

## SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PERSISTENTES (STP) NO BRASIL

**Fernanda V. Almeida e Alberto J. Centeno**

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, CP 09870, 70800-200 Brasília - DF, Brasil

**Márcia Cristina Bisinoti\***

Departamento de Química e Ciências Ambientais, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, R. Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000 São José do Rio Preto - SP, Brasil

**Wilson F. Jardim**

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brasil

Recebido em 28/9/06; aceito em 1/2/07; publicado na web em 25/10/07

PERSISTENT TOXIC SUBSTANCES (PTS) IN BRAZIL. The present article presents an assessment of PTS in Brazil including polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, benzene hexachloride, aldrin, dieldrin, endrin, *p,p*-DDT, *p,p*-DDE, *p,p*-DDD, hexachlorocyclohexanes ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH and  $\delta$ -HCH), endossulfan, heptachlor and pentachlorophenol. The data presented here are related to a survey of PTS levels in different environmental matrixes (soil, sediment, water, air, biota) and human tissues (milk, blood, human hair), according to the scope of the UNEP-GEF Regionally Based Assessment of PTSs. Potential sources were evaluated considering national products and imports, since most of the literature does not allow source identification. Finally, Brazilian legislation was updated.

Keywords: persistent toxic substances; hotspots; environmental concentrations.

## INTRODUÇÃO

As crescentes demanda e oferta de novos produtos químicos pela sociedade industrializada do século XX levou ao incremento, no ambiente, de grandes quantidades de diversos compostos químicos provenientes das descargas industriais e de várias outras atividades antrópicas nos diversos compartimentos ambientais. Os compostos orgânicos liberados no meio ambiente compreendem espécies de uma ampla faixa de tamanhos de moléculas e de grupos funcionais. A natureza dos grupos funcionais é especialmente importante, pois determina a reatividade e a aplicabilidade destes compostos. As STP compreendem: as bifenilas policloradas - PCB, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - PAH, o hexaclorobenzeno - HCB, o aldrin, o dieldrin, o endrin, o *p,p*-DDT, o *p,p*-DDE, *p,p*-DDD, os hexaclorocicloexanos ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH), o endossulfan, o heptacloro e o pentaclorofenol. Incluem, também, compostos orgânicos de metais e têm como características alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência para se acumular, ou bioconcentrar, nos tecidos dos organismos vivos<sup>1</sup>.

O primeiro tratado global para a eliminação das substâncias tóxicas persistentes foi resultado da Convenção de Estocolmo, realizada em 2001. Este tratado selecionou doze substâncias (conhecidas como as doze sujas): aldrin, endrin, dieldrin, clordano, DDT, toxafeno, mirex, heptacloro, hexaclorobenzeno, PCB, dioxinas e furanos. Estas substâncias compõem uma classe conhecida como Poluentes Orgânicos Persistentes, -POP, que juntamente com outras substâncias que satisfazem os critérios de persistência e toxicidade, compõem o grupo mais abrangente das STP.

Recentemente, através do projeto implementado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) denominada "Avaliação Regional das Substâncias Tóxicas Persistentes", financiado pelo "Global Environment Facility - GEF", a situação

das STP foi avaliada em todo o mundo. O projeto dividiu o globo em 12 regiões geográficas com o objetivo de gerar uma avaliação, em cada região, dos danos e ameaças causadas por estas substâncias, identificando aquelas mais importantes e preocupantes regionalmente, bem como as prioridades de ações de intervenção e de minimização dos impactos previstos pelas características regionais.

O documento da América do Sul foi resultado de um trabalho multidisciplinar que abrangeu oito países: Brasil, Argentina, Paraguai, Uruguai, Chile, Bolívia, Peru e Equador. As STP, selecionadas pelo grupo técnico da América do Sul, do qual o Laboratório de Química Ambiental do IQ/Unicamp fez parte, foram separadas em três grupos: agrotóxicos, compostos industriais e subprodutos não intencionais. Esta separação atendeu à normatização proposta no documento "Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances - Eastern and Western South América Regional Report"<sup>2,3</sup>. Dentre os compostos industriais estão as bifenilas policloradas, dioxinas e furanos, além do hexaclorobenzeno que também está incluído no grupo dos agrotóxicos. Finalmente, no grupo dos agrotóxicos clorados os compostos fontes de maior preocupação por parte do grupo da América do Sul são: aldrin, dieldrin, endrin, *p,p*-DDT, *p,p*-DDE, *p,p*-DDD, hexaclorocicloexanos ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH), endossulfan, heptacloro de clordano. O documento da América do Sul<sup>2</sup> caracteriza as substâncias em três classes de prioridades, tendo em vista as informações de fontes, toxicologia, níveis ambientais e efeitos para a saúde humana. Na classe 1 estão as substâncias de maior prioridade: DDT, lindano, pentaclorofenol - PCP e endossulfan; enquanto as outras substâncias são consideradas de baixa prioridade regional.

Devido à escassez de programas de monitoramento contínuo nos diversos compartimentos ambientais, assim como programas que identifiquem as principais fontes dessas substâncias para o meio ambiente, a maior parte dos dados coletados retratam via de regra o pior cenário, pois são resultados de estudos em áreas contaminadas quase sempre motivados por denúncias, produzindo um banco

\*e-mail: bisinoti@ibilce.unesp.br

de dados que leva a uma avaliação distorcida do cenário nacional.

Dentre as substâncias consideradas de média e alta prioridade, as dioxinas e furanos são aquelas com maiores lacunas de informações, mas sua emissão em processos de tratamento térmico está regulada pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. A resolução CONAMA 316/02 prevê que sistemas de tratamento térmico não podem ter emissões de poluentes que ultrapassem determinados limites, sendo que para dioxinas e furanos este limite é de 0,50 ng/m<sup>3</sup> de ar.

Além da falta de programas federais e estaduais de monitoramento contínuo, os dados gerados nos programas nacionais já finalizados e disponíveis carecem de informações sobre as fontes das STP. Tais fontes devem ser amplamente caracterizadas em qualquer programa de monitoramento, devido à alta persistência destas substâncias no meio ambiente.

Diante deste quadro, esta revisão teve como objetivos apresentar um levantamento da presença das STP em matrizes ambientais no Brasil, bem como identificar algumas das potenciais fontes emissoras destas substâncias para o meio ambiente, através de dados apresentados em publicações científicas de circulação nacional e internacional. As informações das fontes aqui descritas são referentes à produção, importação e exportação das STP no Brasil, além das principais áreas contaminadas com essas substâncias. É necessário destacar que este trabalho é o primeiro levantamento sobre STP realizado no Brasil e, portanto, vem auxiliar na disseminação de informações consideradas escassas pela comunidade científica nacional.

## AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS NO BRASIL

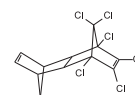
As principais características dos agrotóxicos organoclorados estão descritas nas Tabelas de 1 a 3. Historicamente, o uso de agrotóxicos no Brasil aumentou com a expansão e modernização da agricultura nacional. O controle das pragas, que anteriormente era feito por inimigos naturais ou métodos mecânicos, foi substituído pelo uso de compostos químicos sintéticos. O uso continuado de agrotóxicos sintéticos propiciou o surgimento de resistência das pragas a estes compostos.

Neste período, a população rural foi a mais afetada pelos agrotóxicos, causando a morte de inúmeras pessoas nas décadas de 60-70<sup>4</sup>. O conhecimento do uso destes produtos nem sempre está assentado em fontes disponíveis e confiáveis. Até meados da década de 80, a principal fonte de informação sobre produção, importação e exportação de agrotóxicos clorados no Brasil foi o arquivo de dados estatísticos do antigo Conselho de Desenvolvimento Industrial - CDF<sup>5</sup>. Estes formulários eram preenchidos pela própria empresa química e enviados ao CDI, onde eram organizados em pastas (rotuladas como dados estatísticos). Estas pastas atualmente encontram-se no Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio - MDIC, em Brasília, sendo que esta base de dados não está informatizada.

