

# Poluentes orgânicos persistentes: a hora da verdade

Nuno Quental (Eng. do Ambiente e assistente de investigação), cool@mail.esb.ucp.pt

Margarida Silva (Bióloga e Professora auxiliar), msilva@esb.ucp.pt

Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa

Publicado no suplemento “Ciência” do jornal “Água & Ambiente” nº 38, de Janeiro de 2002

Não é apenas económica e cultural a onda de globalização que atravessa o planeta. Pelas piores razões, a globalização química é já hoje uma realidade que ignora meridianos ou bandeiras para espalhar pelos quatro cantos do mundo o pior que a industrialização tem para oferecer, sob a forma de poluição silenciosa e invisível, mas nem por isso menos mortífera para as mais diversas espécies.

## Convenção de Estocolmo

Iniciaram-se em 1995, sob os auspícios do Programa das Nações Unidas para o Ambiente, as negociações para controlar o uso, produção e libertação de POPs. Foi criado um grupo de especialistas que identificou, com base em critérios químicos e toxicológicos, os doze poluentes objecto da Convenção:

- oito pesticidas: aldrina e dieldrina, endrina, clordano, heptacloro, DDT, toxafeno e mirex;
- dois químicos de aplicação industrial: hexaclorobenzeno e bifenilos policlorados (PCBs);
- dois resíduos (sub-produtos não intencionais): dioxinas e furanos.

O âmbito desta iniciativa não se esgota com estas substâncias, embora elas sejam as mais preocupantes, uma vez que o texto inclui provisões para a adição sistemática de outros compostos à medida do avanço do conhecimento científico.

As negociações culminaram com a Conferência de Plenipotenciários que decorreu em Estocolmo entre 21 e 23 de Maio de 2001. Assinada por 100 países, entre os quais Portugal, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes defende:

- **O princípio da precaução:** onde existam ameaças de riscos sérios ou irreversíveis não será utilizada a falta de certeza científica como razão para o adiamento de medidas eficazes em termos de custo para evitar a degradação ambiental;
- **Obrigações de financiamento:** consagra o Fundo Global para o Ambiente (do inglês, “Global Environment Facility”, GEF) como o mecanismo de financiamento principal, e obriga os países desenvolvidos a prestar auxílio financeiro aos países em desenvolvimento;
- **Eliminação dos POPs produzidos intencionalmente:** dos oito pesticidas mencionados, a maior parte é banida do mercado com a entrada em vigor da Convenção. Para os PCBs prevê-se uma eliminação gradual. O mesmo se defende relativamente ao DDT, embora se admita o seu uso para controlo de vectores (fundamentalmente, o mosquito transmissor da malária). As Partes ficam ainda obrigadas a “tomar medidas reguladoras com o objectivo de prevenir” a produção e uso de quaisquer novos POPs;
- **Eliminação, como objectivo último, dos sub-produtos orgânicos persistentes:** para as dioxinas, furanos e hexaclorobenzeno, as Partes deverão reduzir as emissões totais “com o objectivo de as minimizar

continuamente e, sempre que praticável, as eliminar”. Para tal devem recorrer a processos, materiais e produtos alternativos – prevenindo, na fonte, a produção dos poluentes – em detrimento de tecnologias fim-de-linha;

- **A gestão e deposição sustentáveis de POPs;**
- **Limites estritos e interdições ao comércio de POPs:** o comércio de POPs passa a ser permitido apenas para assegurar a sua correcta deposição ou em circunstâncias muito limitadas em que o Estado importador garante o seu empenho na protecção da saúde e do ambiente e o cumprimento de todos os requisitos consagrados na Convenção.

### **Propriedades**

Os POPs têm em comum o facto de serem compostos orgânicos tóxicos, semi-voláteis, lipofílicos e bioacumuláveis (ou seja, a sua concentração nos tecidos adiposos dos seres vivos tende a aumentar com o tempo).

Ao contrário do que acontece com a esmagadora maioria dos compostos orgânicos, os aromáticos (isto é, que contém um ou mais anéis de benzeno) tendem a ser muito estáveis, o que lhes confere uma meia vida elevada nos compartimentos ambientais e biológicos. Estes hidrocarbonetos podem-se tornar ainda mais estáveis quando um ou mais átomos de hidrogénio se encontram substituídos por halogéneos (flúor, cloro, bromo ou iodo). O cloro tem sido largamente usado desta forma, encontrando uma multitude de aplicações na agricultura (como biocidas) e na indústria (como solventes, agentes de limpeza, plásticos, etc.). Convém salientar que os doze POPs considerados prioritários pela Convenção de Estocolmo são aromáticos. Para além de altamente tóxicos e estáveis, os POPs caracterizam-se ainda pela capacidade de se bioacumularem, proporcional à sua lipossolubilidade. Sendo hidrofóbicos, em ambientes aquáticos só se encontram dissolvidos em seres vivos ou em matéria orgânica, onde atingem concentrações muito maiores do que no meio envolvente.

