

COMPOSTOS PERFLUORADOS: UMA AMEAÇA AO OCEANO LIMPO

Juliana Leonel^{a,*}, Daniele de A. Miranda^b e Rodrigo A. Nascimento^c^aDepartamento de Oceanografia, Universidade Federal de Santa Catarina, 88061-600 Florianópolis – SC, Brasil^bEnvironmental Change Initiative, University of Notre Dame, 46556-0369 Notre Dame – Indiana, USA^cDepartamento de Geologia e Geofísica, Universidade Federal Fluminense, 24210-346 Niterói – RJ, Brasil

Recebido em 06/12/2022; aceito em 07/03/2023; publicado na web 08/05/2023

PERFLUORINATED COMPOUNDS: A THREAT TO THE CLEAN OCEAN. Per- and polyfluorinated compounds (PFAS) have been produced for more than seven decades and widely used in the most diverse areas, from food packaging, textile industry, aqueous film-forming foam to pesticides and surfactants. However, the characteristics that allow the wide range of applications also bring environmental concerns due to their persistence and toxic effects. Although the ocean might be the final destination of PFAS, in Brazil few studies have been carried out about PFAS and there are many gaps regarding their environmental occurrence, sources and distribution. Therefore, this article presents a review of the production, use, behavior in the environment, legislation, the occurrence of classic PFAS in the Brazilian marine environment, as well as perceptions about their fluorinated substitutes.

Keywords: marine pollution; persistent organic pollutants (POPs); Brazil; perfluorooctanic sulfonic acid (PFOS); perfluorooctanoic acid (PFOA).

INTRODUÇÃO

A Década da Ciência Oceânica (2021-2030) tem como um dos objetivos garantir um Oceano Limpo através do incentivo às pesquisas científicas e inovações tecnológicas que possam prevenir/reduzir a poluição e garantir a saúde do oceano.¹ Para isso, é necessário identificar os principais grupos de contaminantes que atingem os ambientes marinhos, bem como conhecer suas fontes e entender seu comportamento ambiental.

Entre os diversos grupos de compostos que causam impactos negativos ao ambiente e aos seres humanos, destacam-se os compostos per- e polifluoroalquilados (PFAS). Os PFAS são compostos sintéticos, produzidos através da substituição dos átomos de hidrogênio da cadeia carbônica por flúor. Por conta disso, possuem elevada estabilidade química e térmica, além de características anfipáticas. Eles compõem um grupo de mais de dez mil contaminantes com ocorrência reportada nos mais diversos ambientes, incluindo regiões remotas do globo e oceano profundo.²⁻⁸

Embora os PFAS já sejam produzidos há mais de 70 anos e amplamente utilizados em, por exemplo, embalagens para alimentos, indústria têxtil, espumas anti-chamas e praguicidas, só recentemente esses compostos passaram a chamar atenção da comunidade científica por sua persistência no meio ambiente e toxicidade.⁹ Estudos indicam que os PFAS estão associados a alterações no sistema nervoso, reprodutor, metabólico e hormonal, além de possuírem potencial hepatotóxico e carcinogênico em humanos.¹⁰⁻¹² A exposição a esses contaminantes também está associada a alterações morfológicas e comportamentais em peixes.^{13,14} A alta resistência dos PFAS a remineralização faz com que sejam as substâncias orgânicas com maior persistência ambiental que se tem conhecimento.¹⁵ Em função dessa alta persistência no meio ambiente, eles são chamados de “químicos para sempre” (em inglês, *forever chemicals*). Um estudo recente sugeriu que os PFAS sejam usados como indicadores do limite planetário de poluição química (atualmente chamado de limite das novas entidades) e que, neste caso, esse limite já foi ultrapassado, dada a ampla ocorrência e os níveis de PFAS nas matrizes ambientais.¹⁶

Com o objetivo de auxiliar no conhecimento e entendimento desse importante grupo de contaminantes para o ambiente marinho, o presente artigo apresenta uma revisão sobre produção, uso, comportamento no ambiente, legislação e a ocorrência de PFAS clássicos no ambiente marinho brasileiro, assim como percepções sobre os seus substitutos fluorados.

DEFINIÇÕES E GRUPOS

A exata definição de quais compostos são classificados como PFAS vem sofrendo alterações em função do conhecimento adquirido ao longo dos anos. De acordo com Buck e colaboradores,¹⁷ PFAS são um grupo de substâncias alifáticas altamente fluoradas que contêm um ou mais átomos de carbono (C) em que o hidrogênio (H) – com exceção daqueles do grupo funcional – foi substituído por flúor (F) de tal forma que contêm em sua molécula a porção C_nF_{2n+1} . Em 2018, o OECD/UNEP *Global PFC Group* reportou uma definição mais ampla e incluem nessa categoria substâncias que contêm em sua molécula a porção $-C_nF_{2n}$.⁹ Ainda mais ampla foi a definição dada, em 2020, pela *European Chemicals Agency* que inclui no grupo dos PFAS todas as substâncias com as porções $-CF_2-$ e CF_3- em sua molécula. Essas definições incluem milhares de compostos nas mais diversas formas, incluindo polímeros e não-polímeros, sólidos, líquidos e gases, moléculas altamente reativas até moléculas inertes, tanto solúveis como insolúveis, voláteis e não voláteis.¹⁸

Alinhado com as definições supracitadas, no presente estudo serão considerados apenas os seguintes grupos de PFAS: (i) substâncias perfluoroalquilados, na qual todos os átomos de H da cadeia carbônica são substituídos por flúor; (ii) substâncias polifluoroalquilados, na qual todos os átomos de H de ao menos um ou mais C da cadeia, mas não todos, são substituídos por flúor.

Os PFAS podem apresentar distintos grupos funcionais, que podem ser carbônicos (ácidos carboxílicos perfluoroalquilados, PFCAs), sulfônicos (ácidos sulfônicos perfluoroalquilados, PFSAAs), fosfatados (ésteres de polifluoroalquil fosfato, PAPs), álcool (álcool fluorotelômero, FTOHs), entre outros. Esta revisão possui como foco o principal grupo de PFAS investigado em matrizes ambientais, os ácidos perfluoroalquilados (PFAAs), que incluem os

*e-mail: j.leonel@ufsc.br

PFCAs e os PFSAs e tem como compostos mais conhecidos o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e ácido perfluorooctânico sulfônico (PFOS), respectivamente (Tabela 1, Figura 1).

Em função do tamanho da cadeia carbônica, os PFAAs podem ser classificados em: cadeia longa, que se refere a PFCAs com 7 ou mais átomos de C perfluorados e PFSAs com seis ou mais C perfluorados, enquanto os PFCAs e PFSAs que possuem menos de 7 e 6 carbonos perfluorados, respectivamente, são classificados como PFAAs de cadeia curta. A diferença entre o número de C limiar dos PFCAs (7) para os PFSAs (6), está relacionada à maior capacidade de bioacumulação deste último grupo, quando comparados a PFCAs com mesmo número de C (OECD, 2016). Para os demais PFAS, que não PFAAs, considera-se a presença de 7 ou mais C perfluorados como cadeia longa.¹⁷

Os PFAS podem ser lineares ou ramificados, sendo que para os lineares existe apenas um congêner e para os ramificados pode haver vários congêneres devido às diversas possibilidades de ramificação da cadeia principal. Por exemplo, para o PFOS são possíveis 89 congêneres ramificados, embora no ambiente o mais comum seja a detecção de uma mistura do isômero linear e apenas outros 10 isômeros ramificados.^{19,20}

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

A substituição de átomos de hidrogênio por átomos de F na cadeia carbônica rende às moléculas fluoradas características únicas em função das propriedades atômicas deste halogênio. Dentre as principais propriedades do F, destaca-se a sua elevada eletronegatividade, que torna a ligação C–F a mais forte ligação entre os compostos orgânicos e, ao mesmo tempo, fortemente

polarizada. Isso resulta na elevada estabilidade térmica e química desses compostos, sendo eles resistentes a ataques por ácidos, bases, oxidantes, entre outros.²¹⁻²³

