentar, onde se concentram. Já são detectados em peixes de várias regiões do planeta. A ingestão de peixe é um meio de transferência para os mamíferos e as aves (WIT, 2002; RAHMAN et al, 2001).

Determinações de PBDEs em vários peixes e outros organismos marinhos demonstram que as concentrações são maiores que as encontradas nos organismos terrestres (HAGLUNG et al., 1997).

Amostras de sedimentos, peixes e moluscos de vários rios e estuários no Reino Unido foram analisadas e encontraram-se altas concentrações de PBDEs nos locais próximos de uma indústria produtora e, particularmente nos fígados dos peixes os níveis eram dos mais elevados dos que já se tinham encontrado (ALLCHIN et al, 1999).

Num outro trabalho sobre níveis de PBDEs em organismos marinhos foram analisados animais do Mar do Norte representativos de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar (BOON et al., 2002). Verificou-se neste estudo que ao longo da cadeia alimentar o aumento mais notável nos níveis dos congêneres dos PBDEs determinados ocorreu do peixe predatório para os mamíferos marinhos.

Outros trabalhos usando a biota aquática foram realizados (TITTEMIER et al., 2004; LAW et al., 2005) incluindo um monitoramento global usando um peixe (“*Skipjack tuna*”), como bioindicador (UENO et al., 2004). Neste trabalho foram encontrados PBDEs em quase todas as amostras indicando como estes compostos estão difundidos no ambiente marinho. Os valores variam de <0,1 a 53 ng/g de lipídio. Concluíram que os PBDEs têm uma grande potencialidade para causar poluição global, como aconteceu com os PCBs.

Num trabalho sobre contaminação por estes compostos em sedimentos costeiros da Espanha foram detectados PBDEs em todas as amostras, demonstrando a disseminação em ambientes costeiros (ELJARRAT et al., 2005). A concentração total de PBDEs variou de 2,7 a 134 ng/g (peso seco). Concentrações totais de PBDEs variando entre 0,4 a 0,6 µg/kg (peso seco) foram encontradas em sedimentos superficiais em vários locais da costa da Holanda (KLAMER et al., 2005). Em outro trabalho (ZEGERS et al., 2003) também foram avaliados os níveis de concentração desses poluentes em cores de sedimentos coletados no Drammenfjord (Noruega), Na costa da Holanda e no Lake Woserin (Lago de água doce na Alemanha). Correlacionaram-se as concentrações com o tempo e a profundidade dos

sedimentos: a contaminação de PBDEs diminui com a profundidade e aparece pela primeira vez naquela correspondente à década de 70.

Por sua vez a Baía de Guanabara, 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 no seu entorno.

O presente estudo visa suprir a carência de informação a respeito desses compostos na Baía de Guanabara e alertar para a ocorrência desses interferentes endócrinos (tireoidianos) em nosso ambiente.

Objetivo:

Quantificar lipídios em mexilhões *Perna perna* na baía de Guanabara para expressar os teores de PBDE em termos da quantidade de lipídios.

Metodologia:

1. Tratamento das Amostras:

As amostras foram tratadas de acordo com recomendações da FAO (FAO/SIDA, 1983). Os mexilhões foram coletados e armazenados em recipiente térmico contendo gelo. No laboratório eles foram transferidos para o freezer (-18°C). Foram selecionados três grupos de dez indivíduos com tamanhos semelhantes, variando de 4 a 6 cm. Cada grupo compõe uma subamostra das estações estudadas.

O tecido dos mexilhões foi separado das valvas e foi retirado o bisso e as amostras de tecidos congelados foram conduzidas a um liofilizador onde permaneceram por 48 h. O material liofilizado foi triturado e homogeneizado em um grau de porcelana e então congelados em temperaturas inferiores a -10°C até o momento da análise.