Em animais de níveis tróficos superiores, como águias ou lontras, os poluentes persistentes podem atingir concentrações milhares ou milhões de vezes superiores às que se verificam no meio envolvente ou nos produtores ou herbívoros da mesma teia alimentar. A esta propriedade dá-se o nome de biomagnificação.

### **Alguns POPs**

#### *Bifenilos policlorados*

Os PCBs constituem uma família de produtos químicos sintéticos sem cor e sem odor. O seu valor para aplicações industriais está relacionado com a respectiva inércia química, resistência ao calor, baixa inflamabilidade, baixa pressão de vapor, alta constante dielétrica e baixa toxicidade aguda. Estas propriedades tornaram-nos particularmente adequados para aplicações como isolantes nos transformadores e em grandes condensadores ou como líquidos de inversão térmica e de enchimento dos instrumentos hidráulicos. Foram também largamente utilizados como lubrificantes para turbinas e bombas, na preparação de óleos de corte para o tratamento de metal, selagem, adesivos, pinturas e papel de cópia sem químico. A utilização de PCBs está proibida em Portugal (embora ainda estejam presentes em muitos equipamentos, nomeadamente em infraestruturas da EDP).

#### *Dioxinas e furanos*

Dioxinas (policlorodibenzo-*para*-dioxinas) e furanos (policlorodibenzofuranos) são os nomes pelos quais se conhecem dois grupos de substâncias com 75 e 135 congêneres, respectivamente. Isto significa que a sua estrutura base é idêntica, diferindo apenas no grau de halogenação e da posição dos átomos de cloro (ver Figura 1). Normalmente os grupos são conhecidos colectivamente por dioxinas<sup>1</sup> (PCDD/Fs). De todos os congêneres existentes, o 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-*para*-dioxina (TCDD) é o mais tóxico.

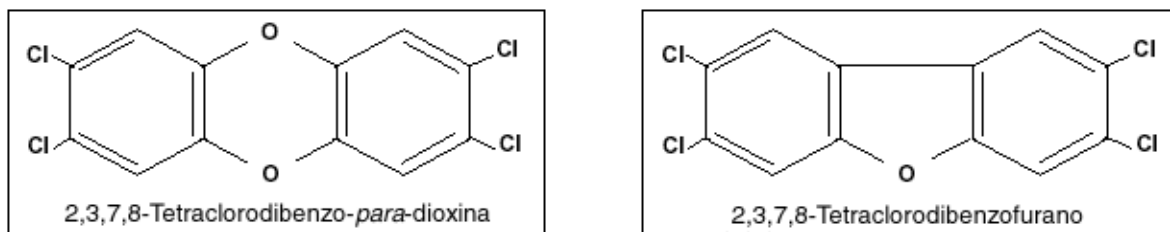


Figura 1 – Estrutura química do 2,3,7,8-TCDD e do 2,3,7,8-TCDF.

Do conhecimento obtido com as incineradoras de resíduos sólidos urbanos, pode-se concluir que as dioxinas se formam durante a combustão de compostos clorados com um catalisador apropriado (cobre, de preferência) a temperaturas superiores a 300°C e na presença de excesso de oxigénio. A produção mais intensa de PCDD/Fs tem lugar na zona em que os gases de combustão arrefecem de cerca de 450 até aos 250°C. As fontes de cloro incluem, entre muitos outros, resíduos de policloreto de vinilo (PVC) e parafinas cloradas em óleos usados.

Relativamente aos processos químicos industriais, destacam-se os da produção de compostos orgânicos clorados. Entre os factores que favorecem a formação de dioxinas encontram-se o pH do meio alcalino, a presença de luz ultravioleta e a existência de radicais livres.

### Métodos de dispersão

Os POPs mais voláteis podem permanecer dias ou mesmo semanas no ar, o que acarreta uma tendência para a homogeneização da concentração à escala global. Os poluentes persistentes menos voláteis, porém, evaporam-se normalmente nas regiões temperadas e tropicais, onde as temperaturas são superiores, e condensam nas mais frias, ou a latitudes elevadas. Nestes casos, portanto, assiste-se à acumulação progressiva de poluentes perto dos pólos (Figura 2).