A baixa polarizabilidade do F associado ao seu elevado potencial de ionização confere às moléculas fluoradas uma efêmera força de atração inter e intramoleculares, resultando na baixa tensão superficial se comparado a outros compostos orgânicos, além do comportamento anfipático.²²⁻²⁴ A hidrofobicidade dos PFAS varia em razão do número de carbonos da molécula, quanto maior o comprimento da cadeia, maior a hidrofobicidade.²³ Contudo, adições de radicais como ácido sulfônico, ácido carboxílico e fosfato torna parte da molécula hidrofílica, dando a essa substância propriedade surfactante.²²⁻²⁴ Essa característica impossibilita a determinação do coeficiente de partição octanol-água (Kow) de forma experimental, já que, quando dispersos na solução bifásica os PFAS com propriedades surfactantes tendem a formar uma terceira fase entre o octanol e a água.²⁵

Com relação às características físico-químicas dos dois compostos mais estudados e com maior ocorrência ambiental (PFOS e PFOA, Figura 1), o PFOS possui elevada solubilidade em água, chegando a 680 mg L⁻¹ a 25 °C, sendo que na água do mar esse valor é reduzido a 25 mg L⁻¹.²⁵ O coeficiente de partição sedimento água, normalizado pelo carbono orgânico (log Koc) do PFOS, é 2,57, embora Ahrens e colaboradores tenham verificado valores de 3,7.^{26,27} A constante de dissociação ácida (pKa) do PFOS é 0,14, sugerindo que, quando em solução, estes compostos estão majoritariamente na forma ionizada, o que dificulta a sua volatilização, apesar da pressão de vapor ser 2×10^{-3} mmHg (20 °C).²⁵

Para o PFOA foram reportados valores de solubilidade elevados quando comparados a outros contaminantes halogenados como os PCBs e PBDEs, chegando a 9500 mg L⁻¹ (25 °C) (ATSDR, 2021).²⁸

Tabela 1. Exemplos de alguns PFAS encontrados no ambiente marinho

Abreviação	Nomeclatura	Fórmula	CAS#
Ácidos carboxílicos perfluoroalquilados (PFCAs)			
PFBA	Ácido perfluorobutanóico	C ₃ F ₇ COOH	375-22-4
PFPeA	Ácido perfluoropentanóico	C ₄ F ₉ COOH	2706-90-3
PFHxA	Ácido perfluorohexanóico	C ₅ F ₁₁ COOH	307-24-4
PFHpA	Ácido perfluoroheptanóico	C ₆ F ₁₃ COOH	375-85-9
PFOA	Ácido perfluorooctanóico	C ₇ F ₁₅ COOH	335-67-1
PFNA	Ácido perfluorononanoico	C ₈ F ₁₇ COOH	375-95-1
PFDA	Ácido perfluorodecanóico	C ₉ F ₁₉ COOH	335-76-2
PFUnDA	Ácido perfluoroundecanóico	C ₁₀ F ₂₁ COOH	2058-94-8
PFDoDA	Ácido perfluorododecanóico	C ₁₁ F ₂₃ COOH	307-55-1
PFTTrDA	Ácido perfluorotridecanóico	C ₁₂ F ₂₅ COOH	72629-94-8
PFTeDA	Ácido perfluorotetradecanóico	C ₁₃ F ₂₇ COOH	376-06-7
Ácidos perfluoroalquilados sulfônicos (PFSAs)			
PFBS	Ácido perfluorobutano sulfônico	C ₄ F ₉ SO ₃ H	375-73-5
PFHxS	Ácido perfluorohexano sulfônico	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	355-46-4
PFOS	Ácido perfluorooctânico sulfônico	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	1763-23-1
PFDS	Ácido perfluorodecano sulfônico	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	355-77-3
Perfluoroalcanos sulfonamidas (FASAs)			
FOSAA	Ácido acético perfluorooctano sulfonamida	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NHCH ₂ COOH	2806-24-8
MeFOSAA	Ácido acético <i>N</i> -Metil perfluorooctano sulfonamida	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(CH ₃)CH ₂ COOH	2355-31-9
EtFOSAA	Ácido acético <i>N</i> -Etil perfluorooctano sulfonamida	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(C ₂ H ₅)CH ₂ COOH	2991-50-6
FOSA	Perfluorooctano sulfonamida	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	754-91-6
MeFOSA	<i>N</i> -Metil perfluorooctano sulfonamida	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(CH ₃)	31506-32-8
EtFOSA	<i>N</i> -Etil perfluorooctano sulfonamida	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(C ₂ H ₅)	4151-50-2

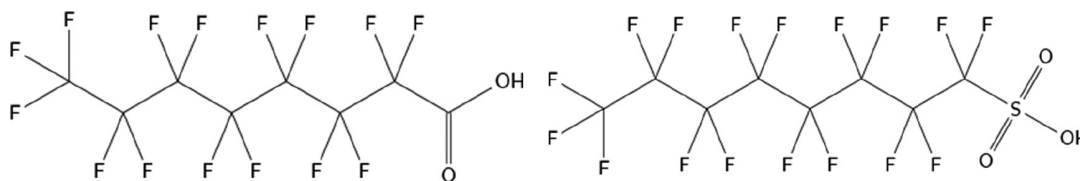


Figura 1. Estrutura molecular do PFOA (esquerda) e do PFOS (direita)

Seu log K_{oc} foi calculado em 2,4 e 2,1, aplicando metodologias semelhantes.^{26,27} O pK_a dessa substância é estimado em 3,8 e, da mesma forma que o PFOS, indica que em solução a maior parte das moléculas estarão na sua forma iônica.^{28,29}

TOXICOLOGIA DOS PFAS

Mesmo sendo produzido desde a década de 40, estudos investigando a toxicologia do grupo PFAS são incipientes e pouco conclusivos. A maior parte das investigações toxicológicas foca nos PFAAs devido a sua relevância histórica e alta detecção ambiental, portanto, dados e discussões apresentadas abaixo irão focar nesse subgrupo. Ainda assim, é importante reforçar que mesmo para esse grupo há uma grande lacuna de dados relativos à toxicidade.

Com relação a toxicocinética, os PFAAs são assimilados principalmente por via oral, através da ingestão de água e alimentos contaminados.³⁰ No caso dos mamíferos marinhos, isso ocorre majoritariamente pelo consumo de peixes, crustáceos e moluscos.^{31,32} Devido a sua grande afinidade pela albumina e outras proteínas do soro, a distribuição dos PFAAs entre os tecidos ocorre via plasma.³³ Embora uma pequena porção dos PFAAs possa ser excretada, via urina e fezes ou ainda via ovos em peixes e lactação em mamíferos, a maior parte não é metabolizada e será estocada preferencialmente no fígado.³⁴⁻³⁶ Alguns estudos indicam que mais da metade da carga corpórea de PFAAs é encontrada no fígado, rins e sangue. Além disso, eles podem ser transferidos, via placenta para o feto e durante a lactação para os filhotes da mesma forma que peixes transferem PFAAs para os embriões durante a desova.^{34,36}

Os PFAAs podem interferir nos processos metabólicos endógenos de forma a induzir uma série de mudanças bioquímicas e fisiológicas.³⁷ Por exemplo, devido a sua capacidade de mimetizar ligantes endógenos de receptores alvos, os PFAAs podem agir como antagonistas ou agonistas destes. Um dos principais alvos dos PFAAs são os receptores ativados por proliferadores de peroxissoma (PPARs). Os PPARs são proteínas que funcionam como fatores de transcrição que regulam a expressão dos genes que estão relacionados, entre outras coisas, ao metabolismo de lipídios.³⁷ Dessa forma, os PFAAs podem induzir a expressão destes genes levando a uma série de alterações biológicas e/ou patológicas no organismo exposto. Essas alterações podem incluir problemas na diferenciação celular, desenvolvimento, metabolismo e carcinogênese. Consequentemente, a exposição de mamíferos aos PFAAs está relacionada a perda de peso, dificuldade em ganho de peso, hepatotoxicidade, tumores, morte neonatal, retardo no desenvolvimento ósseo e crescimento em filhotes e imunotoxicidade.^{10,11,38} Em humanos, estudos verificaram que alterações na biossíntese e nos níveis de colesterol, hormônios da tireoide e hormônios sexuais também estão associadas aos PFAAs.³⁹⁻⁴³