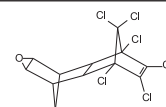
Algumas destas informações também estão disponíveis nos anuários da Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados - ABIQUIM, nos arquivos da biblioteca da

**Tabela 1.** Características das STP da classe dos agrotóxicos clorados

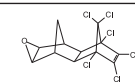
**Aldrin** (1,2,3,4,10,10-Hexaidro-1,4,4a,5,8,8a-hexaidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftaleno). Aldrin é rapidamente metabolizado para Dieldrin tanto pelas plantas como pelos animais e, por esta razão, apresenta persistência moderada e  $t_{1/2}$  no solo de 20-100 dias<sup>2</sup>.



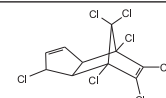
**Dieldrin** (1,2,3,4,10,10-Hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octaidroexo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno). É altamente persistente no solo, com um tempo de vida de 3 a 4 anos em climas temperados, e possui alta tendência à bioconcentração<sup>2</sup>.



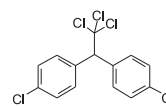
**Endrin** (1,4,5,6,9,9-Hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octaidro-2,7:3,6-dimetanonaft[2,3-b]oxireno). É altamente persistente no solo e em alguns casos já foram relatados  $t_{1/2}$  de até 12 anos<sup>2</sup>.



**Heptacloro** (1,4,5,6,7,8,8-Heptacloro-3a,4,7,7a-octaidro-4,7-metanoindeno). Heptacloro é metabolizado em solos, plantas e animais para *heptacloro epóxido*, que é mais estável em sistemas biológicos, além de cancerígeno. No solo de regiões temperadas o  $t_{1/2}$  é de 0,7-2 anos<sup>2</sup>.

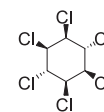


**Diclorodifeniltricloroetano (DDT)** - (1,1,1-Tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil)-etano). Salvou várias vidas no controle de pragas como a malária, porém sua persistência e lipofilicidade causou a morte de vários animais. O DDT é altamente persistente em solos com  $t_{1/2}$  de cerca de 1,1 a 3,4 anos. Também exibe altos fatores de bioconcentração. No ambiente, o DDT tem alta reatividade e atua como interferente endócrino. Ele é metabolizado para DDD e DDE, sendo o DDE produto de degradação da maioria das reações que ocorrem no meio ambiente<sup>2</sup>.



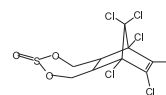
p,p'-DDT

**Hexaclorocicloexanos (HCH)** - (1,2,3,4,5,6-Hexaclorocicloexano. O "HCH técnico" é uma mistura de vários isômeros, incluindo  $\alpha$ -HCH (60-70%),  $\beta$ -HCH (5-12 %) e  $\gamma$ -HCH (10-15%). Os HCH são menos bioacumulativos que outros organoclorados devido as suas baixas lipofilidades, enquanto as altas pressões de vapor facilitam o transporte para longas distâncias na atmosfera. Lindano ( $\gamma$ -HCH) é utilizado como pesticida e preservante de madeira. Apresenta  $t_{1/2}$  no solo superior a 1 ano e atua como interferente endócrino<sup>2</sup>.



Lindano

**Endossulfan** (6,7,8,9,10,10-Hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexaidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxide). O produto técnico contém pelo menos 94% dos isômeros puros,  $\alpha$ - e  $\beta$ - endossulfan. É moderadamente persistente no solo com  $t_{1/2}$  de 50 dias. Os  $t_{1/2}$  no solo são cerca de 35 e 150 dias para os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente). Nas plantas, endossulfan é rapidamente degradado para seu sulfato correspondente. Há evidências de sua atuação como interferente endócrino<sup>2</sup>.



**Pentaclorofenol** O PCP técnico contém traços de dioxinas e furanos. Os  $t_{1/2}$  no solo variam de 23 a 78 dias. Apesar de sofrer biomagnificação na cadeia alimentar é rapidamente eliminado após a interrupção da exposição<sup>2</sup>.



**Tabela 2.** Informações sobre o comércio de agrotóxicos organoclorados no Brasil

DRINS	Aldrin e endrin foram formulados no estado de São Paulo entre 1977 a 1990. Entre 1961 a 1982 um total de 17 mil t e 10,6 mil t de aldrin e endrin foram importados <sup>5</sup> . Recentemente, entre 1989 a 1995, 300 t de aldrin foram importadas, enquanto que entre 1997 a 1998 esta cifra caiu para 0,02 t <sup>6</sup> .
DDT	Início da produção na década de 50. Entre 1959 a 1982, 75,5 mil t de DDT 100% foram produzidos e entre 1959 a 1975 as importações atingiram 31,3 mil t <sup>5</sup> . Segundo o MDIC, entre 1989 a 1991 foram importadas 3,2 mil t de DDT, enquanto que entre 1996 a julho de 2003, este valor foi de 7059 kg <sup>5</sup> . Atualmente uma das possíveis fontes de DDT para o meio ambiente é a produção do pesticida dicofol, o qual pode conter DDT como impureza <sup>2</sup> .
HEPTACLORO	É provavelmente a STP mais ativa no Brasil. Entre 1961 a 1982, 4,7 mil t foram importadas, mas não se tem informação da existência de produção nacional. Segundo o MDIC, entre 1989 a julho de 2003 o total importado foi de 1,7 mil t <sup>6</sup> .
HCH	A produção no Brasil foi iniciada em 1955. Entre 1955 a 1982 o total produzido foi de 18,4 mil t de HCH 100% e no mesmo período <sup>5</sup> o total importado foi de 6,5 mil t. Segundo o MDIC <sup>6</sup> , os únicos registros de importação são após 1996 e totalizam 14 t até julho de 2003. O lindano isolado de seus isômeros também foi comercializado desde a década de 60. Entre 1961 a 1982 o Brasil importou 900 t, enquanto entre 1996 a julho de 2003 o total foi de 600 t. O lindano ainda tem seu uso permitido no Brasil para preservação de madeiras.
ENDOSSULFAN	Os dados históricos mostram que a importação se iniciou na década de 60 e que entre 1962 a 1982 o total importado foi de 6,6 mil t <sup>5</sup> . Mais recentemente, entre 1989 a 2003 a importação atingiu 11,7 mil t <sup>6</sup> . Segundo relatório do IBAMA, o total consumido de endossulfan entre 2000-2003 foi de 16038 t. Essa diferença entre os dados do IBAMA e do MDIC se deve provavelmente aos códigos de importação que, provavelmente, utiliza-se mais de um código para a mesma substância de agrotóxicos <sup>8</sup> .
PCP	Ainda tem seu uso permitido no Brasil como preservante de madeira. Pentaclorofenol e seu sal pentaclorofenato de sódio foram produzidos no Brasil a partir do fim da década de 60. Segundo o CDI, o total produzido do PCP e seu sal até 1982 foi de 22,2 mil t, enquanto a importação neste período foi bem inferior, atingindo 2,0 mil t <sup>5</sup> . Segundo o MDIC <sup>6</sup> , 2,3 mil t de PCP e seu sal foram importadas desde 1989 a julho de 2003.

Obs: Nota-se a falta de informações entre os anos de 1983 a 1988.

