

CONTAMINANTES AMBIENTAIS



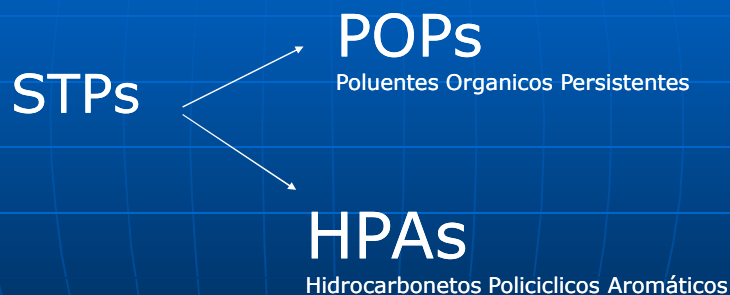
Cerca de **onze milhões** de substâncias químicas sintéticas são conhecidas em todo o mundo, sendo três mil produzidas em larga escala. Como somente **40 a 50** substâncias químicas são contempladas pelos padrões de potabilidade da água na maioria dos países incluindo o Brasil, a presença dessas substância na **água**, no **solo** e no **ar** representa uma importante fonte de contaminação da cadeia alimentar **não avaliada** pelos órgãos de controle de qualidade.

(FONTANELE et al., 2010)

Substâncias tóxicas persistentes ou STPs

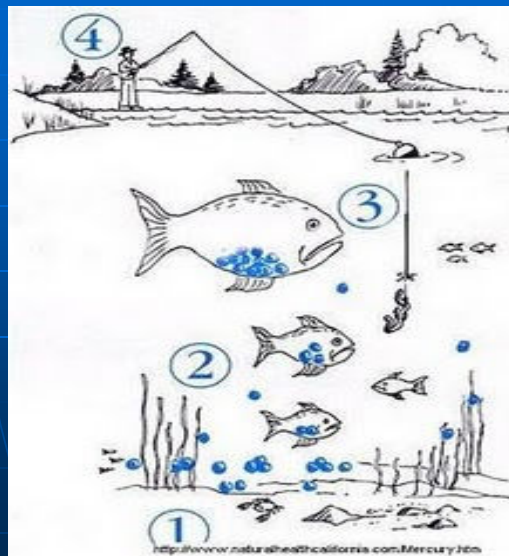
Compreendem diversos grupos de compostos orgânicos como alguns pesticidas clorados (por exemplo, o DDT), PCBs (utilizados na produção de plásticos, tintas, fluidos dielétricos como o Ascarel), HPAs (formados durante a combustão incompleta de matéria orgânica) e compostos orgânicos de metais.

SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PERSISTENTES STPs



As STPs têm em comum o fato de serem muito resistentes a degradação ambiental, pois possuem baixa reatividade no meio ambiente; não são solúveis em água, são facilmente absorvidos pelos tecidos gordurosos; e por se concentrarem nos organismos vivos (bioconcentração) e assim se magnificarem na cadeia alimentar (biomagnificação).

BIOMAGNIFICAÇÃO



STPs



AS CONVENÇÕES DE ROTTERDÃ (1998)

(princípio da prevenção)

e

ESTOCOLMO

(2001/2009)

Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants - POPs

BRASIL

Apesar dos esforços do governo federal, a ação de combate aos POPs é incipiente.

A gestão pública dos riscos é realizada de forma desorganizada e as informações a respeito do tema ainda são muito vagas e desencontradas.

Poluentes orgânicos persistentes POPs

A lista inicial dos Doze POPs da Convenção de Estocolmo é dividida em oito pesticidas, duas substâncias químicas industriais e quatro substâncias não intencionais (subprodutos).

Aldrin, Endrin, Dieldrin, Clordano, DDT, Toxafeno, Mirex, Heptacloro, Hexaclorobenzeno, PCB, Dioxinas e Furanos.

Os nove POPs incluídos da lista, durante a COP4 (Reunião em Genebra sobre a Convenção de Estocolmo – Maio 2009)

Ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS), seus sais e Perfluorooctano sulfonil fluoreto

Alfa-hexaclorociclohexano – agrotóxico

Beta hexaclorociclohexano – agrotóxico

Clordecone – agrotóxico

Hexabromobifenil - retardante de chamas

Éter hexabromodifenil e éter Heptabromodifenil - retardante de chamas

Lindano – repelente

Pentaclorobenzeno - agrotóxico, retardante de chamas, e em combinação com as PCBs em fluídos dielétricos

Éter tetrabromodifenil e éter - Pentabromodifenil - O Brasil não possui dados sobre produção, uso e descargas.