Especificamente para organismos aquáticos, a exposição a esses contaminantes está associada a diversos problemas em peixes, tais como com alterações morfológicas e comportamentais nos diferentes estágios de vida, problemas no desenvolvimento cardíaco e imunossupressão em embriões e ao estresse celular em hepatócitos de indivíduos adultos.^{13,14,44-46} Em *Daphnia magna* os efeitos da exposição a PFOS e PFOA incluem a inibição de genes relacionados à absorção e catabolismo de ácidos graxos que resultam no aumento

do conteúdo lipídico, comprometimento da reprodução devido a diminuição na eclosão de ovos e redução da longevidade.⁴⁷ Em *Perna viridis* os PFAS apresentaram alta genotoxicidade com danos ao DNA, alterações cromossômicas e apoptose e em ouriço do mar o PFOS foi responsável pela perda de espinhos, diminuição de habilidades motoras e de alimentação.^{48,49}

SÍNTESE, PRODUÇÃO E USOS

Os PFAS começaram a ser produzidos em 1949 pela 3M Company®, utilizando o método de fluoração eletroquímica (ECF), tendo como matéria-prima o ácido fluorídrico anidro.^{17,50,51} Através do mesmo método, mas utilizando como matéria-prima o composto orgânico octanosulfonil fluorido, a partir de 1960 foi iniciada a produção do fluoreto de perfluorooctano sulfonil (POSF, também conhecido pela sigla PFOSF), precursor de uma série de outros PFAS, como os ácidos perfluoroalquilados sulfônicos (PFSAs), os perfluoroalcanos sulfonamidas (FASAs) e seus compostos derivados.^{17,21} O segundo método mais utilizado para produção de PFAS é a telomerização. A partir dela são formados os perfluoroalquil-iodidos de cadeia longa e os fluorotelômeros iodidos que são usados na fabricação de surfactantes ou fluoropolímeros, a exemplo do FTOH, precursor de uma série de outros fluorotelômeros, além de PFCAs, como o PFOA. Apesar dos PFCAs serem produzidos por ambos os métodos (ECF e telomerização) os PFSAs são produzidos apenas por ECF.¹⁷

A produção de PFAS cresceu exponencialmente, indo de dezenas para centenas de toneladas a partir da década de 1970. Isso se deve a ampla gama de aplicação desses compostos, que incluem produção de surfactantes, fluoropolímeros, espuma de combate a incêndio, produtos de limpeza e revestimento de metais (galvanoplastia), polidores de piso, vernizes, superfícies antiaderentes, indústria têxtil, repelentes de manchas em tecidos e carpetes, tratamento de couro, embalagens de alimentos (plástico filme, embalagens de papelão), fluidos hidráulicos, aditivos em combustíveis, fabricação e produtos eletrônicos, semicondutores, fotolitografia, formicidas e cupinicidas.^{7,17,23,50}

A produção mundial de POSF e compostos derivados foi estimada por alguns estudos e apresenta valores distintos em função, principalmente, das bases de dados utilizadas.^{51,52} Entre os anos de 1957 até 2002 a produção estimada foi de 65.170 toneladas (t).⁵² Para um período um pouco menor, entre 1960 e 2002, esses valores foram calculados em aproximadamente 83.000 t.⁵⁰ Valores estimados em um período ainda menor, entre os anos de 1970 e 2002, são ainda maiores, chegando a 96.000 t, podendo alcançar ~122.000 t, se somado ao volume de resíduos derivados do processo de produção que são estimados em aproximadamente 26.000 t. Entre 1970 e 2000, a produção de PFOS, apenas pela 3M, foi de aproximadamente 470 t.⁵¹ Já a produção de PFCAs e seus precursores é estimada em 4.400 a 8.000 t, isso considerando apenas os compostos perfluorooctanoato de amônio (APFO) e perfluorooctanoato (PFO), perfluoronanoato de amônio (APFN) e perfluoronanoato (PFN), que são, respectivamente, sais e ânions do PFOA e do ácido perfluoronanóico (PFNA).⁵⁰

Em 2000, a 3M, maior produtor mundial de compostos fluorados, iniciou o encerramento da produção do POSF e compostos derivados, que correspondiam a 95% da produção de químicos fluorados da companhia.^{51,53,54} Essa decisão foi posteriormente seguida por outras

empresas ao redor do mundo. Apesar disso, produções em menor escala continuaram em países da União Europeia, Ásia e América do Sul. Além disso, alguns países que não produzem, importam e fazem uso de PFAS, mesmo sob uma tendência global de redução da produção e uso desses compostos.⁵⁴

Em 2002 a China iniciou sua produção de POSF em larga escala, com aproximadamente 30 t no ano, alcançando posteriormente valores anuais de 200-250 t entre 2006 e 2011.⁵⁵ De acordo com o Ministério de Proteção Ambiental da China, em 2006, a China exportou cerca de 100 t de POSF para o Brasil, União Europeia e Japão (MEPC, 2008). Em função das políticas ambientais internacionais, a produção na China foi reduzida a 100 t em 2008, sendo que as principais aplicações desses compostos no país eram a galvanoplastia, a produção de espumas formadoras de filme aquoso para combate de incêndios (denominadas AFFF - *Aqueous Film-Forming Foam*) e a produção da sulfuramida.⁵⁵ No entanto, segundo relatório apresentado para a Convenção de Estocolmo, o uso para galvanoplastia e para produção de sulfuramida foi encerrado em 2019 e atualmente o único uso de PFOS que ainda ocorre na China é para a produção de AFFF (aproximadamente 22 t em 2020).⁵⁶

CONTEXTO BRASILEIRO

Segundo dados do Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo, no Brasil o PFOS, seus sais e o POSF são usados apenas na produção de iscas formicidas à base de sulfuramida (*N*-Etil perfluorooctano sulfonamida, EtFOSA) e na galvanoplastia, sendo que este último fim corresponde a menos de 5% do total. Os dois casos encaixam-se nas exceções permitidas pela Convenção de Estocolmo.⁵⁷

Entre os anos de 2003 a 2008, o Brasil estava entre os cinco maiores produtores de compostos precursores de PFOS e era o terceiro em nível de utilização, atrás apenas da China e Bulgária.⁵⁴ A sulfuramida é utilizada no Brasil desde 1993 como formicida agrícola em substituição do princípio ativo dodecacloro, formicida conhecido comercialmente como Mirex.⁵⁴ Todavia, dados sobre produção de POSF no Brasil são escassos, fragmentados e muitas vezes contraditórios. Por exemplo, embora o uso da sulfuramida tenha começado em 1993, só há dados disponíveis a partir de 2004. Além disso, até o ano 2016 não era possível contabilizar de forma acurada quanto foi importado de POSF para a produção de sulfuramida no Brasil, pois o POSF era identificado com um código genérico de comercialização (código/descrição: NCM 29049090 - Outros derivados sulfonados, nitrados, etc. dos hidrocarbonetos).⁵⁸ Somente a partir de 2017 começou a ser possível quantificar as importações de PFOS e POSF individualmente com a utilização dos códigos NCM 29043600 e NCM 29043100.⁵⁹

Considerando o período de 2004 a 2013, a média anual de produção de sulfuramida no Brasil foi em torno de 30 t – a exceção é o ano de 2009 em que a produção foi de 7,2 t. Dados mais detalhados de utilização interna de PFAS estão restritos aos anos de 2011 e 2012, contudo, apenas para usos industriais. Nesses dois anos, o Brasil utilizou 52,4 t ano⁻¹ de PFAS, sendo que desse total, 50,7 t foi utilizado para produção da sulfuramida e 1,9 t estão relacionadas a galvanoplastia, no tratamento de superfícies metálicas.⁶⁰ De 2017 até setembro de 2022, quando tornou-se possível avaliar as importações individualizadas de POSF, os valores apresentaram grande variação entre os anos. Por exemplo, em 2017 os registros indicam que foram importados mais de 63 t em 2019, mas que em 2021 os valores caíram para 35 t mesmo não havendo nenhum indicativo de decréscimo nas áreas de silvicultura.⁶¹ Dessa forma, sugere-se que pode ter havido problemas no registro de produtos importados e/ou que alguns registros de importação de POSF ainda sejam feitos usando o código genérico.