**Tabela 3.** Características físico-químicas dos principais agrotóxicos organoclorados

Composto	Número CAS	Solubilidade	Pressão de Vapor	Log
		Kow		
Aldrin	309-00-2	27 µg/L a 25 °C	2,31 x 10 mm Hg a 20 °C	5,17-7,4
Dieldrin	60-57-1	140 µg/L a 20 °C	1,78 x 10 mm Hg a 20 °C	3,69-6,2
Endrin	72-20-8	220-260 µg/L a 25 °C	7 x 10 mm Hg a 25 °C	3,21-5,34
Heptacloro	76-44-8	180 µg/L a 25 °C	0,3 x 10 mm Hg a 20 °C	4,4-5,5
p,p-DDT	50-29-2	1,2-5,5 µg/L a 25 °C	0,02 x 10 mm Hg a 20 °C	6,19
Lindano ( $\gamma$ -HCH)	58-89-9	7 mg/L a 20 °C	3,3 x 10 mm Hg a 20 °C	3,8
Endossulfan	115-29-7	320 µg/L a 20 °C	0,17 x 10 mm Hg a 25 °C	2,23-3,62
Pentaclorofenol	87-86-5	14 mg/L a 20 °C	16 x 10 mm Hg a 20 °C	3,32-5,86

ABIQUIM na cidade de São Paulo. O anuário da ABIQUIM publicado em 1968 disponibiliza os dados de produção e de importação de DDT e HCH entre 1962-1967, enquanto o anuário de 1981 disponibiliza os dados de produção de DDT e HCH entre 1975-1980. Comparando as informações dos anuários da ABIQUIM com os dados estatísticos do CDI observa-se, em geral, concordância entre os dados, sendo que é freqüente uma variação de  $\pm 20\%$ . A principal fonte de informação atual sobre produção, importação e exportação de STP é o endereço eletrônico do MDIC<sup>6</sup>. Este serviço disponibiliza todos estes dados desde 1986 até os dias de hoje.

#### Produção, importação e exportação de pesticidas clorados no Brasil

Os pesticidas definidos como prioritários pelo grupo da América do Sul do projeto UNEP tiveram grande uso no Brasil, tanto através de importações e da formulação a partir dos princípios ativos importados, como através da síntese dos produtos técnicos. A Tabela 2 resume os dados disponíveis de formulação e importação relacionados às prin-

cipais STP utilizadas no Brasil, com base nas informações coletadas no CDI<sup>5</sup> e no endereço eletrônico do MDIC<sup>6</sup>. Atualmente, os pesticidas clorados caracterizados como STP e ainda em uso no Brasil, com exceção do Endossulfan, são utilizados para a preservação de madeira.

Finalmente, com relação à exportação segundo os dados das pastas estatísticas do CDI<sup>5</sup>, apenas o DDT e o Lindano eram importados nas décadas de 70 e 80. O período de maior exportação foi em 1982, quando até mesmo Aldrin 95% foi exportado (num total de 29 t para este ano). A escassez de informações sobre exportação pode ter dois significados: este levantamento não era realizado de forma de rotina ou o ano de 1982 foi atípico com relação às exportações de STP no Brasil.

#### Legislação referente aos usos dos agrotóxicos organoclorados no Brasil

É comum encontrar textos que afirmem que todos os agrotóxicos clorados estão banidos no Brasil, enquanto outros mencionam a restrição dos mesmos para vários usos. Historicamente, a primeira por-

taria que definiu o uso destes compostos foi a Portaria nº 10/SNVS de 08/03/1985. Nela é atribuída à Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos, DINAL, a elaboração da relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários. Dentre estas substâncias estão várias STP. Já a Portaria nº 329/MA de 02/07/1985, proíbe em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados à agropecuária (dentre outros: aldrin, HCH, DDT, dodecacloro, endrin, heptacloro, lindano, endossulfan e pentaclorofenol). No entanto, esta mesma portaria permite exceções para o uso de iscas formicidas à base de aldrin e dodecacloro, o uso de cupinicidas à base de aldrin para atividades de florestamento e reflorestamento, o uso em campanhas de saúde pública de combate a vetores de agentes etiológicos de moléstias e o uso emergencial na agricultura, a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura - SNAD. Em 1988, a Portaria nº 153 de 7/7/1988 alterou a Portaria 329 e autorizou a comercialização, o uso e a distribuição destes compostos, em caráter emergencial na agricultura, a critério da SNAD, além do uso e da distribuição quando destinados exclusivamente à preservação de madeiras, em conformidade com as normas a serem estabelecidas pelo Instituto Brasileiro do Desenvolvimento Florestal - IBDF. Portanto, a partir de 1985, o uso dos agrotóxicos clorados ficou restrito<sup>7</sup>.

A portaria do Ministério da Saúde (Portaria nº 11/SVS-MS DE 08/01/1998) exclui algumas substâncias da relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil como produtos domissanitários. Atualmente, os únicos agrotóxicos clorados caracterizados como STP e ainda em uso no Brasil são aqueles utilizados para a preservação de madeira, no entanto o Heptacloro teve seu uso proibido no país em 30/12/04 após o cancelamento pelo IBAMA dos registros dos produtos à base desse ingrediente ativo (publicado em 30/12/04, seção 3, p. 140)<sup>7,8</sup>.

### Áreas contaminadas com STP no Brasil

Locais altamente contaminados são conhecidos como “hotspots”. Paulínia/SP e Cidade dos Meninos/RJ são dois desses locais nacionalmente conhecidos. Paulínia possuía uma indústria da Shell S/A que fabricava os drins (aldrin, endrin e dieldrin)<sup>9</sup>. Cidade dos Meninos possuía uma fábrica do Instituto de Malaria de Duque de Caxias, vinculado ao Ministério da Saúde. O local está contaminado com HCB, devido ao abandono de 400 t do produto<sup>10,11</sup>.

A Gerdau S.A. de Porto Alegre (RS) foi responsabilizada por causar contaminação com metais tóxicos e PCB (Ascarel 1254). O caso Rhodia S.A., na Baixada Santista (SP), é um dos mais conhecidos devido a sua dimensão. A existência de 11 lixões clandestinos que abrigavam organoclorados descartados pela empresa veio a público em 1984. A planta de Cubatão fabricava pentaclorofenol (PCP), pentaclorofenaco de sódio, tetracloretileno e tetracloreto de carbono. Os principais resíduos da fabricação eram hexaclorobenzeno (HCB), entre outros organoclorados. Em 1993, a unidade química de Cubatão e seu incinerador foram paralisados devido à contaminação do solo e do lençol freático com os organoclorados: PCP (pó-da-china) e HCB. Outro caso de contaminação pela Shell ocorreu na Vila Carioca, SP, em uma área de 180 mil m<sup>2</sup>. A empresa manteve uma unidade para armazenamento de combustíveis e agrotóxicos. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB confirmou a contaminação das águas subterrâneas da região por benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, metais tóxicos e os organoclorados aldrin, dieldrin e isodrin. O primeiro caso envolvendo “hostspots” de dioxinas no país foi descoberto na empresa

Solvay Indupa do Brasil. Na sua unidade em Santo André (SP) existe um depósito a céu aberto contendo mais de 1 milhão de t de cal contaminada com dioxinas. Esta cal era comercializada para ser usada na secagem de farelo de polpa cítrica exportada para países europeus, onde servia de ração para gado. Após serem encontrados níveis alarmantes de dioxina no leite produzido na Alemanha foi identificada a fonte de contaminação como sendo o farelo proveniente do Brasil. Segundo relatórios do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES e do laboratório alemão Ergo, algumas amostras atingiram 56 µg dioxina/kg de cal<sup>12</sup>, valores considerados altíssimos. Outros casos de locais contaminados estão descritos no documento publicado pelo Ministério de Meio Ambiente intitulado “Perfil Nacional da Gestão de Substâncias Químicas”<sup>11</sup>.

### HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os PAH compõem uma classe de STP caracterizada como subprodutos não intencionais. Estas substâncias são formadas tanto por fontes naturais como por fontes antrópicas, sendo que as atividades antrópicas são as principais responsáveis pelos PAH no meio ambiente<sup>13</sup>. As fontes naturais são consequência da síntese por bactérias, plantas e fungos, além das combustões (incêndios florestais ou emissões vulcânicas). As fontes antrópicas podem ser tanto pirolíticas (queima de combustíveis fósseis e incineração de lixo, por ex.)<sup>14</sup> como petrogênicas (óleos crus contêm 0,2 a 7% de PAH, por ex.)<sup>14</sup>. No Brasil as fontes petrogênicas são tão importantes quanto as pirolíticas, devido à intensa extração de óleo cru e à produção de gasolina e diesel nas refinarias. Além disso, um grande número de tanques de postos de gasolina do país apresenta ou já apresentou vazamentos, resultando em emissões de PAH de origem petrogênica para os corpos aquáticos.