2. Extração das amostras:

2.1 Determinação de lipídios:

Foi adotado o procedimento de extração conforme descrito por De Boer (De Boer et al, 2001). O extrato de cerca de 1g de amostra foi obtido por Ultra Turrax (14000 rpm) durante 60s usando-se sequencialmente 30ml acetona, 30ml de hexano e 30ml solução aquosa saturada de NaCl (De Boer et al, 2001). A fase orgânica (sobrenadante) contendo os lipídios foi transferida para um becher tarado. Evaporou-se o solvente em banho-maria (aproximadamente 40°C) e fluxo de N₂. Secou-se em estufa a 75/85 °C por 48h e até peso constante pra determinação gravimétrica de lipídios.

2.2 Determinação de PBDE:

Antes da extração aproximadamente 1 g de amostra foi saponificado por solução de KOH/etanol. O extrato foi obtido da mesma forma que o da determinação de lipídios, exceto que H₂O deionizada foi usada ao invés da solução saturada de NaCl, o extrato foi conduzido para clean-up.

3. Clean-up

Procedeu-se com Allchin (Allchin et. al., 1999). 6g de alumina, 5% desativada com água ultra pura numa coluna de vidro de 1,5mm. Foram recolhidas 2 frações de 4 ml eluídas com n-hexano. O solvente foi evaporado em fluxo de nitrogênio e acrescentou-se 1ml de isooctano. As soluções foram encaminhadas para análise por CG, os PBDEs foram encontrados na 2ª fração.

4. Análise Cromatográfica.

Coluna: capilar DB-5 50m x 0,25 mm ID x 0,25 μ m

Injetor: 270°C, detector: 350°C (captura de elétrons - ECD ^{63}Ni)

Programação de temperatura:

Temperatura inicial 110°C isotérmica durante 1,90 min programada de 110 a 180°C,

Velocidade de 15°C/min, a seguir de 180 a 285°C a velocidade de 1,80 °C/min.

Gás de arraste: N_2 1,28cm³/min

Gás complementar 31,7cm³/min.

Volume de injeção: 3 μ L

Foram injetados:

1) solução do padrão de PBDE contendo 10ng/ml de cada um dos seguintes compostos:

2,4,4'-tribromodifenil éter BDE-28;

2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-47;

2,3',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-66;

2,2',3,4,4'-pentabromodifenil éter BDE-85;

2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter BDE-99;

2,2',4,4',6-5-pentabromodifenil éter BDE-100;

2,2',3,4,4',5'-hexabromodifenil éter BDE-138;

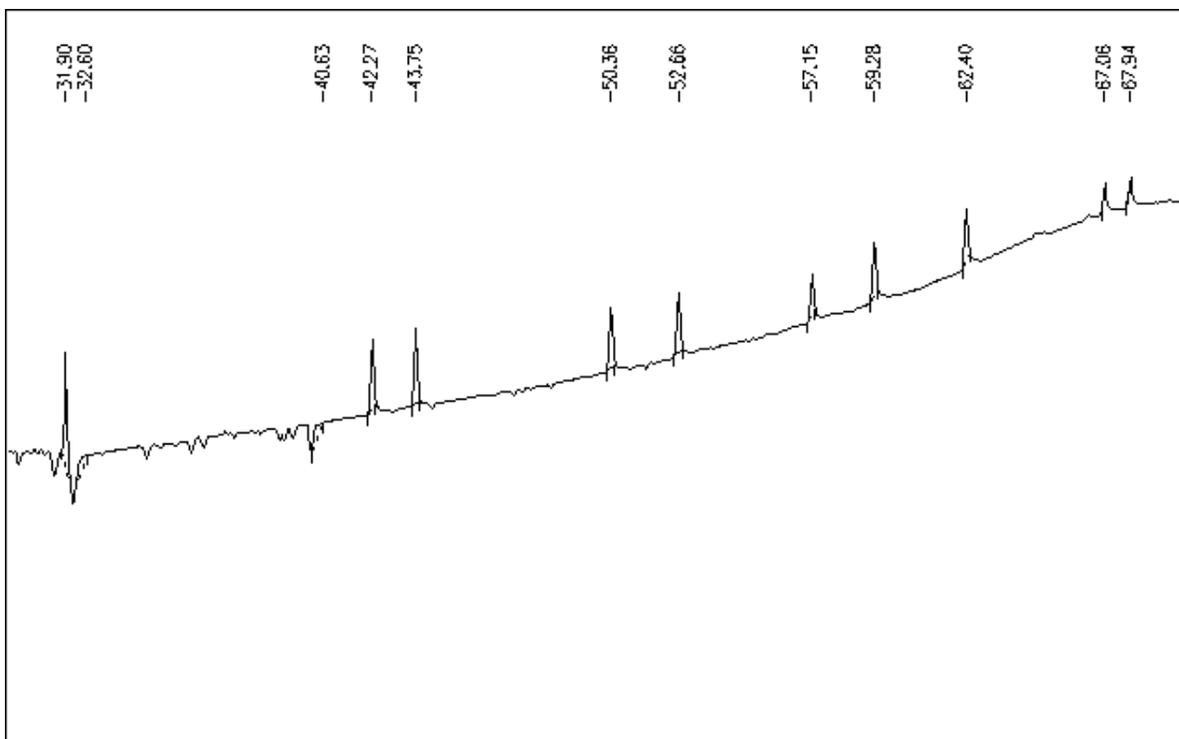
2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter BDE-153;