<sup>1</sup> - O termo “dioxinas” deverá, assim, ser entendido no seu sentido mais lato, ou seja, aquele que engloba tanto as dioxinas propriamente ditas como os furanos.



Figura 2 – Processos de migração de POPs.

Apesar deste equilíbrio dinâmico, a concentração de poluentes persistentes acaba por ser superior, normalmente, perto dos locais onde são formados e libertados. É o que se verifica, designadamente, com as dioxinas.

## Efeitos na saúde

### *Sistema endócrino*

Para além de poderem alterar a produção ou o transporte hormonal, vários poluentes persistentes actuam ainda como mímicas, ou seja, à semelhança das próprias hormonas, activando os seus receptores específicos. Apesar do corpo humano estar preparado para manter o equilíbrio endócrino – razão pela qual é, em princípio, capaz de suportar a ingestão de uma dose muito limitada de compostos com actividade hormonal – as mensagens erradas enviadas pelos desreguladores hormonais desestabilizam profundamente a interacção celular permanente, um pouco como o primeiro violino de uma orquestra que deixasse de seguir o compasso do maestro. Entre eles, os alquilfenóis, alguns ftalatos, o DDT, DDE, clordano, vários congêneres e metabolitos hidroxilados de bifenilos polibromados e de PCBs, e, possivelmente, também o tetrabromobifenol-A e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, cuja estrutura é semelhante à dos estrógenos. O lindano e os compostos tipo dioxina, por outro lado, parecem apresentar um efeito anti-estrógeno (ou seja, bloqueante dos receptores desta hormona). Entre os compostos com efeitos andrógenos inclui-se o tributil estanho (TBT). Em fêmeas de gastrópodes o TBT impede a eliminação da testosterona e inibe a conversão desta em estrógenos, pelo que os níveis da hormona masculina atingem valores anormalmente elevados.

O embrião ou o feto são especialmente sensíveis aos distúrbios endócrinos visto que, durante esta fase da vida, se podem induzir malformações e alterações no desenvolvimento com consequências permanentes – nomeadamente ao nível dos órgãos sexuais, fertilidade, proporção entre machos e fêmeas, etc.

## *Sistema nervoso*

De todos os efeitos que podem advir da exposição aos POPs, os neurológicos serão, porventura, os mais sérios. Visto que a capacidade de regeneração ou reparação do sistema nervoso é muito limitada, qualquer deficiência ou desordem pode resultar em disfunções perenes. Não é de todo surpreendente que os POPs apresentem este tipo de efeitos. De facto, a toxicidade aguda de muitos pesticidas persistentes decorre precisamente da sua actividade ao nível neurológico. O DDT, por exemplo, actua ao nível das membranas dos neurónios de forma a tornar os impulsos nervosos mais intensos e duradouros do que o normal. Por esta razão, os sintomas de intoxicação são caracterizados por tremores, convulsões, falta de coordenação e de equilíbrio, excitação e sobre-sensibilidade a diversos estímulos – que, no entanto, desaparecem nos sobreviventes após a degradação ou eliminação do poluente. Uma exposição semelhante durante o maior desenvolvimento cerebral (fundamentalmente período perinatal), pelo contrário, poderá ter efeitos para toda a vida, entre os quais capacidade intelectual diminuída, deficiências motoras e de memória. A fase inicial da vida é, portanto, aquela que deve mede merecer maiores cuidados no que respeita à exposição aos POPs.

## **Toxicologia**

### *Dioxinas*

As dioxinas, mesmo em pequenas doses e exposições curtas, podem ter efeitos letais – ou seja, apresentam elevada toxicidade aguda. A morte, porém, não ocorre imediatamente; normalmente só se verifica algumas semanas depois da exposição, mesmo quando a dose é bem superior à mínima considerada letal. Por outro lado, mesmo quando a dose é significativamente inferior à letal, ainda se fazem sentir alguns sintomas. Um dos principais e generalizado a todas as espécies estudadas é a redução do tamanho do timo, uma glândula que faz parte do sistema imunitário. As dioxinas provocam um desgaste deste órgão e fazem diminuir o número de linfócitos T circulantes, deixando o organismo mais susceptível à infecção e, paralelamente, ao cancro (visto que a sua capacidade em reconhecer e eliminar as células cancerosas fica diminuída).