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados.

Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais

As fontes industriais que têm o potencial de formação e liberação dessas substâncias químicas no ambiente são:

- 01.** incineradores de lixo, incluindo co-incineradores de resíduos hospitalares, perigosos ou u ou ainda de lodo de esgoto,
- 02.** queima de resíduos perigosos em fornos de cimento,
- 03.** produção de celulose com utilização de cloro elementar ou uso de substâncias químicas que gerem cloro elementar em processos de branqueamento
- 04.** os seguintes processos térmicos na indústria metalúrgica: produção secundária de cobre; planta de sinterização na indústria; siderúrgica; produção secundária de alumínio; produção secundária de zinco.
- 05.** queima de lixo a céu aberto, incluindo queima em aterros sanitários
- 06.** instalações com sistema de queima de combustível fóssil e caldeiras industriais

- 07.** instalações para queima de madeira e outras combustíveis de biomassa
- 08.** processos específicos de produção química que liberem poluentes orgânicos persistentes formados de maneira não-intencional, especialmente a produção de clorofenóis e cloranil
- 09.** crematórios
- 10.** destruição de carcaças de animais
- 11.** tingimento de têxteis e de couro (com cloranil) e acabamento (com extração alcalina)
- 12.** produção de cimento e produtos de argila
- 13.** combustão lenta de cabo de cobre
- 14.** refinarias para processamento de óleo usado

EFEITOS À SAÚDE

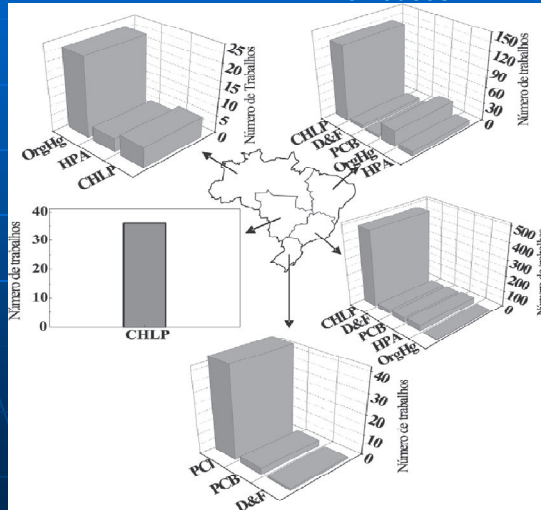
Os doze poluentes orgânicos persistentes (POPs) eleitos pela convenção de Estocolmo e seus efeitos principais. Adaptado de Quental & Moraes (66)

Substância	Efeitos conhecidos ou possivelmente relacionados
DDT	IE Cancerígeno (mama) Alterações no SNC
Aldrina, dieldrina e endrina	Supressão do sistema imunológico Convulsões (exposição aguda) e dano hepático (exposição crônica) Efeitos sobre o comportamento IE
Clordano e heptacloro	Cancerígeno potencial (mama) Danos ao SNC e ao fígado (animais)

(FONTANELE et al., 2010)