O principal exportador de POSF e derivados para o Brasil é a China. Enquanto, os principais destinos de exportação a partir do Brasil são os países Latino Americanos, a exemplo da Argentina, Colômbia, Costa Rica, Equador e Venezuela. Um inventário completo acerca da produção, importação e exportação da sulfuramida pode ser encontrado em Gilljam e colaboradores⁶⁰ seguido de uma atualização feita por Torres e colaboradores.⁶²

Em relação às aplicações domissanitárias, no Brasil, o uso da sulfuramida para o controle de cupins, baratas e formigas domésticas ultrapassaram por alguns anos as exceções específicas estipuladas pela Convenção de Estocolmo, além disso, não existem dados disponíveis do volume doméstico que foi utilizado. Contudo, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu na Resolução N° 41 de 8 de janeiro de 2015 que as empresas tivessem 1 ano para vender seus estoques e remover esses produtos.⁵⁸

Adicionalmente a sulfuramida, outra fonte importante de PFAS para o ambiente marinho brasileiro pode ser o uso de AFFF. Estas são misturas complexas contendo surfactantes fluorados (*e.g.*, PFOA) e hidrogenados usados para extinguir incêndios envolvendo líquidos altamente inflamáveis em bases militares, aeroportos, refinarias e locais de armazenamento de óleos, bem como para treinamentos para situações de emergência envolvendo incêndios.⁶³ Nos últimos anos o uso de PFOA em AFFFs foi proibido, mas ele pode ser encontrado como produto da degradação de outros precursores fluorados ou quando espumas de estoques antigos são usados.⁶⁴ Por exemplo, Pozo e colaboradores detectaram PFOA em 7 das 8 marcas comerciais de AFFFs usadas para combater o incêndio que ocorreu em um terminal petroquímico do Porto de Santos em 2015, indicando que esse composto é usado em AFFFs no país.⁶⁵

No entanto, de acordo com Torres e colaboradores, durante um levantamento feito sobre o uso de PFOA no Brasil, todas as empresas consultadas reportaram não usar o produto.⁶² Contudo, das mais de mil empresas consultadas, apenas algumas responderam o questionário. Como não há código específico para comercialização de PFOA no Brasil, não é possível estimar as importações e exportações. Logo, informações sobre uso de PFOA no Brasil são inexistentes.

EMISSÕES E COMPORTAMENTO AMBIENTAL

Os PFAS podem ser emitidos para o meio ambiente de forma direta, quando produzidos intencionalmente e utilizados em produtos fluoro-químicos ou indiretamente, quando disponibilizados a partir de impurezas resultantes do processo de produção de outros compostos ou polímeros fluorados, ou ainda, provenientes da degradação de precursores.^{50,52}

Estima-se que entre 1970 e 2002 as emissões diretas e indiretas para o meio ambiente de PFOS foram de 450 a 2.700 t, isso, sem considerar a degradação de precursores.⁵¹ Enquanto isso, as emissões de PFCAs são estimadas em 3.200 e 7.300 t, entre 1960 e 2002, considerando a degradação de precursores, a exemplo de fluorotelômeros álcoois.⁵⁰ Em inventário realizado por Wang e colaboradores, as emissões estimadas de PFCAs para o período de 1951 a 2015 variaram entre 2.610 a 21.400 t.⁶⁶

Os ambientes aquáticos são destinos comuns para as emissões de PFAS.^{50,51} Ao entrarem nestes ambientes, o comportamento dos PFAS estará diretamente associado às suas características e as do meio. De uma forma geral, os PFAS, sobretudo os PFAAs, possuem elevada solubilidade em água quando comparados a outros compostos orgânicos.⁶⁷ Dessa forma, podem ser largamente distribuídos na forma dissolvida em detrimento do material particulado em suspensão e sedimento, e serem transportados por longas distâncias.^{26,27,68} As propriedades físico-químicas da solução, como a presença de cátions livres, salinidade, pH, temperatura e condições oxi-redutoras

também desempenham papel importante no particionamento desses compostos.^{26,27,68-73} Adicionalmente, o conteúdo de carbono orgânico sedimentar e, em menor grau, a densidade, área superficial e presença de óxidos no sedimento são também características importantes no controle da sorção de PFAS.^{26,27,68,74}

A elevação da temperatura favorece a sorção de PFOS em ácidos húmicos, um dos mais importantes constituintes da matéria orgânica sedimentar.⁶⁹ A redução do pH e condições oxidantes aumentam a sorção de PFOS no sedimento, embora este último processo seja diretamente associado à presença de óxidos de Fe e Mn na superfície dos grãos.^{26,72} O favorecimento da sorção de PFOS, PFOA e outros PFAS no sedimento pode ser parcialmente explicada pela presença de cátions divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} , formando uma ponte entre a superfície eletronegativa dos argilominerais ou radicais aniônicos da matéria orgânica com o PFOS, ou outros PFAAs ionizados em solução; o mesmo pode ser observado na sorção de PFOS em óleos e *black carbon*.^{26,71,73,75} O aumento da salinidade, diretamente associada à presença de cátions livres reduz a solubilidade dos PFAS.^{71,73} Assim, o valor da partição entre sedimento e água pode aumentar expressivamente com o aumento da salinidade.⁷⁰ Isso torna regiões estuarinas fundamentais no processo de captura e acúmulo desses compostos, em função do gradiente químico entre águas fluviais e oceânicas.^{71,73}

SULFLURAMIDA

Em virtude da extensa utilização da sulfluramida na forma de iscas formicidas na silvicultura, a aplicação desse composto no solo é a principal forma de emissão de PFAS no Brasil. Uma vez no solo, o EtFOSA (ingrediente ativo da sulfluramida) pode sofrer transformações físico-químicas e/ou biológicas, resultando em FOSAA, FOSA, PFOA e o PFOS, além da possível formação de compostos desconhecidos (Figura 2).^{76,77} Após 182 dias de experimento em solo 34,2% do EtFOSA foi transformado em FOSAA, 30,3% em FOSA e 4% em PFOS, considerado o produto final da degradação.⁷⁶ Os resultados indicam ainda que a atividade microbiológica é fundamental no processo de transformação do EtFOSA. Além disso, a presença de cultivos agrícolas parece potencializar a degradação do EtFOSA em solo.⁷⁷

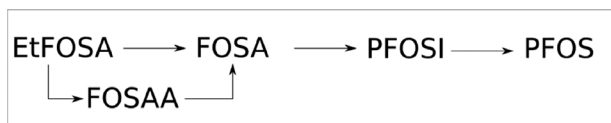


Figura 2. Representação da degradação da sulfluramida proposta por Avendaño e Liu.⁷⁶ EtFOSA: *N*-etil perfluorooctano sulfonamida; FOSA: perfluorooctano sulfonamida; FOSAA: ácido acético perfluorooctano sulfonamida; PFOSI: perfluorooctano sulfinato; PFOS: ácido perfluorooctânico sulfônico

Devido à baixa solubilidade ($0,056 \text{ mg L}^{-1}$) e baixa pressão de vapor ($9 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$), o transporte do EtFOSA para águas ou sua volatilização é considerada negligenciável. Avendaño e Liu observaram que apenas 1,5% do EtFOSA evaporou durante os 182 dias de experimento.⁷⁶ Adicionalmente, Zabaleta e colaboradores observaram que apenas 0,0009% do EtFOSA aplicado no solo foi encontrado na água que percolou a matriz após a irrigação.⁷⁷ Por outro lado, os produtos de degradação do EtFOSA (por exemplo, FOSA e PFOS) têm características físico-químicas (pKa e solubilidade) que permitem seu transporte para águas intersticiais assim como para águas subterrâneas e superficiais.^{60,78} De fato, amostras de água (subterrânea e superficial) em regiões com ampla utilização da sulfluramida mostram predominância de FOSA e PFOS.⁷⁹ Estes

resultados reforçam o papel da lixiviação do solo no transporte dos produtos de degradação do EtFOSA para os corpos de água e mostram que a aplicação de iscas de sulfluramida pode levar à ocorrência de PFOS nas lavouras e no ambiente adjacente em concentrações consideravelmente maiores do que se pensava anteriormente.

OCORRÊNCIA NO AMBIENTE MARINHO BRASILEIRO

Apesar do amplo uso e ocorrência ambiental, poucos estudos avaliaram as concentrações e distribuição dos PFAS no ambiente marinho brasileiro, resultando em muitas lacunas quanto à ocorrência, distribuição e destino desses compostos (Tabela 2). Até o momento há três estudos realizados com amostras costeiras no estado da Bahia, três no Rio de Janeiro e um no Rio Grande do Sul. Adicionalmente há dados de três estudos realizados com amostras de água coletadas ao largo da plataforma continental brasileira.