Um dos processos de acção mais bem estudados é o que envolve o receptor *Ab* (uma proteína citoplásmica), também conhecido como *receptor de dioxinas*. A ligação a estas moléculas é um passo determinante para desencadear os efeitos bioquímicos e toxicológicos de que as dioxinas são responsáveis. Os receptores *Ab* aparentam ter um papel ainda pouco claro na regulação do desenvolvimento de órgãos. Estas proteínas já foram detectados em várias espécies e órgãos tais como os pulmões, fígado, timo e glândulas suprarrenais. Sabe-se ainda que as dioxinas alteram vários processos de diferenciação celular, incluindo o das células T. Os tecidos epiteliais (tanto os da pele como os que revestem os diversos órgãos) são particularmente sensíveis a este respeito. O cloracne é uma doença sintomática da exposição às dioxinas e que resulta na diferenciação anormal das células da epiderme. As glândulas sebáceas passam a produzir queratina em vez de sebo, conduzindo à formação de quistos em redor dos folículos capilares e ao espessamento e endurecimento da epiderme.

Embora as dioxinas pareçam ser incapazes de desencadear os mecanismos que conduzem ao cancro, são extremamente efectivas na promoção do seu desenvolvimento – sobretudo as mais tóxicas, como a 2,3,7,8-TCDD. Este processo pode demorar anos e requer uma exposição continuada. Aparentemente, se a exposição cessar, o crescimento tumoral pode parar e, até certo ponto, ser revertido.

### *Dose diária tolerável*

Em 1990, um grupo de trabalho da Organização Mundial de Saúde (WHO) concluiu que cerca de 90% da dose diária de dioxinas resulta da ingestão de alimentos. Concretamente, através de alimentos de origem animal

ingerimos cerca de 2 pg I-TEQ/(kg pc.dia)<sup>2</sup>. Os outros alimentos, especialmente os “magros”, são de menor importância. Tratando-se o Homem de uma espécie omnívora, a alimentação praticada é decisiva para a dose a que cada indivíduo está exposto. Uma dieta à base de peixe, como aquela que é ingerida pelas comunidades piscatórias, resultará numa quantidade de dioxinas e de outros POPs armazenada superior ao “normal”, visto que se tratam de alimentos gordos. Relativamente aos bebés em amamentação, a exposição ocorre principalmente através do leite materno. Este alimento rico em gordura, embora altamente nutritivo, contém elevadas concentrações de dioxinas, visto que é secretado por uma mulher que as acumulou durante toda a vida. Por quilograma de peso, as crianças estão sujeitas, durante esta fase sensível e decisiva da vida, a maiores quantidades de POPs do que em adultos, o que representa um risco acrescido. Tal não deverá ser interpretado como razão para o abandono da amamentação e opção por leites industriais de lata. A posição oficial da WHO, que é também a opinião partilhada pelos autores deste texto, é de que a amamentação deverá, apesar de tudo, constituir a alimentação exclusiva do recém-nascido até, pelo menos, os seis meses de idade.

A recomendação actual da WHO para a dose diária tolerável, comumente referenciada, é de 1 a 4 pg WHO-TEQ/(kg pc.dia)<sup>3</sup> e já engloba o efeito dos PCBs semelhantes a dioxinas.

Estatísticas alimentares em países industrializados indicam que a dose diária de PCDD/Fs a que um adulto de 60 kg está exposto é da ordem dos 50-200 pg I-TEQ/(pessoa.dia), ou 1-3 pg I-TEQ/(kg pc.dia). No entanto, se os PCBs semelhantes a dioxinas também forem incluídos, a dose diária poderá duplicar ou mesmo triplicar, ultrapassando assim largamente os valores limite da WHO.

Aparentemente, nos países desenvolvidos, já se atingiu o limiar em que se observam efeitos adversos na população em geral. Assim, devem ser feitos todos os esforços no sentido de se reduzirem os níveis ambientais para o limite inferior da TDI – ou seja, 1 pg WHO-TEQ/(kg pc.dia).

#### *Exposição via alimentação*

A alimentação assume um papel primordial na exposição às dioxinas. Calcula-se que 95 a 98% da dose diária provenha desta fonte, especialmente dos géneros ricos em lípidos como as carnes gordas, os ovos, o peixe e os lacticínios.

Na Figura 3 apresentam-se dados sobre a concentração de dioxinas em diversos alimentos obtidos em países europeus (nenhuma das análises é relativa a Portugal). Tal como seria de esperar os produtos de origem animal possuem concentrações mais elevadas do que os de origem vegetal.