O grupo dos PAH consiste de compostos com dois ou mais anéis aromáticos fundidos e que podem ser divididos em dois subgrupos: compostos de baixo peso molecular, formados por 2 e 3 anéis aromáticos fundidos (antraceno, acenafteno, acenaftaleno, fluoreno, naftaleno e fenantreno), e os de alto peso molecular com 4, 5 e 6 anéis fundidos (pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(g,h,i)perileno). Na Figura 1a estão mostrados alguns compostos da classe dos PAH. A persistência dos PAH no meio ambiente varia com a massa molecular, sendo os de baixa massa molecular degradados mais facilmente ( $t_{1/2}$  no sedimento de 9 a 43 dias para o naftaleno e antraceno, respectivamente), enquanto os de alta massa molecular são mais persistentes (valores de  $t_{1/2}$  em solos e sedimentos atingem alguns anos)<sup>15</sup>.

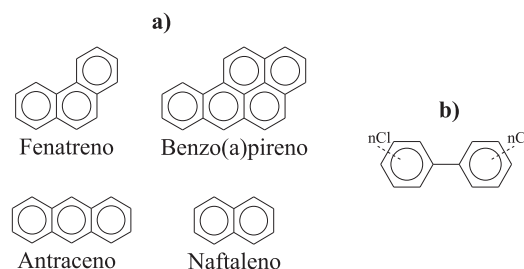


Figura 1. a) Exemplos dos compostos da classe dos PAH, b) Estrutura genérica das bifenilas policloradas

### Contribuição das fontes pirogênicas de PAH

O mecanismo de formação dos PAH durante a combustão incompleta de material orgânico ainda não é completamente compreendido. Acredita-se que duas reações distintas estão envolvidas,

a pirólise e a pirossíntese. A pirólise é consequência da quebra parcial de compostos orgânicos em moléculas menores e mais insustentáveis a altas temperaturas, enquanto a pirossíntese é consequência da recombinação destes fragmentos (normalmente radicais), gerando hidrocarbonetos maiores e relativamente estáveis. Em geral, qualquer composto orgânico contendo carbono e hidrogênio pode servir como precursor de PAH<sup>16</sup>.

Neste trabalho, a avaliação da identificação das principais fontes pirogênicas de PAH foi realizada através do uso de um método desenvolvido pela EPA<sup>17</sup>. O método intitulado “*Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter*” tem o objetivo de auxiliar na identificação das principais atividades produtoras dos PAH prioritários através de fatores de emissão característicos das várias fontes destes compostos. Estes fatores foram determinados para dois grupos de compostos PAH, o primeiro grupo compreende todos os 16 compostos prioritários definidos pela EPA, e o segundo compreende apenas 7 dos 16 compostos prioritários (Tabela 4), identificados pelo IARC (Agência Internacional para a Pesquisa do Câncer) como cancerígenos em animais<sup>17</sup>.

**Tabela 4.** Compostos da classe dos PAH utilizados no cálculo das emissões pela EPA. Os compostos destacados(\*) são os 7 cancerígenos definidos pelo IARC

Compostos da classe dos PAH			
Naftaleno	Fenantreno	Benzo(a) antraceno*	Benzo(a) pireno*
Acenaftaleno	Antraceno	Criseno*	Indeno(1,2,3c,d) pireno*
Acenafteno	Fluoranteno	Benzo(b) fluoranteno*	Dibenzo(a,h) antraceno*
Fluoreno	Pireno	Benzo(k) fluoranteno*	Benzo(g,h,i) perileno

Esses fatores de emissão foram aplicados às atividades brasileiras produtoras de PAH, resultando em um total emitido de 7346 t/ano de PAH e apontando 2 fontes como as responsáveis por 94,8% das emissões para a atmosfera: 83,8% referente a contribuição de queima de lenha e 11,1% referentes às queimadas (Tabela 5). A comparação dos resultados desse trabalho com os resultados apresentados para os países desenvolvidos mostra que a importância das fontes varia bastante. Enquanto nos Estados Unidos à incineração controlada de resíduos é uma das principais fontes de PAH, no Brasil esta atividade não representa nem mesmo 0,1% do total das emissões devido ao escasso número de incineradores instalados no país.

## BIFENILAS POLICLORADAS – PCB

As bifenilas policloradas são compostos caracterizados pela presença de anéis aromáticos halogenados (Figura 1b). Esta classe de compostos foi introduzida em 1929 e produzida em diversos países (denominados de aroclor, clophen, phenoclor etc.). Teoricamente esta classe compreende 209 compostos, mas apenas 130 deles são encontrados em produtos comerciais.

A grande disseminação de produtos contendo PCB deve-se principalmente as suas propriedades físico-químicas. Dentre elas destacam-se: alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Isto possibilitou o emprego de misturas técnicas contendo PCB em diversos setores industriais. A solubilidade dos PCB em água decresce com o aumento do número de átomos de cloro na molécula e varia entre 0,01 a 0,0001 µg/L a 25 °C. Os valores de pressão de vapor variam entre 1,6 a 0,003x10<sup>-6</sup> mm Hg a 20 °C, enquanto que

**Tabela 5.** Resumo das principais fontes emissoras de PAH para a atmosfera no Brasil

Fontes de PAH	Massa emitida em 10 <sup>6</sup> g/ano 7-PAH	Massa emitida em 10 <sup>6</sup> g/ano 16-PAH
Fogão a lenha	380,0	6100,0
Lareira	6,0	32,0
Carvão	—	2,0
Queima madeira industrial	—	36,0
Óleo combustível destilado	—	11,0
Produção primária de alumínio	41,0	140,0
Craqueamento catalítico	1,1	22,0
Produção de coque	3,3	41,0
Indústria de papel	0,4	70,0
Queimadas	310	820,0
Fumaça de cigarro (g/cigarro)	5,7	38,0
TOTAL	746 t/ano	7346 t/ano

os valores de log  $k_{ow}$  variam entre 4,3-8,3.

Na década de 80 estes compostos foram muito utilizados como capacitores dielétricos, fluidos hidráulicos, fluidos de transferência de calor e plastificantes. Apesar de atualmente o uso de PCB estar proibido em todo o mundo, este grupo de compostos ainda pode ser encontrado nos sedimentos de vários corpos aquáticos, devido a sua alta persistência no meio ambiente e a sua capacidade de bioacumular nos seres vivos. Comercialmente, os PCB eram encontrados como misturas contendo, em média, de 21-68% em massa de cloro e estão quase sempre acompanhados de impurezas de dibenzofuranos policlorados (DFPC), compostos também bastante tóxicos aos organismos vivos<sup>18</sup>.

Os PCB foram utilizados como misturas e aquelas mais comercializadas nos Estados Unidos foram os Arocloros 1242, 1248, 1254 e 1260, que provavelmente também foram os mais utilizados no Brasil uma vez que a maioria da importação era oriunda da empresa americana Monsanto. As principais características de algumas misturas de arocloro estão descritas na Tabela 6. O produto comercial de PCB utilizado no Brasil é conhecido como óleo ascarel, que contém cerca de 40-60% (m/m) de PCB.

**Tabela 6.** Propriedades físicas e químicas de algumas formulações técnicas de Arocloros

	1242	1254	1260
Pressão de vapor (mm Hg, 20 °C)	9,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,8 x 10 <sup>-4</sup>	0,9 x 10 <sup>-4</sup>
Solubilidade em água (µg/L)	200-700	12-70	3-25
Massa molecular média	261	327	372
Número de átomos de cloro	2-4	4-6	5-7

Os PCB apresentam tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) estimados que variam de algumas semanas até 2 anos no ar e, com exceção dos mono e diclorobifenilas, mais de 6 anos em solos aeróbios e sedimentos. Os PCB também apresentam longos tempos de meia-vida em peixes adultos ( $t_{1/2} > 10$  anos). Sua toxicidade aguda em mamíferos é geralmente baixa, no entanto, eles atuam como interferentes endócrinos<sup>19,20</sup>.