Os primeiros estudos sobre PFAS em ambientes costeiros do Brasil foram realizados em tecidos de mamíferos marinhos. Amostras de fígado de toninhas (*Pontoporia blainvillei*) e de lobo marinho subantártico (*Arctocephalus tropicalis*) da região sul do país mostraram baixos valores de PFOS para ambas as espécies: 24 e $4,2 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente.⁴ Valores mais elevados de PFAS ($43\text{-}2431 \text{ ng g}^{-1}$) foram encontrados em botos-cinza (*Sotalia guianensis*) na Baía de Guanabara e região costeira do estado do Rio de Janeiro.⁸⁰ Este estudo foi o primeiro a associar as concentrações de PFOS nos golfinhos a utilização da sulfluramida e, conseqüente degradação do formicida para PFOS.

O primeiro estudo em amostras de água foi realizado por Quinete e colaboradores, no estado do Rio de Janeiro. As concentrações encontradas em água da Baía de Guanabara, foram $0,4\text{-}0,92 \text{ ng L}^{-1}$ para PFOS e $0,7\text{-}3,25 \text{ ng L}^{-1}$ para PFOA.⁵ Na foz do Rio Paraíba do Sul as concentrações de PFOA e PFOS atingiram máximos $1,22$ e $0,69 \text{ ng L}^{-1}$ respectivamente. Neste estudo também foram avaliados os níveis de PFAS em diferentes tecidos de peixes (*Lepidopus caudatus*; *Micropogonias furnieri*; *Mugil liza*; *Tilapia rendalli*; *Geophagus brasiliensis*), golfinhos tucuxi (*Sotalia guianensis*) e mexilhões (*Perna perna*). O PFOS foi o PFAS mais abundante em todas as espécies, sendo que as menores concentrações foram encontradas, em ordem crescente, nos organismos oriundos do estuário do Rio Paraíba do Sul, da Baía da Guanabara e da Lagoa Rodrigo de Freitas. Para os mexilhões coletados na Baía de Guanabara, os níveis de PFOS variaram de $<0,95$ a $4,7 \text{ ng g}^{-1}$, enquanto que para os cetáceos foram de $25,9$ a 149 ng g^{-1} . Em todas as espécies, os PFAS detectados estavam em concentrações inferiores às verificadas em outras regiões industrializadas do mundo.⁵

Em 2012 e 2014, dois trabalhos de abrangência global, chamaram atenção para as elevadas concentrações de PFAS encontradas próximas à costa do Brasil.^{6,81} Benskin e colaboradores identificaram concentrações de PFAAs entre 360 a 540 pg L^{-1} na foz do Rio da Prata, semelhantes aos encontrados na região costeira do Oceano Atlântico Norte.⁶ O Rio da Prata é formado pelas bacias dos Rios Uruguai, Paraguai e Paraná. Esta última, a mais importante entre as demais, drena grande parte da região centro-oeste, sudeste e sul do Brasil, áreas de intensa atividade agrícola, incluindo a silvicultura. González-Gaya e colaboradores encontraram níveis de PFOS próximos à costa do Brasil superiores aos encontrados em todas as demais regiões pesquisadas, inclusive no Atlântico Norte. As concentrações de PFOS variaram entre $3,24$ e $6,56 \text{ ng L}^{-1}$ enquanto o total de PFAS atingiu valores de até $10,9 \text{ ng L}^{-1}$.⁸¹ Para comparação, as médias de PFOS e PFOA no Atlântico Norte foram $0,05$ e $0,04 \text{ ng L}^{-1}$, enquanto no Atlântico Sul, $0,74$ e $0,06 \text{ pg L}^{-1}$, respectivamente. A hipótese levantada para explicar elevados valores de PFOS na margem brasileira foi a ampla utilização da sulfluramida na silvicultura.^{6,52,80,81}

Tabela 2. Estudos sobre ocorrência de PFAS no ambiente costeiro e marinho brasileiro

Matriz	Local	PFOS	PFOA	PFAS ¹	Referência
Biota					
Boto-cinza (fígado)	Baía de Guanabara - RJ	43,0-2431 ng g ⁻¹	< 7,3 ng g ⁻¹	4	Dorneles <i>et al.</i> ⁸⁰
Lobo marinho subantártico (fígado)	Rio Grande do Sul	< 0,10-21,6 ng g ⁻¹	< 0,20 ng g ⁻¹	10	Leonel <i>et al.</i> ⁴
Toninha (fígado)	Rio Grande do Sul	3,60-42,0 ng g ⁻¹	< 0,20 ng g ⁻¹	10	–
Ostra	Baía de Guanabara - RJ	< 0,95-4,46 ng g ⁻¹	< 0,84-6,02 ng g ⁻¹	10	Quinete <i>et al.</i> ⁵
Peixes (fígado)	Baía de Guanabara/Rio Paraíba do Sul - RJ	< 0,62-28,9 ng g ⁻¹	< 0,46-1,42 ng g ⁻¹	10	–
Boto-cinza (fígado)	Rio Paraíba do Sul - RJ	25,9-149 ng g ⁻¹	0,70-1,86 ng g ⁻¹	10	–
Folhas de mangue	Baía de Todos os Santos - BA	< 0,08 ng g ⁻¹	< 0,46 ng g ⁻¹	22	Miranda <i>et al.</i> ⁸
Peixes (organismo inteiro)	Baía de Todos os Santos - BA	0,05-1,20 ng g ⁻¹	n.d.-0,20 ng g ⁻¹	22	–
Bivalves	Baía de Todos os Santos - BA	n.d.-0,36 ng g ⁻¹	n.d.	22	–
Camarão (organismo inteiro)	Baía de Todos os Santos - BA	1,97 ng g ⁻¹	n.d.	22	–
Caranguejo (organismo inteiro)	Baía de Todos os Santos - BA	n.d.-0,53 ng g ⁻¹	n.d.-0,10 ng g ⁻¹	22	–
Material abiótico					
Água do mar	Baía de Guanabara - RJ	0,40-0,92 ng L ⁻¹	0,77-3,25 ng L ⁻¹	10	Quinete <i>et al.</i> ⁵
Água do mar	Foz do Rio Paraíba do Sul - RJ	< 0,10-0,69 ng L ⁻¹	< 0,09-1,22 ng L ⁻¹	10	–
Água do mar	Atlântico Sul	18-170 pg L ⁻¹	3-110 pg L ⁻¹	13	Benskin <i>et al.</i> ⁶
Água do mar	Atlântico Sul	22-6560 pg L ⁻¹	21,7-282 pg L ⁻¹	19	González-Gaya <i>et al.</i> ⁸¹
Água estuarina	Baía de Todos os Santos - BA	63,0-1061 ng L ⁻¹	92,0-298 ng L ⁻¹	21	Gilljam <i>et al.</i> ⁶⁰
Água do mar	Sul da Bahia	186-2850 pg g ⁻¹	141-3310 pg g ⁻¹	19	Nascimento <i>et al.</i> ⁷⁹
Sedimento	Sul da Bahia	7,00-37,0 pg g ⁻¹	14,0-58,0 pg g ⁻¹	19	–
Sedimento	Baía de Todos os Santos - BA	< 0,37 ng g ⁻¹	< 0,92 ng g ⁻¹	22	Miranda <i>et al.</i> ⁸
Material particulado em suspensão	Baía de Todos os Santos - BA	0,48-1,56 ng g ⁻¹	< 0,88 ng g ⁻¹	22	–
Água do mar	Atlântico Tropical	< 0,59-10,1 pg L ⁻¹	< 2,98-29,6 pg L ⁻¹	14	Miranda <i>et al.</i> ⁸

¹Número de PFAS analisados no estudo. (n.d.): Não detectado.

Na Baía de Todos os Santos (BTS), foi realizado o primeiro estudo com o objetivo de avaliar o impacto da sulfuramida nos níveis e perfil de distribuição de PFAS em regiões costeiras do Brasil, assim como a contribuição para o Atlântico Sul.⁶⁰ Neste estudo, a predominância de FOSA e PFOS em amostras coletadas próximas à foz do Rio Paraguaçu indicaram um perfil típico de contaminação resultante da degradação da sulfuramida. Contudo, esse perfil de contaminação foi diferente em outras regiões do interior da BTS, indicando um possível aporte difuso, dificultando a identificação da fonte desses compostos. No entanto, a predominância de FOSA e PFOS em amostras de água e sedimento costeiros do sul do Estado da Bahia, uma região pouco industrializada, mas com vastas plantações de Eucalipto corroborou a hipótese de que a utilização da sulfuramida é uma fonte de PFAS para ambientes costeiros do Brasil.⁷⁹

Um outro estudo realizado na BTS avaliou pela primeira vez a distribuição de PFAS em diversas matrizes de um estuário tropical, utilizando amostras de crustáceos, bivalves, peixes, sedimento, material particulado em suspensão, folhas de manguezal e biofilme.⁸² As concentrações de PFAS foram baixas, sendo que na biota variaram entre 0,05 e 1,97 ng g⁻¹ peso úmido.⁸² Além disso, o estudo concluiu que PFOS, PFNA e EtFOSA biomagnificam nesse ecossistema e, consequentemente, representam um potencial risco para a exposição humana através do consumo de espécies de interesse comercial.