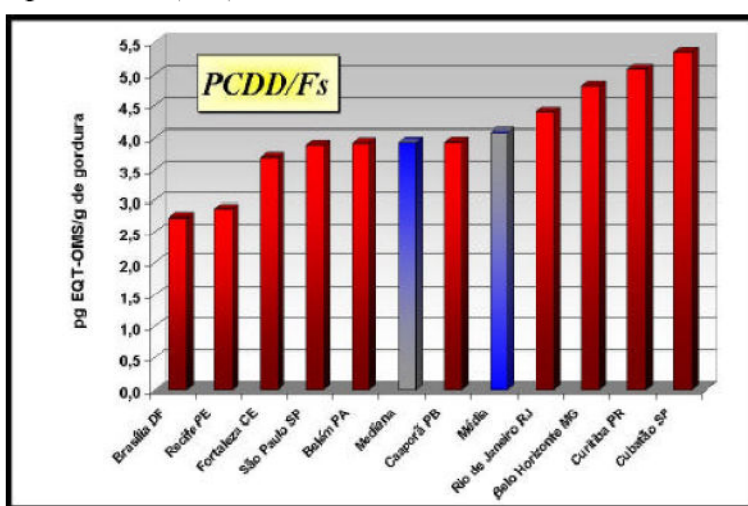
Hexaclorobenzeno (HCB)	Cancerígeno potencial (em roedores) Efeitos sobre o DNA de hepatócitos humanos Alteração na função leucocitária (exposição ocupacional) IE Baixas doses levam à alteração na produção de esteroides pelas células adrenocorticais (em ratos) Porfíria cutânea tardia (exposição aguda) Bócio
Mirex	Carcinogênico (em ratos) Associado à supressão do sistema imunológico Catarata nos fetos Hipertrofia do fígado após exposição prolongada a doses reduzidas
Toxafeno	Cancerígeno IE Distúrbio no desenvolvimento (mamíferos)
Dioxinas e furanos	IE Alteração no sistema imunológico e no desenvolvimento Cancerígeno (dioxina)
PCBs	IE Alterações neurológicas e comportamentais Baixos resultados psicomotores em humanos (exposição na vida fetal)

Distribuição da quantidade de publicações consideradas em diversas matrizes ambientais por região no Brasil. CHLP, D&F, PCB, OrgHg, PAH referem-se, respectivamente, a Policlorados, Dioxinas e Furanos, Bifenilas Policloradas, Organomercuriais e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos



(ALMEIDA et al.,2007)

Níveis de PCDD/Fs em pg EQT-OMS/g de gordura em leite humano de população geral do Brasil (2001)



(ANVISA, 2003)

CONCENTRAÇÃO DAS STPs NAS MATRIZES AMBIENTAIS

Ar

A atmosfera é reconhecida como um dos principais meios transportadores das STPs para regiões distantes das fontes emissoras. A falta de um programa de monitoramento da qualidade do ar no Brasil ocasiona a existência de poucos dados sobre os níveis da STP neste compartimento.

(ALMEIDA *et al.*, 2007)

Solo

A contaminação de solos pelas STPs freqüentemente ocorre como conseqüência do uso destas substâncias nas atividades agrícolas.

Neste compartimento, as STPs são adsorvidas na matéria orgânica ou nos minerais argilosos, sendo posteriormente carregadas pelas chuvas podendo, finalmente, atingir o lençol freático. A maior parte dos dados de STPs em solos refere-se aos agrotóxicos clorados em locais considerados contaminados.

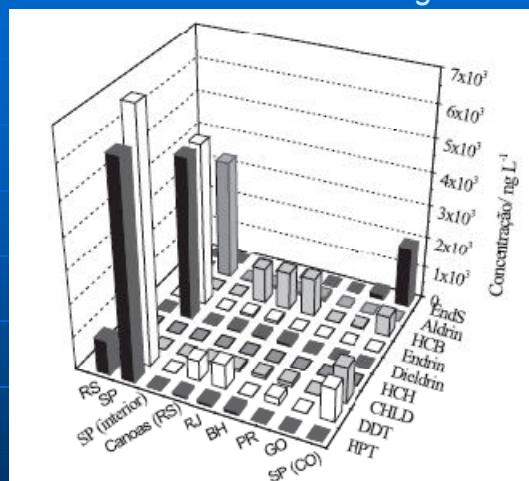
(ALMEIDA *et al.*,2007)

Água

As STPs estão freqüentemente presentes nos corpos aquáticos como conseqüência da deposição atmosférica, lavagem dos solos pelas águas das chuvas e/ou descarte direto dos efluentes urbanos e industriais. No entanto, devido aos altos valores de lipofilicidade das STP, a coluna d'água funciona freqüentemente como um compartimento de transporte, sendo os sedimentos caracterizados como túmulos destas substâncias.

(ALMEIDA *et al.*,2007)

Valores encontrados de STPs nas águas do Brasil.