## Legislação referente aos PCB no Brasil

A portaria Internacional nº 019, do Ministério do Interior, do Ministério da Indústria e do Comércio e do Ministério das Minas e Energia, de 29/1/1981, proíbe a implantação de processos que te-

nam como finalidade a produção de PCB e o uso e a comercialização de PCB. Esta Portaria também determina que a substituição dos equipamentos de sistema elétrico, em operação, somente poderá ser feita por outro que não contenha PCB.

### Fontes de PCB no Brasil

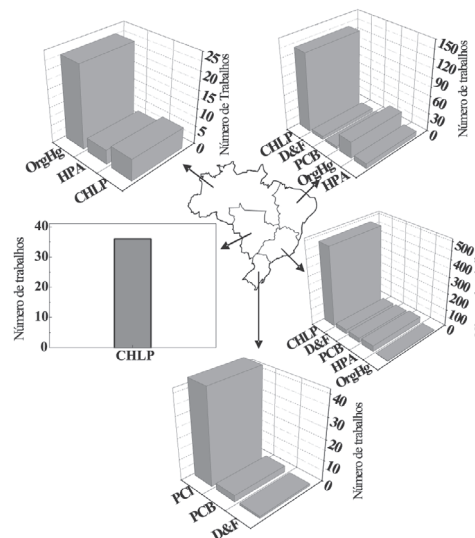
A estimativa da produção mundial de PCB é de 1.200.000 t, dos quais 15% foram utilizados pelos países em desenvolvimento. A estimativa do estoque brasileiro é de 80.000 t<sup>2</sup>, representando 6,7% de todo o PCB utilizado no mundo. Apesar da utilização do produto ter sido proibida no início dos anos 80, ainda há no Brasil cerca de 250.000 a 300.000 t de ascarel em uso, segundo estimativas da gerência da Siemens, empresa que libera a exploração dos serviços de troca do produto<sup>21</sup>. Há também um mercado clandestino não contabilizado. Enquanto cerca de 120.000 t de ascarel são usados em equipamentos de indústrias petroquímicas e siderúrgicas, aproximadamente 100.000 t estão concentrados em indústrias de pequeno porte e a mesma quantidade em concessionárias de energia<sup>21</sup>. Estas informações são conflitantes devido à falta de um inventário nacional.

O setor elétrico é uma fonte ativa de PCB para o ambiente através da estocagem primária deste passivo ambiental. No estado de São Paulo as subestações inativas de energia elétrica já apresentaram diversos casos de vazamentos do óleo. Na subestação de Varnhagen, 40.000 L de ascarel contaminaram 5000 m<sup>2</sup> da Floresta Nacional de Ipanema e a Vila São João de Ipanema<sup>22</sup>. As informações geradas pelas companhias elétricas indicam um passivo bem menor: por ex., Furnas Centrais Elétricas, uma líder no setor de energia elétrica gerando 66% da demanda energética brasileira, divulga em seu site um estoque de 140 t de PCB em processo de incineração com o prazo para ser concluído em 1999, sendo que em 2003 a página ainda não havia sido atualizada<sup>23,24</sup>. Por outro lado, em 1997 a Eletropaulo, maior distribuidora de energia elétrica na América Latina, responsável pela distribuição a 14 milhões de pessoas no estado de São Paulo, assumiu um passivo de 562 t de PCB. A siderúrgica CSN, no Rio de Janeiro, planeja eliminar 800 t de ascarel contido em transformadores até o ano de 2007, incinerando 80 t/ano<sup>21</sup>.

O problema da ingerência dos resíduos municipais e industriais, principalmente nas grandes cidades, também atua agravando a contaminação de PCB no meio ambiente. A incineração destes resíduos é um processo bastante dispendioso, principalmente para empresas de pequeno e médio porte, que muitas vezes realizam descargas ilegais de efluentes nos corpos aquáticos. As informações de estoques de PCB encontradas na literatura são muitas vezes desencontradas, e este descompasso comprova a necessidade urgente de se realizar no Brasil um levantamento nacional de PCB em depósitos e em uso no país.

### CONCENTRAÇÃO DAS STP NAS MATRIZES AMBIENTAIS

Este estudo também sumariza o levantamento de dados da literatura (periódicos nacionais e internacionais, além de teses e dissertações) sobre a concentração de STP nas matrizes: água, solo, sedimento, ar, vegetação, animais e seres humanos. De um total de 1000 informações (considerando apenas os trabalhos em que os resultados de STP estiveram acima dos limites de quantificação dos métodos empregados) foi possível criar um cenário nacional com relação às concentrações de STP<sup>2</sup> (Figura 2). Devido à dificuldade de acesso a todos os periódicos e/ou teses e dissertações, certamente nem todos os dados existentes sobre STP gerados no Brasil foram contemplados. Os principais resultados desta compilação estão descritos a seguir, separados por matrizes ambientais.



**Figura 2.** Distribuição da quantidade de publicações consideradas em diversas matrizes ambientais por região no Brasil. PCL, D&F, PCB, OrgHg, PAH referem-se, respectivamente, a policlorados, Dioxinas e Furanos, Bifenilas Policloradas, Organomercuriais e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

### Ar

A atmosfera é reconhecida como um dos principais meios transportadores das STP 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. Um estudo<sup>24</sup> sobre dioxinas e furanos mostra que os valores medidos para Cubatão (SP) variaram, entre 38-48 fg *I-TEQ*/m<sup>3</sup>; para São Paulo (SP) entre 86-169 fg *I-TEQ*/m<sup>3</sup>; para Araraquara (SP) entre 16-267 fg *I-TEQ*/m<sup>3</sup>; para Cantagalo (RJ) foi de 28 fg *I-TEQ*/m<sup>3</sup>; para Santa Cruz (RJ) foi de 994 fg *I-TEQ*/m<sup>3</sup>; para Barra Mansa (RJ) variaram entre 18-839 fg *I-TEQ*/m<sup>3</sup> e para Volta Redonda (RJ) foi de 3 fg *I-TEQ*/m<sup>3</sup>, sendo que a unidade *I-TEQ* é definida como o cálculo da concentração de cada congêner dioxina/furano pelo fator de toxicidade equivalente internacional (*I-TEF*).

Para os PAH, Zancull e colaboradores<sup>25</sup> encontraram altas concentrações na área industrial de Cubatão (valor médio de 55 ng/m<sup>3</sup>), enquanto que na cidade de São Paulo a concentração variou de 3 a 15 ng/m<sup>3</sup>. Em outro trabalho no estado de São Paulo (Araraquara)<sup>26</sup> os resultados variaram entre abaixo do limite de detecção (LD) até 0,7 ng/m<sup>3</sup>. Bereta<sup>27</sup> analisando o ar para a região de Salvador (BA) mostrou valores entre 0,3 e 2,7 ng/cm<sup>3</sup>, enquanto na Região Amazônica (AM) Vasconcelos e colaboradores<sup>28</sup> encontraram valores na ordem de 3-20 ng/cm<sup>3</sup>.

Os PCB também foram alvo de estudo na atmosfera brasileira em diferentes trabalhos. Os valores de PCB na atmosfera de Araraquara, Cubatão e São Paulo (SP) variaram de 2-6,5 ng/m<sup>3</sup> e de 6-1344 ng/m<sup>3</sup>/dia (para os valores de deposição)<sup>25-28</sup>.

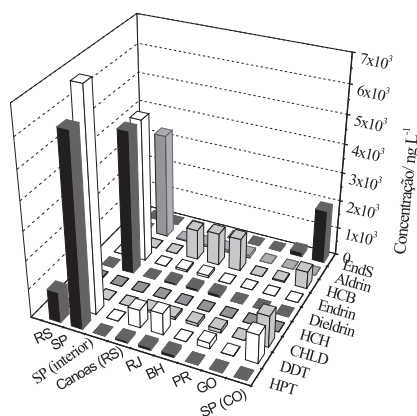
### Solo

A contaminação de solos pelas STP freqüentemente ocorre como conseqüência do uso destas substâncias nas atividades agrícolas. Neste compartimento, as STP 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 STP em solos refere-se aos agrotóxicos clorados em locais considerados contaminados. Krauss e colaboradores<sup>29</sup>

avaliaram a presença de dioxinas, furanos e PCB em solos da Amazônia. Os níveis encontrados variaram entre 0,2-0,4 ng TEQ/kg para PCDD e PCDD e PCDF, e entre 0,1-7,7 g/kg para PCB<sup>29</sup>. Em estudo realizado por Torres e colaboradores<sup>30</sup> foi detectado DDT em solos na Amazônia em baixas concentrações (valor médio de 100 µg/kg), cuja presença foi atribuída ao seu emprego nas campanhas de combate à malária.