Um estudo recente investigou a ocorrência e distribuição de PFAS na coluna de água (da superfície até 5.800 m de profundidade) ao largo da costa brasileira.⁸ As concentrações para as amostras superficiais variaram de 11 a 69 pg L⁻¹, valores mais baixos que os reportados em estudos pretéritos na mesma área.⁶ Com relação à distribuição vertical, os níveis de PFAS diminuíram com o aumento

da profundidade e sua concorrência parece estar relacionada a origem e trajetória das massas de água. Por exemplo, os autores sugerem que a ocorrência de PFAS em amostras da Água Profunda do Atlântico Norte (formada no Mar de Labrador e Mares Nórdicos) é oriunda do intenso uso de PFAS desde o início da metade do século passado na América do Norte e Europa.⁸ Por outro lado, na região de Cabo Frio, a concentração de PFAS aumentou com a profundidade, o que foi associado ao processo de ressurgência característico dessa região e a fontes locais de contaminação.⁸

Por fim, embora não tenha analisado amostras ambientais, Pozo e colaboradores reportaram a entrada de aproximadamente 642,89 g de uma mistura de pelo menos 17 PFAS no Complexo Estuarino de Santos-São Vicente através do uso de AFFFs para combater um incêndio em um terminal petroquímico em 2015.⁶⁵ As 7 marcas incluídas nesse estudo exibiram elevada toxicidade em estudos conduzidos com *Daphnia similis* e *Nitocra sp.* mesmo em diluições de 100 a 10.000 vezes menores que as recomendadas para seu uso.^{83,84} Nos meses seguintes um estudo investigou a presença de 15 PFAS em amostras de sedimento estuarino próximo ao local do acidente e reportou concentrações entre 0,39 e 4,54 ng g⁻¹ (média 1,63) 15 dias após o acidente e entre 0,10 e 0,67 ng g⁻¹ (média 0,21) após um ano.⁸⁵ O PFOS e o ácido perfluorohexanóico (PFHxA) foram os compostos detectados em maiores concentrações e com maior frequência no sedimento, ambos foram os PFAS predominantes em algumas das misturas analisadas por Pozo e colaboradores.

MEDIDAS REGULATÓRIAS

Conforme descrito no item “Definições e grupos”, os PFAS

são um grupo que incluem milhares de substâncias com as mais diversas características e propriedades e sobre os quais não há informações suficientes sobre toxicidade que permitam estabelecer ações regulatórias e de eliminação.^{18,86} Consequentemente, diferentes abordagens têm sido propostas para enfrentar esse problema. Por exemplo, dado o custo financeiro e temporal para testar milhares de compostos, Cousin e colaboradores propuseram que ao invés de criar regulamentações individuais para cada composto, que elas sejam para subgrupos de PFAS, os quais podem ser criados em função: (1) das suas propriedades intrínsecas, como persistência, potencial de bioacumulação, toxicidade, etc., e (2) dos dados de risco por meio da estimativa de exposição cumulativa e/ou efeitos.⁸⁶ Adicionalmente, a alta persistência de um grupo de compostos deveria ser argumento suficiente para a eliminação de sua produção para usos não essenciais, pois a liberação contínua de PFAS altamente persistente resultará em um aumento contínuo de suas concentrações ambientais e maior probabilidade da ocorrência de efeitos tóxicos à biota e seres humanos.¹⁵ Por outro lado, Buck e colaboradores indicaram que menos de três centenas de PFAS tem relevância comercial global e que as medidas regulatórias deveriam se concentrar apenas neles.¹⁸

Neste contexto, não é surpresa que medidas regulatórias e de eliminação dos PFAS ainda sejam descentralizadas e, na maioria das vezes, aplicadas a um número pequeno de compostos. Um exemplo disso são os PFAS que foram incluídos na lista de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo. A convenção é um tratado internacional criado em 2001 durante um encontro organizado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente que reuniu diversos países na cidade de Estocolmo, Suécia. O tratado é um dos principais acordos mundiais com o objetivo de eliminar ou restringir globalmente a produção e o uso de algumas das substâncias sintéticas tóxicas. Os POPs são definidos como compostos resistentes à degradação, que podem ser transportados para regiões afastadas de suas fontes através do transporte atmosférico e/ou marinho, que bioacumulam e causam efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente.

A Convenção entrou em vigor no ano de 2004 após ser ratificada por 128 países, entre eles o Brasil. Inicialmente 12 compostos, ou grupo de compostos, foram incluídos na lista de POPs e divididos em 3 anexos. Neles são listados os contaminantes cujo uso e produção devem ser eliminados (Anexo A), restritos (Anexo B) e cujas emissões não intencionais devem ser reduzidas (Anexo C). Ao longo dos anos, outros compostos foram adicionados a esses anexos. O PFOS, seus sais e o POSF foram incluídos no Anexo B em 2009, ou seja, sua produção e uso ainda são permitidos para finalidades onde não há um substituto eficiente. Esse é caso do uso de POSF para a produção do EtFOSA, princípio ativo do formicida sulfuramida; e para o uso de PFOS na galvanoplastia. Em 2019, o PFOA, seus sais e compostos relacionados foram adicionados ao Anexo A, com algumas exceções de uso ainda permitidas. Em 2022, o PFHxS, seus sais e compostos relacionados foram adicionados também no Anexo A, com nenhuma exceção que permita o seu uso. Entre as obrigações da Convenção, o artigo sétimo estabelece que cada país signatário deve se comprometer a elaborar um Plano Nacional de Implementação (*National Implementation Plan*, NIP), a fim de aplicar as obrigações estabelecidas para cumprir os compromissos assumidos no âmbito do tratado.⁸⁷

Outros exemplos de medidas regulatórias foram tomadas pela União Europeia através da ECHA (*European Chemical Agency*) e incluem a restrição dos C9 - C14 PFCAs a partir de fevereiro de 2023 e a proposta – ainda em andamento – de banir o uso de PFAS em AFFF. Noruega, Alemanha, Suécia, Dinamarca e Holanda possuem também restrições para alguns compostos ou grupos de compostos e estão preparando uma proposta de restrição que deve se aplicar a uma ampla gama de usos de PFAS que deve ser submetida a

REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) em 2023.⁸⁸ Ademais, há exemplos de empresas que por vontade própria eliminaram gradualmente os PFAS de suas cadeias de suprimentos, entre eles IKEA, H&M, L’Oreal e Adidas.⁸⁹⁻⁹²

No Brasil, as únicas medidas de regulamentação e restrição na produção e usos de PFAS são aquelas referentes à implementação da Convenção de Estocolmo, mas não há um programa de monitoramento nacional para assegurar que as proibições estejam sendo cumpridas nem para avaliar os níveis ambientais.⁵⁸ Além disso, o país pede regularmente na Conferência das Partes da Convenção de Estocolmo o direito de manter a produção do formicida sulfuramida a partir do POSF visto que isto está previsto como finalidade de uso aceitável.⁵⁶ O Brasil alega que não há substituto eficiente para a sulfuramida, mesmo que não sejam apresentados estudos em busca de alternativas.

COMPOSTOS ALTERNATIVOS FLUORADOS

Após estudos relacionando PFAAs de cadeia longa a efeitos tóxicos em humanos e na vida selvagem, esforços voltados à redução e banimento destes compostos passaram a ser observados.⁹³ O progressivo encerramento da produção dos compostos de cadeia longa (principalmente PFOS e PFOA) teve início após a detecção desses PFAAs ser observada na vida selvagem e em sangue humano.^{3,94} A adição de PFOS, POSF e PFOA a lista da Convenção de Estocolmo também acelerou o processo de substituição e busca por novas alternativas a esses compostos. Desde então, novas formulações contendo PFAS de cadeia curta vêm sendo utilizadas como alternativas consideradas mais seguras ao PFOS e PFOA, ainda que poucos estudos comprobatórios estejam disponíveis.