ENDS, Aldrin, HCB, Endrin, Dieldrin, HCH, CHLD, DDT, HPT referem-se, respectivamente, a Endossulfan, Aldrin, Hexaclorobenzeno, Endrin, Dieldrin, Hexacloroexano, Clordano, Diclorodifeniltricloroetano e Heptacloro

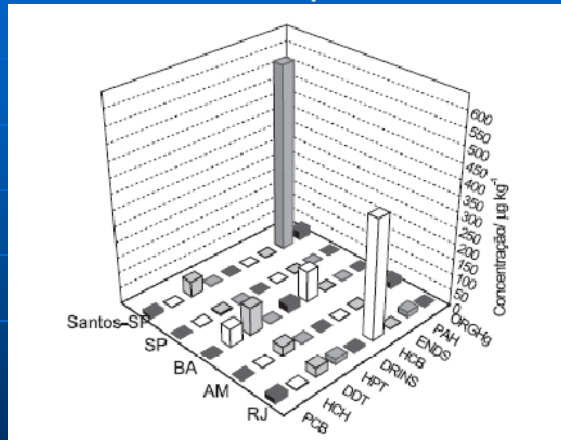
(ALMEIDA et al., 2007)

Sedimentos

O sedimento é considerado o compartimento mais importante para o estudo do impacto das STPs no meio ambiente, pois é aqui que as STPs apresentam os maiores tempos de residência. Os compostos encontrados com maior frequência na literatura são DDT, HCH, PCB e heptacloro

(ALMEIDA et al., 2007)

O cenário das STP nos sedimentos para o Brasil



Valores encontrados de STP nos sedimentos do Brasil. OrgHg, PAH, ENDS, HCB, DRINS, HPT, DDT, HCH, PCB referem-se, respectivamente, a Organomercuriais, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Endossulfan, Hexaclorobenzeno, Idrin+Endrin+Dieldrin, Heptacloro, Diclorodifeniltricloroetano, Hexacloroexano e Bifenilas Policloradas

(ALMEIDA *et al.*, 2007)

Animais

A contaminação dos animais pelas STPs é conseqüência da alta afinidade lipofílica dessas substâncias e, conseqüentemente, alto poder de bioacumulação

PCB	HCH	DDT	Aldrin	Dieldrin	MetilH ₂	HCB	PAH	EndS
20-83	0,2-1,0	20-640	0,3-20	0,3-20	20-900	4-520	43-4000	0,8-2,7

Faixa de STP nos músculos de peixe (µg/kg úmido de lipídeos).

(ALMEIDA *et al.*, 2007)

Seres humanos

Uma das maiores fontes de contaminação para os seres humanos é a alimentação.

A análise dos **fluidos biológicos e tecido adiposo** humano tem sido empregada como índice de contaminação das populações pelas STP.

O **leite humano** também tem sido objeto de estudo, envolvendo populações de áreas rurais e urbanas, servindo, como indicador de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados.

Alimentos

Os alimentos são freqüentemente monitorados pelos produtores e, principalmente importadores de alimento no Brasil, uma vez que é necessário enquadrá-los nas legislações vigentes.

O Instituto Adolfo Lutz realiza grande parte dessas avaliações na cidade de São Paulo, porém nem sempre disponibiliza os dados.

(ALMEIDA *et al.*, 2007)

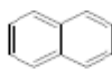
HPAs

HPAs

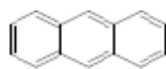
Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares

Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (PAHs)

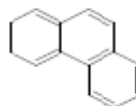
➤ PAHs (*Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*) ⇒ hidrocarbonetos que apresentam anéis benzenos condensados.



naftaleno

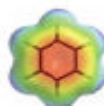
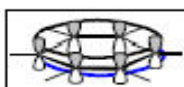


antraceno



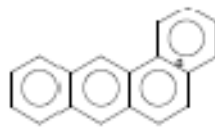
fenantreno

· Apresentam, como o próprio benzeno, grande estabilidade e geometria planar.

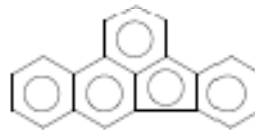


Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares

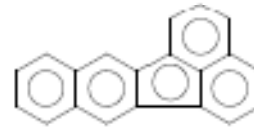
➤ Segundo a *International Agency for Research on Cancer (IARC)*, seis PAHs são provavelmente carcinogênicos para o homem:



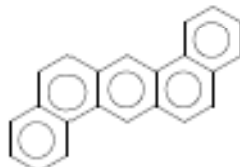
benzo[a]antraceno



benzo[b]fluoranteno



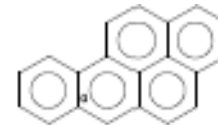
benzo[k]fluoranteno



dibenzo[a,h]antraceno



indeno[1,2,3-c,d]pireno



benzo[a]pireno
(BaP)

Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares

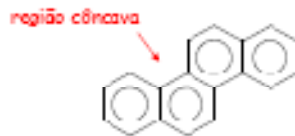
➤ Introdução de PAHs no ambiente:

- Motores de exaustão a gasolina e especialmente os de combustão a diesel;
- Fritagem da quinina da madeira ou carvão;
- "Alcatrão" da fumaça do cigarro;
- Superfície de alimentos chamuscados ou queimados;
- Outros processos de combustão nos quais o carbono ou o combustível não são completamente convertidos em CO ou CO₂.

Os PAHs não são mutagênicos diretos e necessitam sofrer ativação metabólica preliminar para se tornarem capazes de reagir com o DNA e outras macromoléculas.

Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares

- Os PAHs mais potentes como carcinógenos possuem uma região côncava formada pela ramificação na sequência de anéis benzênicos: a organização de átomos de carbono em uma região em forma de "enseada" fornece ao PAH um alto grau de reatividade bioquímica.

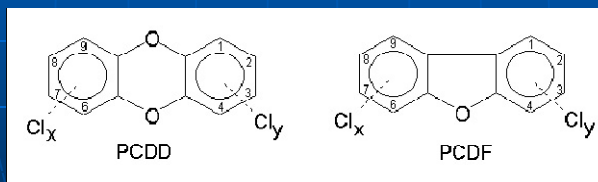
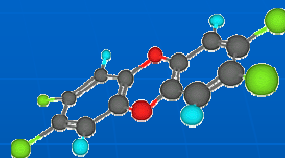


DIOXINAS E FURANOS

DIOXINAS E FURANOS

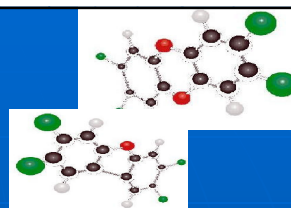
Compostos aromáticos tricíclicos e halogenados

Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)



Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e Dibenzo-furanos policlorados (PCDF)

DIOXINAS E FURANOS



Toxicidade aguda e crônica.

Ecotoxicidade - dispersão em todos os compartimentos ambientais.

Elevada persistência.

Alta capacidade para se acumular na cadeia alimentar.

O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) :

poluentes ambientais de preocupação mundial.

O UNEP tem apelado para que os governos do mundo desenvolvam planos de ação a fim de reduzir e/ou eliminar as liberações de dioxina para o ambiente.

Dioxinas são poluentes químicos ultra tóxicos, persistentes e bioacumulativos.

Desde 1976 a Organização Mundial da Saúde (OMS) tem coletado e avaliado informações sobre esses poluentes em alimentos, incluindo leite humano.

No período 1987-2003, coordenou três estudos internacionais sobre leite humano com o objetivo de avaliar os níveis de dioxinas, furanos e bifenilas. (WHO, 2007)

A dioxina é uma das substâncias químicas mais estudadas no planeta. É encontrada tanto no ambiente como em nossos suplementos alimentares. É causadora de uma série de adversidades na saúde, incluindo câncer, deformidades de nascimento, diabetes, agressão ao processo de desenvolvimento e do aprendizado, endometriose e anormalidades no sistema imunológico. É um potente carcinogênico animal.

(EPA/USA, 2005)

FONTES DE EMISSÃO DE DIOXINAS E FURANOS

Não são produtos produzidos deliberadamente.
Subprodutos não intencionais de processos químicos industriais e processos térmicos (de combustão) especialmente quando estão envolvidas temperaturas baixas, entre 250°- 350°C, que favorecem a sua formação (Chang & Huang, 2000).

Incineração de lixo municipal, hospitalar, industriais

Incineração de lamas de ETARs,

Queima de pneus,

Combustão de produtos das indústrias de celulose,

Combustão de biogás,

Regeneração de catalisadores de refinarias petrolíferas,

Fumo dos transportes rodoviários e fumo de cigarros,

Incêndios ou queimadas em vegetação,

Produção de produtos de origem mineral como vidro, tijolo, Cimento e cerâmica .

Queima de biomassa contendo resíduos de produtos clorados.