2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter BDE-154

2) Extrato da amostra de mexilhão da estação de Jurujuba

Resultados e conclusões:

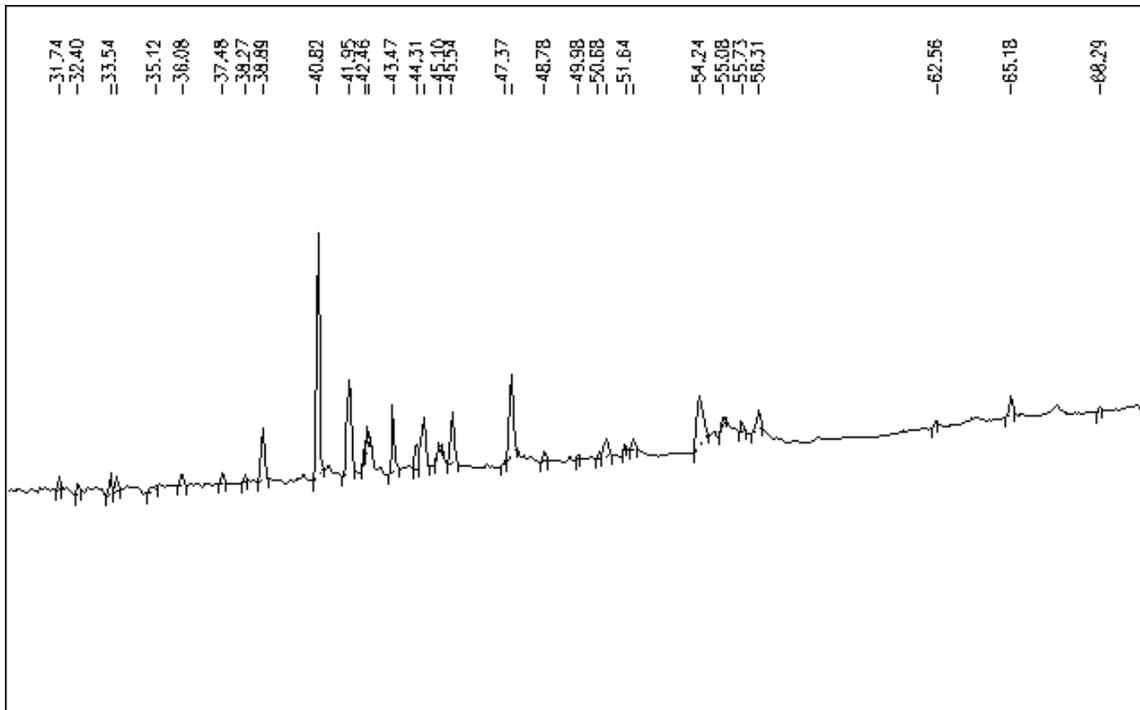
Foram obtidos os cromatogramas referentes a injeção de uma solução padrão de PBDEs, a injeção do extrato de mexilhão e a injeção do extrato de mexilhão com padrões de PBDE.