Outras alternativas aos PFAAs são os fluoropolímeros ou PFAS que tem um éter na cadeia fluorada e átomos de flúor substituídos por cloro e hidrogênio (*e.g.*, ácidos per e polifluoro éter carboxílico e sulfônicos (PFECAs e PFESAs)); esta configuração permite que eles se quebrem em cadeias perfluoradas menores mais facilmente que o PFOS e o PFOA, ou seja, diminuiria sua persistência ambiental.⁹³ No entanto, a detecção global desses compostos em águas oceânicas superficiais, em leite materno e a sua biomagnificação em cadeias alimentares vem sendo observada e a sua menor persistência questionada, pois eles também se mostraram resistentes a degradação biótica e abiótica em condições naturais.^{93,95-98}

Entre os PFECAs e os PFESAs, três compostos têm recebido destaque nos estudos ambientais e de saúde humana: (1) o GenX (ácido 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxipropil) propanóico) usado como substituto do PFOA em processos de polimerização para a produção de embalagens de alimentos, revestimentos antiaderentes, espuma de combate a incêndio, entre outros; (2) o ADONA (dodecafluoro-3H-4,8-dioxanoato) usado como alternativa do PFOA na produção de fluoropolímeros; e (3) o F-53B (combinação dos compostos 9-clorohexadecafluoro-3-oxanonano-1-sulfonato e do ácido 11-clororeicosafluoro-3-oxaundecano-1-sulfônico) usado como alternativa ao PFOS na supressão de névoa na indústria de chapeamento de metal.⁹⁹⁻¹⁰² Wang e colaboradores relataram que o F-53B é usado na China há mais de 30 anos, ainda que a exclusividade de utilização do composto não esteja reportada em documentos oficiais.¹⁰³

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora não haja dúvidas quanto ao problema ambiental que representa a produção e uso de PFAS, ainda há muitas lacunas com relação a utilização e destino ambiental desses compostos. Os estudos existentes focam principalmente nos PFAAs de cadeia longa. Não há informações sobre PFAAs de cadeia curta no Brasil, os mais utilizados na última década mundialmente.

Como signatário da Convenção de Estocolmo, o Brasil deveria estar comprometido em eliminar a produção e uso de produtos precursores e à base de PFOS e PFOA. No entanto, dois problemas ficam claros: (1) a ausência de dados sobre produção e uso, o que dificulta a quantificação do inventário destas substâncias, e (2) a leniência em pesquisar substâncias alternativas à sulfuramida.

Considerando a importância dos PFAS para a contaminação do ambiente marinho e que o Brasil, através do uso da sulfuramida, tem papel central na introdução destes contaminantes no Atlântico Sul, é imprescindível que os PFAS sejam abordados com uma das prioridades tanto nos estudos de poluição marinha como na implementação dos compromissos assumidos junto a Convenção de Estocolmo.

AGRADECIMENTOS

J. L. agradece a bolsa de pesquisa concedida pelo CNPq (310786/2018-5).

REFERÊNCIAS

1. <https://www.oceandecade.org/>, acessado em Abril 2023.
2. United States Environmental Protection Agency; *EPA 823R18004: EPAs Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Action Plan*, 2019. [Link] acessado em Abril 2023
3. Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Fillmann, G.; Kumar, K. S.; Loganathan, B. G.; Mohd, M. A.; Olivero, J.; Wouwe, N. V.; Yang, J. H.; Aldous, K. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4489. [Crossref]
4. Leonel, J.; Kannan, K.; Tao, L.; Fillmann, G.; Montone, R. C. A.; *Mar. Pollut. Bull.* **2008**, *56*, 778. [Crossref]
5. Quinete, N.; Wu, Q.; Zhang, T.; Yun, S. H.; Moreira, I.; Kannan, K.; *Chemosphere* **2009**, *77*, 863. [Crossref]
6. Benskin, J. P.; Muir, D. C. G.; Scott, B. F.; Spencer, C.; de Silva, A. O.; Kylin, H.; Martin, J. W.; Morris, A.; Lohmann, R.; Tomy, G.; Rosenberg, B.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 5815. [Crossref]
7. Zhao, Z.; Xie, Z.; Möller, A.; Sturm, R.; Tang, J.; Zhang, G.; Ebinghaus, R.; *Environ. Pollut.* **2012**, *170*, 71. [Crossref]
8. Miranda, D. A.; Leonel, J.; Benskin, J. P.; Johansson, J.; Hatje, V.; *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 13749. [Crossref]
9. Glüge, J.; Scheringer, M.; Cousins, I. T.; DeWitt, J. C.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; Ng, C. A.; Trier, X.; Wang, Z.; *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2020**, *22*, 2345. [Crossref]
10. Lau, C.; Butenhoff, J. L.; Rogers, J. M.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2004**, *198*, 231. [Crossref]
11. Stahl, T.; Mattern, D.; Brunn, H.; *Environ. Sci. Eur.* **2011**, *23*, 38. [Crossref]
12. White, S. S.; Fenton, S. E.; Hines, E. P.; *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **2011**, *127*, 16. [Crossref]
13. Jantzen, C. E.; Annunziato, K. M.; Cooper, K. R.; *Aquat. Toxicol.* **2016**, *180*, 123. [Crossref]
14. Rericha, Y.; Cao, D.; Truong, L.; Simonich, M.; Field, J. A.; Tanguay, R. L.; *Chem. Res. Toxicol.* **2021**, *34*, 1409. [Crossref]
15. Cousins, I.; DeWitt, J. C.; Glüge, J.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; Ng, C. A.; Scheringer, M.; Wang, Z.; *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2020**, *22*, 2307. [Crossref]
16. Cousins, I. T.; Johansson, J. H.; Salter, M. E.; Sha, B.; Scheringer, M.; *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 11172. [Crossref]
17. Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; de Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P.; *Integr. Environ. Assess. Manage.* **2011**, *7*, 513. [Crossref]
18. Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H.; Laganis, E.; Adamsky, F.; *Integr. Environ. Assess. Manage.* **2021**, *17*, 1045. [Crossref]
19. Rayne, S.; Forest, K.; Friesen, K. J.; *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2008**, *43*, 1391. [Crossref]
20. Riddell, N.; Arsenault, G.; Benskin, J. P.; Chittim, B.; Martin, J. W.; McAlees, A.; McCrindle, R.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 7902. [Crossref]
21. 3M; *The Science of Organic Fluorochemistry*, 1999. [Link] acessado em Abril 2023
22. Ding, G.; Peijnenburg, W. J. G. M.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2013**, *43*, 598. [Crossref]
23. Krafft, M. P.; Riess, J. G.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2015**, *20*, 192. [Crossref]
24. 3M; *Fluorochemical Use, Distribution and Release Overview*, 1999. [Link] acessado em Abril 2023
25. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD); *Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts*, 2002. [Link] acessado em Abril 2023
26. Higgins, C. P.; Luthy, R. G.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7251. [Crossref]
27. Ahrens, L.; Yeung, L. W. Y.; Taniyasu, S.; Lam, P. K. S.; Yamashita, N.; *Chemosphere* **2011**, *85*, 731. [Crossref]
28. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR); *Toxicological Profile for Perfluoroalkyls*, 2021. [Crossref]
29. Burns, D. C.; Ellis, D. A.; Li, H.; McMurdo, C. J.; Webster, E.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 9283. [Crossref]
30. Heo, J. J.; Lee, J. W.; Kim, S. K.; Oh, J. E.; *J. Hazard. Mater.* **2014**, *279*, 402. [Crossref]
31. Haug, L. S.; Thomsen, C.; Brantsæter, A. L.; Kvalem, H. E.; Haugen, M.; Becher, G.; Alexander, J.; Meltzer, H. M.; Knutsen, H. K.; *Environ. Int.* **2010**, *36*, 772. [Crossref]
32. De Silva, A. O.; Armitage, J. M.; Bruton, T. A.; Dassuncao, C.; Bernays, W. H.; Hu, X. C.; Kärrman, A.; Kelly, B.; Ng, C.; Robuck, A.; Sun, M.; Webster, T. F.; Sunderland, E. M.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2021**, *40*, 631. [Crossref]
33. Forsthuber, M.; Kaiser, A. M.; Granitzer, S.; Hassl, I.; Hengstschläger, M.; Stangl, H.; Gundacker, C.; *Environ. Int.* **2020**, *137*, 105324. [Crossref]
34. Conard, W. M.; Whitehead, H. D.; Harris, K. J.; Lamberti, G. A.; Peaslee, G. F.; Rand, A. A.; *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2022**, *9*, 937. [Crossref]
35. Kennedy, G. L.; Butenhoff, J. L.; Olsen, G. W.; O'Connor, J. C.; Seacat, A. M.; Perkins, R. G.; Biegel, L. B.; Murphy, S. R.; Farrar, D. G.; *Crit. Rev. Toxicol.* **2004**, *34*, 351. [Crossref]
36. Liu, J.; Li, J.; Liu, Y.; Chan, H. M.; Zhao, Y.; Cai, Z.; Wu, Y.; *Environ. Int.* **2011**, *37*, 1206. [Crossref]
37. DeWitt, J. C.; *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances*, 2015th ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015.
38. Lau, C.; Anitole, K.; Hodes, C.; Lai, D.; Pfahles-Hutchens, A.; Seed, J.; *Toxicol. Sci.* **2007**, *99*, 366. [Crossref]
39. Fletcher, T.; Galloway, T. S.; Melzer, D.; Holcroft, P.; Cipelli, R.; Pilling, L. C.; Mondal, D.; Luster, M.; Harries, L. W.; *Environ. Int.* **2013**, *57-58*, 2. [Crossref]
40. Jain, R. B.; *Environ. Res.* **2013**, *126*, 51. [Crossref]
41. Lin, C. Y.; Wen, L. L.; Lin, L. Y.; Wen, T. W.; Lien, G. W.; Hsu, S. H. J.; Chien, K. L.; Liao, C. C.; Sung, F. C.; Chen, P. C.; Su, T. C.; *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244-245*, 637. [Crossref]
42. Zhou, Y.; Hu, L. W.; Qian, Z. M.; Chang, J. J.; King, C.; Paul, G.; Lin, S.; Chen, P. C.; Lee, Y. L.; Dong, G. H.; *Environ. Int.* **2016**, *94*, 189. [Crossref]
43. Kato, S.; Itoh, S.; Yuasa, M.; Baba, T.; Miyashita, C.; Sasaki, S.; Nakajima, S.; Uno, A.; Nakazawa, H.; Iwasaki, Y.; Okada, E.; Kishi, R.; *Environ. Health Prev. Med.* **2016**, *21*, 334. [Crossref]
44. Huang, Q.; Fang, C.; Wu, X.; Fan, J.; Dong, S.; *Aquat. Toxicol.* **2011**, *105*, 71. [Crossref]