EFEITOS AO ORGANISMO

Dados epidemiológicos indicam que a exposição a elevadas doses pode produzir um aumento de 40% no risco relativo de vários tipos de câncer:

Cancer respiratorio, cancer de próstata, mieloma múltiplo, linfoma no Hodkin, hepatocarcinoma na presença de estrógenos, lesões de timo e hepáticas, defeitos congênitos e depressão do sistema imunológico

(BORDADO, J et al, 1999 ; GIBBS, L., et al, 1995)

A dioxina causa também uma série de efeitos nocivos além do câncer.

Estão entre eles, os **danos aos sistemas reprodutivo, imunológico, endócrino e ao desenvolvimento** tanto de humanos como de outros animais

(OMS, 2003).

Migração dos poluentes entre os diferentes meios



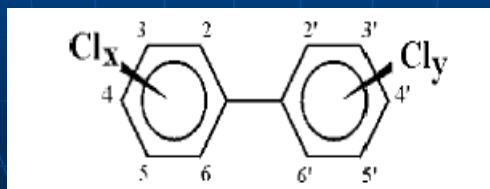
Fonte:GERALES,2004

No Brasil esta sendo desenvolvido o *Plano Nacional de Implementação – Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes – POPs -2001/2009*

PCBs

Além dos Policlorodibenzofuranos existe outro grupo quimicamente relacionado e que freqüentemente apare associado às dioxinas: Bifenilas Policloradas (PCBs):

PCBs é o nome genérico dado à classe de compostos organoclorados resultante da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador. Foram sintetizados inicialmente por volta de 1800 na Alemanha, porém sua produção em escala industrial foi iniciada a partir de 1922.



PRODUÇÃO DE PCBs

Estas substâncias foram produzidas em vários países, com diferentes denominações, tais como: na França com a marca "Phenoclorâ"; no Japão "Kanechlorâ"; na Alemanha "Clophenâ", na Itália "Fenclorâ" e nos Estados Unidos pela Monsanto, que foi o principal produtor mundial, com a marca "Aroclorâ", sendo comercializado no Brasil com nome "Ascarelâ".

A produção de PCBs nos Estados Unidos foi iniciada em 1920 sendo que apenas em 1966 foram reconhecidos como contaminantes ambientais devido à detecção de altas concentrações de substâncias desconhecidas, que posteriormente foram identificadas como PCBs, durante a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados.

Seu pico de produção ocorreu em 1970 com 50.000 toneladas, onde a maior parte foi consumida pela indústria eletro-eletrônica.

Estima-se que devido ao grande emprego de PCBs a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas.

Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas.

Pode-se estimar que cerca de 40% (300.000 toneladas) entrou para o ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso, principalmente em equipamentos eletro-eletrônicos.

Uso de PCBs

Capacitores Elétricos
Transformadores Elétricos
Bombas de Vácuo
Turbinas de Transmissão de Gás
Fluídos Hidráulicos

Resinas Plastificantes

Adesivos

Plastificante para Borracha

Sistema de Transferencia de Calor

Aditivo antichama

Óleos de corte, lubrificantes,
Pesticida^a

Papel Carbono

^autilizados como conservantes

(PENTEADO e VAZ, 2001)

NO BRASIL

No Brasil não se tem registros da produção de PCBs, sendo todo o produto importado principalmente dos Estados Unidos e Alemanha. As restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981.

Essa portaria estabelece, entre outras coisas, a proibição de fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional. Entretanto permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou a troca do fluido dielétrico por produto isento de PCBs.

Esta portaria também proíbe o descarte de PCBs ou produtos contaminados em cursos d'água, exposição de equipamentos contendo PCBs a intempéries, além de regulamentar o local de instalação dos equipamentos que contenham PCBs que ainda estejam funcionando.

Mecanismos de entrada dos PCBs no Ambiente

As mais importantes e prováveis rotas de contaminação de PCBs ao ambiente são:

- Acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs;
- Vaporização de componentes contaminados com PCBs;
- Vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor;
- Vazamento de fluídos hidráulicos contendo PCBs;
- Armazenamento irregular de resíduo contendo PCBs ou resíduo;
- Fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs;
- Efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos.

Métodos de Degradação das STPs

Devido à grande estabilidade química as STPs são compostos de difícil destruição sendo necessário procedimentos específicos tais como: processos químicos, térmicos ou bioquímicos.

Estes procedimentos, denominados intencionais devem ser perfeitamente controlados para evitar a formação de outros compostos tóxicos.