## Água

As STP estão freqüentemente presentes nos corpos aquáticos como consequência 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. Na Figura 3, encontram-se ilustrados os valores de concentração de STP em águas.



**Figura 3.** Valores encontrados de STP 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

Este compartimento é bastante estudado com relação às STP em várias regiões do Brasil, sendo que, apenas alguns estudos encontram valores acima dos limites de detecção dos métodos analíticos. Dentre eles, destaca-se o trabalho desenvolvido na cidade de Canoas (RS) pela CETESB<sup>31</sup>. Devido à contaminação proveniente de uma fábrica de agrotóxicos, os valores de agrotóxicos atingiram concentrações de 20 a 400 vezes maiores que os legislados pela antiga Resolução CONAMA 20/86<sup>32</sup>, hoje CONAMA 357/05<sup>33</sup>. Os valores máximos obtidos para alguns agrotóxicos foram: 800 ng/L para DDT, 220 ng/L para heptacloro, 6000 ng/L para HCH e 1000 ng/L para dieldrin.

A maioria dos resultados coletados sobre as STP neste compartimento foi gerada no estado de São Paulo<sup>34-42</sup> e todos indicam a presença de STP em baixas concentrações nos corpos aquáticos e abaixo dos limites legislados pela Resolução CONAMA 357/05<sup>33</sup>. Recentemente, a CETESB realizou um monitoramento de dioxinas e furanos na Baixada Santista (SP) e os valores encontrados estiveram abaixo do limite de detecção analítico (<1 µg/L)<sup>31</sup>.

Para a região Nordeste, no estuário de Itamaracá no estado de Pernambuco, Telles<sup>43</sup> detectou vários compostos organoclorados (PCB e agrotóxicos), sendo que todos os valores estavam abaixo dos limites de quantificação dos métodos analíticos. No Rio Ipojuca (também em Pernambuco) foram encontradas concentrações de heptacloro e HCH atingindo valores máximos de 50 e 4 mg/L, respectivamente<sup>44</sup>. Nos rios do sul da Bahia as concentrações aquosas

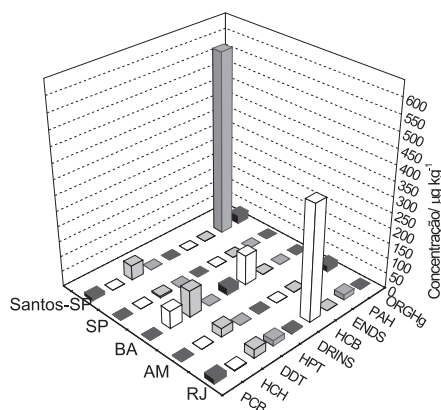
de HCH variaram de <0,005 a 0,41 µg/L, segundo trabalho de Berbert e colaboradores<sup>45</sup>.

Os programas de monitoramento de qualidade das águas realizados pelas companhias de abastecimento de água no Brasil são parte das exigências impostas na Legislação de potabilidade (Portaria 518 do Ministério da Saúde de 25/3/2004)<sup>46</sup>. Além disso, esta Portaria exige ainda que os resultados sejam divulgados à sociedade. No entanto, durante a execução do presente trabalho de coleta de dados ficou evidente a dificuldade, e até mesmo a impossibilidade na obtenção destes dados de várias companhias de abastecimento. Um dos poucos programas de monitoramento ao qual se obteve acesso é o realizado pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), na cidade de Santo André. O relatório referente aos anos de 2000 a 2002 apresentou um único composto (pentaclorofenol a 0,02 µg/L) acima dos limites de quantificação dos métodos analíticos<sup>42</sup>.

Uma outra classe de compostos, também constituinte do grupo das STP e de grande importância devido a sua elevada toxicidade e capacidade de bioacumulação no ambiente, é aos compostos organomercuriais (OrgHg). Os poucos dados na literatura referentes a estes compostos estão relacionados às regiões com atividade mineradora, devido à possível formação destes compostos a partir do Hg<sup>2+</sup> por mecanismos bióticos e/ou abióticos<sup>47-52</sup>. Na Amazônia, os trabalhos de Roulet e colaboradores<sup>51</sup> e de Bisinoti e Jardim<sup>47-49</sup> apresentaram valores de metilmercúrio (o mais tóxico dos compostos organometálicos)<sup>48</sup> entre 0,01 e 3 µg/L.

## Sedimentos

O sedimento é considerado o compartimento mais importante para o estudo do impacto das STP no meio ambiente, pois é aqui que as STP apresentam os maiores tempos de residência. Os compostos encontrados com maior freqüência na literatura acessada foram DDT, HCH, PCB e heptacloro<sup>2,15,53-56</sup>. O cenário das STP nos sedimentos para o Brasil encontra-se ilustrado na Figura 4.



**Figura 4.** 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, Aldrin+Endrin+Dieldrin, Heptacloro, Diclorodifeniltricloroetano, Hexacloroexano e Bifenilas Policloradas

Torres e colaboradores<sup>55</sup> analisaram amostras de sedimentos do Rio Paraíba do Sul-Guandu, no estado do Rio de Janeiro, única fonte de abastecimento de água potável para cerca de 10 milhões de pessoas da região metropolitana. Dentre as STP avaliadas, o DDT apresentou as maiores concentrações, sendo a média dos valores de 225 ng/g, enquanto os PCB e HCH estavam abaixo dos limites de

quantificação dos métodos. Com relação aos PAH, o ponto de coleta na cidade de Volta Redonda apresentou concentrações de 40 vezes acima dos valores médios para a bacia.

Com relação aos compostos organometálicos, Wasserman e colaboradores<sup>56</sup> realizaram a especiação das formas orgânicas de mercúrio em sedimentos provenientes da Baía de Sepetiba (RJ). Os valores médios de metilmercúrio ficaram entre < LD a 3,5 µg/kg, enquanto para o dimetilmercúrio estes valores atingiram 12,3 µg/kg.

Godoi e colaboradores<sup>57</sup> realizaram a especiação de formas orgânicas do estanho em sedimentos marinhos do estado de São Paulo (região de Cananéia, Santos, Guarujá, São Sebastião e Ubatuba). Os valores dos compostos orgânicos do estanho foram mais elevados no mês de dezembro (90-847 µg/kg) quando comparados ao mês de abril (20-224 µg/kg) do mesmo ano. Esta diferença foi associada ao fato de dezembro ser mês de férias e, portanto, ocorrer um aumento no número de embarcações nas regiões coletadas.

### Animais

A contaminação dos animais pelas STP é consequência da alta afinidade lipofílica dessas substâncias e, conseqüentemente, alto poder de bioacumulação. É importante destacar que cerca de 45% dos dados coletados das STP no Brasil se referem à presença dessas substâncias em moluscos bivalves e peixes<sup>2</sup>. O estudo desenvolvido por Farrington e Trip<sup>58</sup>, constante do Programa Mussel Watch, teve uma contribuição importante para aumentar este banco de dados nacional. No Mussel Watch, foram monitorados os compostos DDT, PCB, clordano e HCH nos bivalves das áreas costeiras do Brasil. Um outro trabalho de destaque foi realizado pela CETESB na região de Santos-Cubatão e avaliou um total de 2242 animais (peixes e moluscos bivalves), sendo os PCB e PAH as STP mais freqüentemente encontradas<sup>15</sup>.