---

<sup>2</sup> - As unidades I-TEQ têm em consideração a contribuição de vários congéneres de dioxinas para a toxicidade total. Do somatório dos vários contributos individuais obtém-se, assim, a toxicidade equivalente, ou I-TEQ. Neste caso, 2 pg I-TEQ por quilograma de peso corporal e por dia.

<sup>3</sup> - As unidades WHO-TEQ são mais abrangentes do que as I-TEQ porque têm ainda em consideração a contribuição dos PCBs para a toxicidade total. Desta forma, oferecem um valor mais realístico.

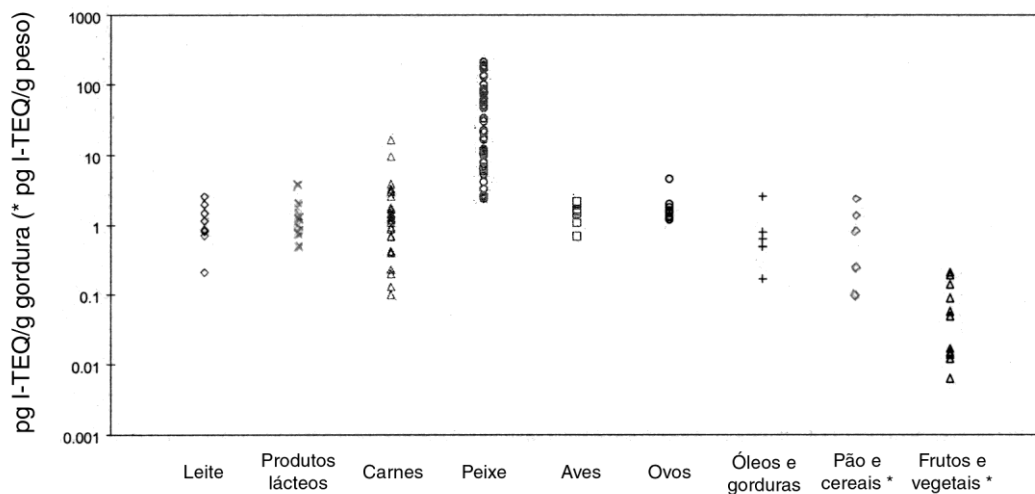


Figura 3 – Concentração de PCDD/Fs em vários alimentos (adaptado de Fiedler *et al*, 2000). Nota: a escala é logarítmica.

Não existindo dados para Portugal, vale a pena notar as estimativas de exposição total via alimentação calculadas para outros países (Figura 4 e Figura 5).



Figura 4 – Estimativas médias de exposição dietética para alguns países.



Figura 5 – Contribuição dos diversos géneros alimentícios para a ingestão média diária de dioxinas na Alemanha.

Estando Portugal em contiguidade geográfica com Espanha, o país mais afectado de todos os apresentados, quase atingindo o limiar superior de exposição recomendado pela WHO, e considerando a semelhança de hábitos alimentares, é de suspeitar que a situação nacional também seja preocupante. Deve-se sublinhar a relevância que alimentos gordos como os lacticínios, carne, peixe e ovos, assumem na exposição a dioxinas através da alimentação (cumulativamente, cerca de 80%!).

#### *Exposição via inalação*

A partir de um estudo encomendado pela UE, baseado num grande conjunto de fontes de informação, concluiu-se que o nível de base de dioxinas no ar no espaço comunitário cobre uma larga gama de valores, alguns inferiores a 1 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, atingindo no outro extremo os 600 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>. A contaminação máxima observada foi de 14800 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>. Valores portugueses podem ser observados na Figura 6.