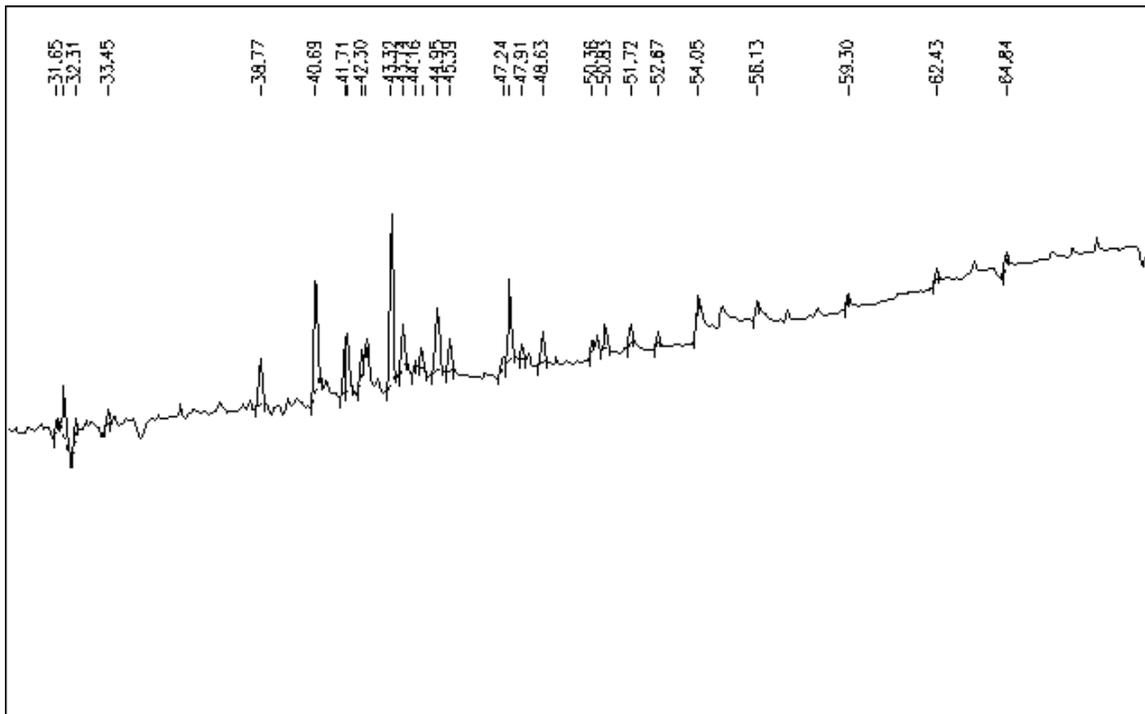
Cromatograma da solução padrão com nove PBDEs

Tempos de retenção dos padrões de PBDE:

- 2,4,4'-tribromodifenil éter BDE-28; em 31,90 minutos
- 2,2',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-47; em 42,27 minutos
- 2,3',4,4'-tetrabromodifenil éter BDE-66; em 43,75 minutos
- 2,2',3,4,4'-pentabromodifenil éter BDE-85; em 50,36 minutos
- 2,2',4,4',5-pentabromodifenil éter BDE-99; em 52,66 minutos
- 2,2',4,4',6-5-pentabromodifenil éter BDE-100; em 57,15 minutos
- 2,2',3,4,4',5'-hexabromodifenil éter BDE-138; em 59,28 minutos
- 2,2',4,4',5,5'-hexabromodifenil éter BDE-153; em 62,40 minutos
- 2,2',4,4',5,6'-hexabromodifenil éter BDE-154; em 67,06 minutos



Cromatograma do extrato de mexilhão:



Cromatograma do extrato de mexilhão com padrões de PBDEs:

Determinação de lipídios:

Amostra	massa (g)	becher (g)	becher + lipídios (g)	massa de lipídios (g)	teor de lipídios (mg/g)
MMG IV L1	1,0057	47,2711	47,3378	0,0667	66,3220
MMG IV L2	1,0014	56,8095	56,8680	0,0585	58,4182
MMG V L1	1,0036	45,7056	45,7993	0,0937	93,3639
MMG V L2	1,0022	46,8196	46,8997	0,0801	79,9242
MMG VI L1	1,0000	46,5195	46,5886	0,0691	69,1000
MMG VI L2	1,0001	44,6857	44,7536	0,0679	67,8932

desvio padrão
média
desvio padrão
relativo

12,32613
72,50
17,00%

Amostra	massa (g)	becher (g)	becher + lipídios (g)	massa de lipídios (g)	teor de lipídios (mg/g)
MP3 VII L1	1,0093	46,6399	46,6978	0,0579	57,3665
MP3 VII L2	0,9997	47,7154	47,7604	0,0450	45,0135
MP3 VIII L1	1,0243	48,0427	48,0851	0,0424	41,3941
MP3 VIII L2	1,0216	47,1691	47,2167	0,0476	46,5936
MP3 IX L1	1,0042	46,8228	46,8687	0,0459	45,7080
MP3 IX L2	1,0009	47,4611	47,5065	0,0454	45,3592

desvio padrão
média
desvio padrão
relativo

5,427884
46,91
11,57%

Quando forem concluídas as determinações dos teores de PBDEs poderemos relatá-los em termos de quantidade de lipídios.

Também poderemos correlacionar os teores de lipídios aos teores de PBDEs.

Bibliografia:

ALLCHIN, C. R.; LAW, R. J.; MORRIS, S. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in UK. *Environmental Pollution*, v. 105, p.197 - 207, 1999.

DE BOER, J.; ALLCHIN, C.; LAW, R.; ZEGERS, B; BOON, J. P. Methods for analysis of poly brominated diphenylethers in sediment and biota. *Trends in analytical chemistry*, v.20, p.591 - 599, 2001.

FAO/SIDA. Manual de Métodos de Invetigação del Médio Ambiente Acuarico. Parte 9. Análisis de presence de metales y organoclorados en los peces. FAO, Doc.Téc>PEsca, v.212 p.1-35, 1983.

MC.DONALD, T.A. A perspective on the potential health risks of PBDEs. Chemosphere, v.46, p.745-755, 2002.

TANABE, S. PBDEs, an emerging group of persistent pollutants (Editorial). Marine Pollution Bulletin, v49, p.369-370, 2004.

ASHIZUKA, Y.; NAKAGAWA, R.; TOBIISHI, K.; HORI, T.; IIDA, T. Determination of Polybrominated diphenyl Ethers and Polybrominated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in Marine Products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.53, p.3807 – 3813, 2005.

BAIRD, C. Química Ambiental. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luis Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BOON, J. P.; LEWIS, W. E.; TJOEN – A – CHOY, M.R.; ALLCHIN, C. R.; LAW, R. J.; DE BOER, J. Levels of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants in Animals Representing Different Trophic Levels of the North Sea Food Web. Science Total Environment, v.36, p.4025 – 4032, 2002.

BRAGA, B. et al. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

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.

COX, P.; EFTHYMIOU, 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.

DE BOER, J.; COFINO, W. P. First world-wide interlaboratory study on Polybrominated diphenylethers (PBDEs). Chemosphere, v.46, p.625 – 633, 2002.

DE WIT, C. A. An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere, v.46, p.583 – 624, 2002.

ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. Trends in Analytical Chemistry, v.22, p.655 – 665, 2003.

GODOY, J. M.; MENDONÇA, A. H.; SACHET, I. Analise de U-238 e Pb-210 em amostras ambientais por espectrometria gama de baixa energia. Química Nova, v.10, nº.3, p.180 – 184, 1987.