Tabela 7 apresentada a faixa de concentração das diferentes STP em peixes no Brasil, sendo que todos os valores de metilmercúrio são para a região Amazônica. O DDT também foi detectado em peixes da Amazônia<sup>59</sup>, indicando a aplicação deste pesticida na região.

### Seres humanos

Uma das maiores fontes de contaminação para os seres humanos é a alimentação, principalmente através da ingestão de peixes e do consumo de águas contaminadas; no entanto, o ar ambiente também pode ser uma fonte importante para a exposição das pessoas a essas substâncias. 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.

Muitos dados para o estado de SP foram gerados pelo Instituto Adolfo Lutz, indicando que os principais grupos populacionais contaminados com as STP (HCH, DDT, dieldrin e HCH) são aqueles que trabalham ou trabalharam em indústrias que produziam estas substâncias tóxicas<sup>40,60,63</sup>, uma vez que os grupos expostos apresentavam valores até 10 vezes superiores aos encontrados na população controle.

Os valores das STP nas amostras de leite materno no Brasil variaram para DDT de 1-2200 µg/L, para HCH de 2-270 µg/L, para HCB de 1-89 µg/L e para o Dieldrin de 1-10 µg/L<sup>64-73</sup>. As amostras de cabelo foram avaliadas para metilmercúrio e apresentaram concentrações variando entre 24 a 38000 µg/kg.

### 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, sendo que na grande maioria dos estudos, os valores das STP estavam abaixo dos valores permitidos pela legislação brasileira vigente na época e, portanto, não incorporados neste trabalho.

Lemes e colaboradores<sup>72</sup> avaliaram a presença de endossulfan em polpas de laranja, maracujá, maçã, mamão, morango, tomate e batata, estando os valores encontrados abaixo do limite de detecção analítico. Lara e colaboradores<sup>63</sup> detectaram HCH em óleo de milho (430 µg/kg), óleo de algodão (240 µg/kg), tomate (8 µg/kg), beterraba (12 µg/kg), feijão (38 µg/kg), batata (1 µg/kg) e cenoura (9 µg/kg).

Pupin e colaboradores<sup>73</sup> analisaram HCH em 40 amostras de óleo de azeite disponível no mercado brasileiro. As concentrações de HCH nas amostras variaram entre 90-970 mg/kg, valor acima do recomendado para consumo humano.

Outro estudo de grande abrangência foi realizado por Barretto e colaboradores<sup>74</sup> onde foram analisados endossulfan, DDT, Dieldrin e HCH em 242 amostras de frutas e verduras. Na maioria das amostras, a concentração encontrada esteve abaixo do limite de detecção analítico. Ungaro e colaboradores<sup>75</sup> também avaliaram a contaminação de legumes e frutas (201 amostras) por compostos organoclorados. Esse estudo permitiu detectar resíduos de DDT, endrin, aldrin e dieldrin em amostras de legumes (tomate e pepino) e de frutas (morango, pêra, melão, figo e maracujá).

De Paula e colaboradores<sup>76</sup> avaliaram a presença das STP em gordura bovina. De um total de 3.000 amostras analisadas somente 3,2% apresentaram valores de DDT, dieldrin, heptacloro e HCH acima do limite de detecção analítico.

### CONCLUSÕES

Como pode ser observado na Figura 2, a maioria dos resultados disponíveis sobre monitoramento de STP refere-se à região sudeste do país, o que pode ser explicado uma vez que a região concentra mais que 50% das atividades acadêmicas do país e, além disso, o órgão ambiental do estado de São Paulo (CETESB) tem um dos mais antigos programas de monitoração implementado no Brasil.

Com base neste trabalho é possível concluir que apesar das STP estarem parcialmente banidas no Brasil (com exceção dos preservantes de madeira) algumas destas substâncias são encontradas em diversas matrizes ambientais, atingindo valores muito acima dos limites legislados, em áreas consideradas críticas. Isto se deve ao fato destas substâncias refletirem o histórico passado em um período em que os programas de gerenciamento de resíduos eram praticamente inexistentes. Desta maneira, muitas das STP são

**Tabela 7.** Faixa de STP nos músculos de peixe (µg/kg úmido de lipídeos). Valores corrigidos para o conteúdo de lipídeos

PCB	HCH	DDT	Aldrin	Dieldrin	MetilHg	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



encontradas nas diversas matrizes ambientais ocasionando sérios problemas ambientais e riscos à saúde humana, envolvendo sua dinâmica, transformação e biomagnificação no ambiente.

Para um melhor conhecimento do impacto das STP para a saúde humana e da biota seria necessário investir em projetos que avaliem os efeitos da exposição das STP nos grupos populacionais mais expostos. Esta é sem dúvida a principal lacuna com relação às informações destas substâncias no Brasil. Além disto, as fontes ainda são pouco inventariadas e, constantemente, não incluídas em programas de monitoramento, indicando uma segunda importante lacuna sobre o tema.

A realização deste levantamento comprovou as suspeitas de que os dados sobre STP no Brasil, apesar de não serem escassos, não são totalmente disponibilizados para a sociedade civil. Além disso, ficou evidente que as universidades têm cada vez mais assumido programas de monitoramento sendo que, em alguns casos, ao se engajarem na rotina de monitoração, deixam de lado seu papel principal, que é o de realizar pesquisas inovadoras. Isto se dá provavelmente pela omissão do Estado na área do monitoramento ambiental. Cabe ainda destacar que os dados atuais sobre concentração de STP nas diversas matrizes ambientais demonstram o pior cenário, pois na maioria das vezes o monitoramento é realizado em locais com suspeita de contaminação indicando, portanto, a necessidade emergente de programas destinados ao conhecimento da concentração das STP em regiões pouco impactadas.

Finalmente, é importante destacar que este é o primeiro levantamento deste tipo realizado no Brasil. Certamente, vários trabalhos não foram aqui contemplados, por motivos já justificados. Porém, este estudo deve ser considerado como um levantamento preliminar, que pode servir para suscitar a crítica e o interesse da comunidade científica atuante na área.

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho teve o apoio do GEF/UNEP, bem como de órgãos como Instituto Adolfo Lutz, Ministério do Meio Ambiente, Ministério do Desenvolvimento da Indústria e Comércio, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM).