A degradação dos STPs pode ser classificada em intencional, onde geralmente é empregado alta temperatura ou processos catalíticos.

Degradação Intencional

O método mais consagrado para eliminação de grandes quantidades de STPs é a incineração em altas temperaturas.

Contudo, devido as dificuldades inerentes a este processo, existe a possibilidade da formação de compostos secundários altamente tóxicos

. Dentre estes pode ser destacadas a formação de PCDF devido ao processo de queima incompleta dos PCBs.

Degradação por Processos Naturais

Na atmosfera estes compostos encontram-se distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado o que influencia sua remoção da troposfera.

Nesta região da atmosfera a fotólise é o processo químico mais significativo para a degradação dos PCBs, onde estão envolvidas inúmeras reações que dependem do número de átomos de cloro na molécula dos congêneres. Processo muito lento.

PESQUISAS

Muitas pesquisas têm sido realizadas
em todo o planeta

Nos EUA, pesquisadores do Centro Nacional de Avaliação Ambiental mediram a concentração de PCDDs, PCDFs e PCBs em áreas rurais remotas, no período de 1998 a 2002. Verificaram que as áreas urbanas são fontes de PCDDs, PCDFs e estão afetando os níveis dessas substâncias nas áreas rurais remotas dos Estados Unidos.

(CLEVERLY, 2008)

Estudo recente, na Nova Zelândia, investigou a incidência de mortalidade por câncer (1970-2001) em uma comunidade exposta a Dioxina. Concluiu que a exposição ao contaminante pode ter contribuído para a incidência de câncer na população exposta.

(READ et al., 2008)

Estudo realizado pela Agência Federal Ambiental da Alemanha sobre avaliação de Dioxinas em Alimentos concluiu que a dose diária tolerável desse contaminante deve ser reavaliada, bem como o seu risco de causar câncer, devendo o assunto ser amplamente divulgado para a população.

(GIES, et al., 2007)

Pesquisadores do Instituto Nacional das Ciências da Saúde de Tóquio, avaliaram a concentração de dioxinas lula e peixe. Os resultados indicaram que as lulas ocasionalmente apresentaram alta concentração de dioxinas e o consumo desse gênero de alimento poderia aumentar a quantidade de dioxina obtida pela alimentação.

(TSUTSUMI,2009)

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) realizou estudo sobre Dioxinas e Furanos em Laticínios em todos os EUA. A quantidade de Dioxinas e Furanos encontrada foi quatro vezes maior do que a quantidade de PCBs. Também foram encontradas quantidades significativas desses contaminantes na vegetação.

(LORBER, et al., 2010)

Pesquisadores do Centro de Controle e Prevenção de Doenças – Departamento dos POPs na China, realizaram recente estudo sobre a concentração de Dioxinas e Furanos em peixe da área do Delta Pearl River. Os resultados indicaram níveis dos contaminantes próximos ao limite estabelecido.

(ZHANG, J. Et al., 2008)

Na França, estudo confirma a existência de ligação entre o risco de defeitos do trato urinário em recém nascidos e exposição às emissões de metais pesados, dioxinas e furanos, de mulheres no início da gravidez, e ilustra o efeito do viés de participação em estimativas de risco de impactos ambientais.

(CORDIER, et al., 2010)

Estudo realizado na Escola de Saúde Pública de Harvard demonstrou que as concentrações totais de PCB aumentou significativamente com a idade, proximidade residencial a uma usina química local e do consumo de carne bovina local.
(HUMBLET et al., 2010)

Em Vancouver, pesquisa demonstra que existe relação positiva entre os níveis plasmáticos de bifenilos policlorados (PCB) e risco de melanoma maligno cutâneo.

(GALLAGHER et al., 2010)

Para um melhor conhecimento do impacto das STPs para a saúde humana e da biota seria necessário investir em projetos que avaliem os efeitos da exposição das STPs nos grupos populacionais mais expostos.

Esta é sem dúvida a principal lacuna com relação às informações destas substâncias no Brasil.

Além disso, as fontes ainda são pouco inventariadas e, constantemente, não incluídas em programas de monitoramento, indicando uma segunda importante lacuna sobre o tema.

(ALMEIDA *et al.*, 2007)

OBRIGADA

(regiaavancini@gmail.com)