HANGLUNG, P. S.; ZOOR, D. R.; BUSER, H. R.; HU, H. Identification and quantificatyion of polybrominated diphenylethers and methoxy-polybrominated

diphenylethers in the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*. v.31, p.3281 – 3287, 1997.

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.

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.

KARLSSON, M.; JULANDER, A.; VAN BAVEL B.; LINDSTRÖM, G. Solid-Phase Extraction of Polybrominated Diphenyl Ethers in Human Plasma – Comparison with an Open Column Extraction Method. *Chromatographia*. v.61, p.67 – 73, 2005.

KLEMER, H. J. C.; LEONARDS, P. E. G.; LAMOREE, M. H.; VILLERIUS, L. A. AKERMAN, J. E.; BAKKER, J. F. A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments. *Chemosphere*, v.58, p.1579 – 1587, 2005.

KORYTÁR, P.; COVACI, A.; DE BOER, J.; GELBIN, A.; BRINKMAN, U. A. T. Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary. *Journal of Chromatography A*. v.1065, p.239 – 249, 2005.

LAW, R. J.; ALLCHIN, C. R.; MEAD, L. K. Brominated diphenylethers in blubber of twelve species of marine mammals stranded in the UK. *Marine Pollution Bulletin*, v.50, p.344 – 359, 2005.

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.

PEPICH, B. V.; PRAKASH, B.; DOMINO, M. M.; DATTILIO, T. A. Development of U.S. EPA Method 527 for the Analysis of selected Pesticides and Flame Retardants in the UCMR Survey. *Environment Science & Technology*, v.39, p.4996 – 5004, 2005.

RAHMAN, F.; LANGFORD, K. H.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants (Review). *Science Total Environment*, v.275, p.1 – 17, 2001.

REGRAS Ambientais afetam o Comercio Exterior. *Revista Abinee*, v.33,out.2005. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/informac/revista/33d.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2005.

SAITO, K.; SJÖDIN, A.; SANDAU, C. D.; DAVIS, M. D.; NAKAZAWA, H.; MATSUKI, Y.; PATTERSON JUNIOR, D. G. Development of a accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent

organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis. *Chemosphere*, v.57, p.373 – 381, 2004.

SÁNCHEZ-PRADO, L.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; LORES, M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; CELA, R. Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDES) technical mixture by solid phase microextraction (SPME). *Chemosphere*, v.60, p.922 – 928, 2005.

SJÖDIN, A.; McGAHEE E. E.; FOCANT, J. F.; JONES, R.S.; LAPEZA, C. R.; ZHANG, Y.; PATTERSON JUNIOR, D. G. Semiautomated High-Throughput Extration and Cleanup Method for the Measurement of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polybrominated and Polichlorinated Biphenyls in Breast Milk. *Analytical Chemistry*, v.76, p.4508 – 4514, 2004a.

SJÖDIN, A.; JONES, R.S.; LAPEZA, C. R.; FOCANT, J. F.; McGAHEE E. E.; PATTERSON JUNIOR, D. G. Semiautomated High-Throughput Extration and Cleanup Method for the Measurement of Polybrominated Diphenyl Ethers, Polybrominated Biphenyls, and Polichlorinated Biphenyls in Human Serum. *Analytical Chemistry*, v.76, p.1921 – 1927, 2004b.

TITTELMIER, S. A.; FORSYTH, D.; BREAKELL, K.; VERIGIN, V.; RYAN, J. J.; HAYWARD, S. Polybrominated Diphenyl Ethers in retail fish and shellfish samples purchased from Canadian markets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p.7740 – 7745, 2004.

ZEGERS, B. N.; LEWIS, W. E.; BOOIJ, K.; SMITTENBERG, R. H.; DE BOER, J.; BOON, J. P. Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers flame retardants in sediment cores from Western Europe. *Environment Science & Technology*, v.37, p.3803 – 3807, 2003.

ZHU, L. Y.; HITES, R. A. Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Environmental Standard Reference Materials. *Analytical Chemistry*, v.75, p.6696 – 6700, 2003.