## REFERÊNCIAS

- Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M.; *Environmental Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-Interscience: USA, 1995.
- <http://www.unep.org/gef>, acessada em Janeiro 2003.
- Barra, R.; Colombo, C.; Eguren J.; Jardim, W. F.; Gamboa, G. N.; Mendonza, G.; *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *185*, 1.
- Bull, D.; *Pragas e Venenos: Agrotóxicos no Brasil e no Terceiro Mundo*, Ed. Vozes: Petrópolis, 1986.
- CDI - Conselho de Desenvolvimento Industrial, antigo órgão do MDIC - Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio. Pasta de Dados Estatísticos, 1982. Disponível em arquivo do MDIC, Brasília.
- <http://aliceweb.mdic.gov.br>, acessada em Setembro 2003.
- IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Brasil; *Relatório técnico*, 1992.
- Relatório de Consumo de ingredientes ativos de Agrotóxicos e afins no Brasil*, IBAMA - DILIQ, Publicação Restrita, Brasília, 2003.
- Ghiselli, G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.
- Braga, A. M. C. B.; Krauss, T.; *Organohalogen Compounds* **2000**, *46*, 354.
- Perfil Nacional da Gestão de Substâncias Químicas - CONASQ, Brasil, 2004.
- Malisch, R.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 1041.
- Dabestani, R.; Ivanov, I. N.; *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 10.
- Li, K.; Christensen, E. R.; van Camp, R. P.; Imamoglu, I.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2896.
- CETESB - Companhia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo; *Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*, relatório técnico, 2001.
- Lee, L. M.; Novotny, M. V.; Bartle, K. D.; *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*, Academic Press: USA, 1981.
- EPA - Environmental Protection Agency; *Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter*, EPA-454/R-98/014, 1998.
- Baird, C.; *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and Company: USA, 1995.
- Erickson, M.; *Analytical Chemistry of PCBs*, Lewis Publishers: USA, 1997.
- Colborn, T.; Dumanoski, D.; Myers, J. P.; *Our Stolen Future*, Plume: USA, 1997.
- Costa, C.; *Brasil Energia* **2000**, *240*, 89.
- <http://www.estado.estadao.com.br/editorias/2001/08/27/cid016.html>, cessada em Outubro 2002.
- <http://www.cebds.com/praticas-empresariais/empresas/furnas.htm>, acessada em Janeiro 2003.
- Krauss, P.; *Workshop on the management of polychlorinated biphenyls (PCBs) and Dioxins/Furans*, Monterideo, Uruguay, ???
- Zancul, A.; Kobori, M. H.; Mahnke, K.; Sachi, C. R.; Romano, J.; Martins, M. H. R. B.; Guardani, M. L. G.; Ferreira, V. A. O.; Oliveira, M. C. N.; *Relatório da CETESB*, São Paulo, 1999.
- Franco, A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de São Paulo, Brasil, 2001.
- Beretta, M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2000.
- Vasconcelos, P. de C.; Artaxo, P. E.; Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 385.
- Krauss, P.; Mahanke, K.; Freire, L.; *Organohalogen Compounds* **1995**, *34*, 357.
- Torres, J. P. M.; Pfeiffer, W. C.; Markowitz, S.; Pause, R.; Malm, O.; Japenga, J.; *Environ. Res., Section A* **2002**, *88*, 134.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Avaliação Preliminar de Área Contaminada por Organoclorados (Depósitos de Agrotóxicos do Município de Canoas, RS)*, 1997.
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente; Resolução CONAMA nº 20, 18/6/1986: publicada no D.O.U. de 30/07/86.
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente; Resolução CONAMA nº 357, 17/3/2005: publicada no D.O.U. de 30/04/05.
- Lara, W. H.; Barreto, H. H. C.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **1972**, *32*, 89.
- Cáceres, O.; Tundisi, J. G.; Castellan, O. A. M.; *Ciência e Cultura* **1980**, *32*, 1659.
- Cáceres, O.; Castellan, O. A. M.; Moraes, G.; Pereira, M.; *Ciência e Cultura* **1981**, *33*, 1622.
- Cáceres, O.; Tundisi, J. G.; Castellan, O. A. M.; *Ciência e Cultura* **1987**, *39*, 259.
- Resende, E. K.; Juras, A. A.; Boldrini, C. V.; Pádua, H. B.; Pereira, D. N.; *Bioacumulação de metais pesados e agrotóxicos organoclorados em peixes dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, Relatório Técnico da CETESB*, 1981.
- Botelho, M. J. C.; Costa, M. P.; Martins, M. C.; Carvalho, P. M.; Araújo, R. P. A.; Buratini, S. V.; Zanardi, E.; Sato, M. I. Z.; Roubicek, D. A.; Valent, G. U.; Rodrigues, P. F.; Hachich, E. M.; Bari, M. D.; Curcio, R. L. S.; Júnior, A. P. T.; Lorenzetti, M. L.; Truzzi, A. C.; Pereira, D. N.; Boldrini, C. V.; *Avaliação do complexo Billings: Comunidades aquáticas, água e sedimento, Relatório técnico da CETESB*, 1996.
- Lara, W. H.; Barreto, H. H. C.; Inomota, O. N. K.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **1982**, *2*, 45.
- Celeste, M. F.; Cáceres, O.; *Ciência e Cultura* **1987**, *39*, 66.
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo; *Relatório das Substâncias Tóxicas Persistentes Monitoradas semestralmente pela SABESP*, 2002.
- Telles, D. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2001.
- Araújo, A. C. P.; Telles, D. L.; Gorni, R.; Lima, L. L. A.; *Environ. Technol.* **1998**, *19*, 109.
- Berbet, P. R. F.; Da Cruz, P. F. N.; *Rev. Theobroma* **1986**, *16*, 89.
- [http://www.portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://www.portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf), acessada em Agosto 2005.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 242.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quim Nova* **2004**, *27*, 593.
- Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 544.
- Guimarães, J. R. D.; Roulet, M.; Lucotte, M.; Mergler, D.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *261*, 91.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Guimarães, J. R. D.; Rheault, I.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *261*, 43.
- Bisinoti, M. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2002.
- Costa, M. A. de C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da

- Bahia, Brasil, 1997.
54. Tavares, T. M.; Bereta, M.; Costa, M. C.; *Chemosphere* **1999**, 38, 1446.
55. Torres, J. P. M.; Pfeiffer, W. C.; Markowitz, S.; Pause, R.; Malm, O.; Japenga, J.; *Environ. Res.* **2002**, 88, 134.
56. Wasserman, J. C.; Amouroux, D.; Wasserman, M. A. V.; Donard, O. F. X.; *Environ. Technol.* **2002**, 23, 899.
57. Godoi, A. F. L.; Montone, R. C.; Santiago-Silva, M.; *J. Chromatogr. A* **2003**, 985, 205.
58. Farrington, J. W.; Tripp, B. W.; International Mussel watch project final report initial implementation phase supported by UNESCO intergovernmental oceanographic commission the United Nations Environmental programmer us National Oceanic and Atmospheric Administration, 1995. Disponível em: [http://www.ccma.nos.noaa.gov/publications/tm95.pdf].
59. Torres, J. P. M.; Malm, O.; Japenga, J.; Koopmans, G. F.; *Cadernos de Saúde Pública* **2002**, 18, 447.
60. Lara, W. H.; Barreto, H. H. C.; Inomota, O. N. K.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **1980**, 40, 29.
61. Lara, W. H.; Barreto, H. H. C.; Inomota, O. N. K.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **1985**, 45, 43.
62. Lara, W. H.; Barreto, H. H. C.; Inomota, O. N. K.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **1987**, 47, 19.
63. Lara, W. H.; Barreto, H. H. C.; Takahashi, M. Y.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **1999**, 50, 37.
64. Fericola, N. A. G.; Azevedo, F. A.; *Veterin. Human Toxicol.* **1982**, 24, 91.
65. De Oliveira, M. A. G.; De Carvalho Dores, E. F. G.; *Agrotóxicos* **1998**, 8, 77.
66. Costabeber, I.; Trindade, R.; Fries, L. M.; *Alimentaria* **2001**, 319, 127.
67. Silva, A. S.; Barreto, H. H. C.; Lemes, V. R. R.; Kussumi, T. A.; *Agrotóxicos* **1997**, 7, 123.
68. Silva, A. S.; Barreto, H. H. C.; Inomota, O. N. K.; Lemes, V. R. R.; *Agrotóxicos* **2001**, 11, 53.
69. Matuo, Y. K.; Lopes, J. N. C.; Casanova, I. C.; Matuo, T.; Lopes, J. L. C.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1992**, 22, 167.
70. Santana, L. S.; Vassilieff, I.; Jokl, L.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1989**, 42, 911.
71. Pinheiro, M. C. N.; Nakanishi, J.; Oikawa, T.; Guimarães, G.; Quaresma, M.; Cardoso, B.; Amoras, W. W.; Harada, M.; Magno, C.; Vieira, J. L. F.; Xavier, M. B.; Bacelar, D. R.; *Rev. Soc. Bras. Med. Trop.* **2000**, 33, 265.
72. Lemes, V. R. R.; Inomota, O. N. K.; Barreto, H. H. C.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **1993**, 53, 49.
73. Pupin, A. M.; Figueiredo, M. C. T.; *Food Chem.* **1996**, 55, 185.
74. Barreto, H. H. C.; Inomata, O. N. K.; Lemes, V. R. R.; Kussumi, T. A.; Scorsafava, M. A.; Rocha, S. O. B.; *Agrotóxicos* **1996**, 6, 1.
75. Ungaro, M. T. S.; Guindani, C. M. A.; Ferreira, M. S.; Pigati, P.; Takematsu, A. P.; Kastrup, L. F. C.; Ishizaki, T.; *Biológico* **1980**, 46, 129.
76. De Paula, C. J. P.; Nishikawa, A. M.; Aranha, S.; Fay, E. F.; *Biológico* **1984**, 50, 39.