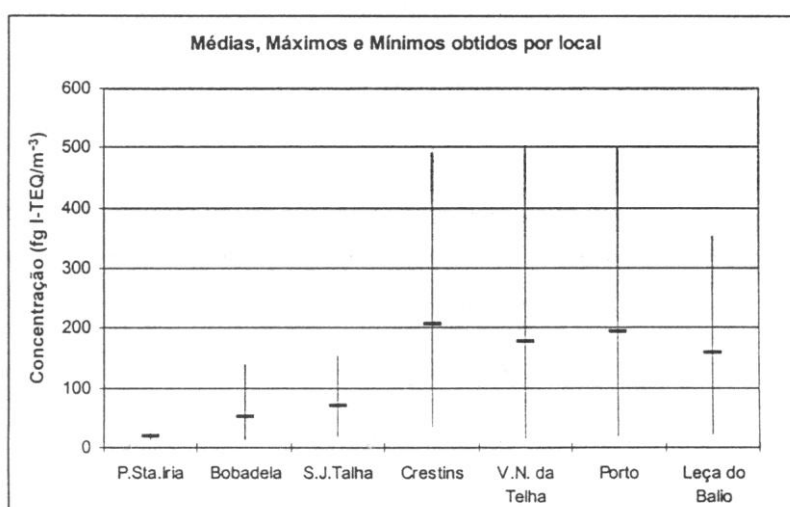


Figura 6 – Níveis máximos, médios e mínimos de PCDD/Fs obtidos em cada um dos pontos de amostragem das regiões do Porto e Lisboa (retirado de **Error! Reference source not found.**).

A Agência de Protecção Dinamarquesa estimou a exposição diária via inalação em 0,2-8 pg I-TEQ/dia, assumindo uma concentração típica ambiental de 100-400 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> e a respiração de 20 m<sup>3</sup>/dia. Pode-se considerar a absorção nos pulmões como 75% do total referido, o que resulta numa incorporação de 0,15-6 pg I-TEQ/dia, ou 0,02-0,09 pg I-TEQ/(kg pc.dia) para um corpo de 70 kg.

#### *Níveis no leite materno*

Comparados com os adultos, os bebés em amamentação estão expostos a doses de dioxinas 10 a 100 vezes superiores. Os últimos estudos da WHO revelaram que as concentrações de PCDD/Fs no leite materno nos países industrializados variam 10 e 35 pg I-TEQ/(g de gordura). Em Portugal, os programas de biomonitorização das incineradores da Lipor (porto) e Valorsul (Lisboa) identificaram valores de contaminação do leite materno da ordem de 10 pg/(g de gordura). Isto traduz-se numa exposição média do recém-nascido (sobretudo se foi o primeiro filho) que pode ultrapassar 60 vezes o limiar de segurança da WHO.

#### **Conclusão**

Apesar do conhecimento incompleto da bioquímica e toxicologia dos POPs, conjugado com a crónica falta de estatísticas sobre a situação nacional, muito pode ser feito enquanto a Convenção de Estocolmo não entra em vigor. Os princípios orientadores de qualquer intervenção deverão ser o Princípio da Precaução e a transferência do ónus da prova (do consumidor para o produtor), enquanto que a protecção da saúde humana e do ambiente constituirão necessariamente as duas principais prioridades. Chegou, pois, a hora de encarar a verdade: depois de um século em que se julgou ser possível gerir a poluição química, o paradigma está esgotado e impõe-se a mudança. Quando os químicos são tão tóxicos que o seu efeito é mensurável a qualquer concentração, ou tão persistentes que o seu impacto atinge a dimensão inter-geracional, impedindo na origem o desenvolvimento equilibrado dos que nos hão de suceder, só há um caminho a tomar: a prevenção da sua produção na fonte. Assim será igualmente possível evitar que só após anos (por vezes décadas) de exposição dos trabalhadores e da população em geral, e depois de um lento acumular do conhecimento científico, se tomem finalmente as medidas de protecção que deveriam ter sido prioritárias previamente à comercialização inicial.

Espera-se que Portugal tome uma posição corajosa que possa servir de exemplo a outros países. Uma posição firme, em nome da protecção da saúde das populações e da salvaguarda do ambiente – em suma, em nome de uma ética sócio-ambiental que, hoje mais do que nunca, é urgente incutir.

#### **Bibliografia**

Bernes, Claes (1998). Persistent organic pollutants: a swedish view of an international problem. Swedish Environmental Protection Agency, Estocolmo.

Buckley-Golder, D. (1999). Compilation of EU dioxin exposure and health data. AEA Technology, Oxfordshire.

Coutinho, Miguel; Ferreira, Joana; Gomes, Paulo; Mata, Paula; e Borrego, Carlos (2001). Níveis atmosféricos de dioxinas e furanos em Portugal. Universidade de Aveiro, Actas da VII Conferência Nacional da Qualidade do Ambiente, pág. 680-690.

Fiedler, Heidelore; Hutzinger, Otto; Welsch-Pausch, Kerstin; Schmiedinger, Andreas (2000). Evaluation of the occurrence of PCDD/PCDF and POPs in wastes and their potential to enter the foodchain. University of Bayreuth – Ecological Chemistry and Geochemistry, Bayreuth.

Quass, Ulrich; Fermann, Michael; Bröker, Günter (2000). The european dioxin emission inventory: stage II. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.