45. Fang, C.; Huang, Q.; Ye, T.; Chen, Y.; Liu, L.; Kang, M.; Lin, Y.; Shen, H.; Dong, S.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2013**, *92*, 104. [Crossref]
46. Krøvel, A. V.; Søfteland, L.; Torstensen, B.; Olsvik, P. A.; *Comp. Biochem. Physiol., Part C: Toxicol. Pharmacol.* **2008**, *148*, 14. [Crossref]
47. Seyoum, A.; Pradhan, A.; Jass, J.; Olsson, P. E.; *Sci. Total Environ.* **2020**, *737*, 139682. [Crossref]
48. Liu, C.; Chang, V. W. C.; Gin, K. Y. H.; Nguyen, V. T.; *Sci. Total Environ.* **2014**, *487*, 117. [Crossref]
49. Ding, G.; Wang, L.; Zhang, J.; Wei, Y.; Wei, L.; Li, Y.; Shao, M.; Xiong, D.; *Chemosphere* **2015**, *128*, 225. [Crossref]
50. Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 32. [Crossref]
51. Paul, A. G.; Jones, K. C.; Sweetman, A. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 386. [Crossref]
52. Armitage, J. M.; Schenker, U.; Scheringer, M.; Martin, J. W.; MacLeod, M.; Cousins, I. T.; *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 9274. [Crossref]
53. 3M; *Phase-out Plan for POSF-Based Products*, 2000. [Link] acessado em Abril 2023
54. Carloni, D.; *Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Production and Use: Past and Current Evidence*, 2009. [Link] acessado em Abril 2023
55. Zhang, L.; Liu, J.; Hu, J.; Liu, C.; Guo, W.; Wang, Q.; Wang, H.; *Environ. Pollut.* **2012**, *165*, 193. [Crossref]
56. United Nations Environment Programme (UNEP); *Stockholm Convention, Fifth Round Party Reports*, 2022. [Link] acessado em Abril 2023
57. United Nations Environment Programme (UNEP); *Stockholm Convention, National Implementation Plans*, 2015. [Link] acessado em Abril 2023
58. Ministério do Meio Ambiente (MMA); *Inventário Nacional de Novos Poluentes Orgânicos Persistentes (Novos POPs) de uso Industrial - Convenção de Estocolmo*, Brasília, 2015. [Link] acessado em Maio 2023
59. United Nations Environment Programme (UNEP); *Stockholm Convention, Fourth Round Party Reports*, 2018. [Link] acessado em Abril 2023
60. Gilljam, J. L.; Leonel, J.; Cousins, I. T.; Benskin, J. P.; *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 653. [Crossref]
61. <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>, acessado em Abril 2023.
62. Torres, F. B. M.; Guida, Y.; Weber, R.; Torres, J. P. M.; *Chemosphere* **2022**, *291*, 132674. [Crossref]
63. Rotander, A.; Toms, L. M. L.; Aylward, L.; Kay, M.; Mueller, J. F.; *Environ. Int.* **2015**, *82*, 28. [Crossref]
64. Peshoria, S.; Nandini, D.; Tanwar, R. K.; Narang, R.; *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 1277. [Crossref]
65. Pozo, K.; Moreira, L. B.; Karaskova, P.; Přibyllová, P.; Klánová, J.; de Carvalho, M. U.; Maranhão, L. A.; Abessa, D. M. S.; *Mar. Pollut. Bull.* **2022**, *182*, 113938. [Crossref]
66. Wang, Z.; Cousins, I. T.; Scheringer, M.; Buck, R. C.; Hungerbühler, K.; *Environ. Int.* **2014**, *70*, 62. [Crossref]
67. Muir, D.; Lohmann, R.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2013**, *46*, 162. [Crossref]
68. Ahrens, L.; Taniyasu, S.; Yeung, L. W. Y.; Yamashita, N.; Lam, P. K. S.; Ebinghaus, R.; *Chemosphere* **2010**, *79*, 266. [Crossref]
69. Jia, C.; You, C.; Pan, G.; *J. Environ. Sci.* **2010**, *22*, 355. [Crossref]
70. Pan, G.; You, C.; *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 1363. [Crossref]
71. Chen, H.; Zhang, C.; Yu, Y.; Han, J.; *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64*, 902. [Crossref]
72. Ololade, I. A.; Zhou, Q.; Pan, G.; *Chemosphere* **2016**, *150*, 798. [Crossref]
73. You, C.; Jia, C.; Pan, G.; *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 1343. [Crossref]
74. Johnson, R. L.; Anschutz, A. J.; Smolen, J. M.; Simcik, M. F.; Penn, R. L.; *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1165. [Crossref]
75. Chen, H.; Chen, S.; Quan, X.; Zhao, Y.; Zhao, H.; *Chemosphere* **2009**, *77*, 1406. [Crossref]
76. Avendaño, S. M.; Liu, J.; *Chemosphere* **2015**, *119*, 1084. [Crossref]
77. Zabaleta, I.; Bizkarguenaga, E.; Nunoo, D. B. O.; Schultes, L.; Leonel, J.; Prieto, A.; Zuloaga, O.; Benskin, J. P.; *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 2603. [Crossref]
78. Stahl, T.; Riebe, R. A.; Falk, S.; Failing, K.; Brunn, H.; *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 1784. [Crossref]
79. Nascimento, R. A.; Nunoo, D. B. O.; Bizkarguenaga, E.; Schultes, L.; Zabaleta, I.; Benskin, J. P.; Spanó, S.; Leonel, J.; *Environ. Pollut.* **2018**, *242*, 1436. [Crossref]
80. Dorneles, P. R.; Lailson-Brito, J.; Azevedo, A. F.; Meyer, J.; Vidal, L. G.; Frago, A. B.; Torres, J. P.; Malm, O.; Blust, R.; Das, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5368. [Crossref]
81. González-Gaya, B.; Dachs, J.; Roscales, J. L.; Caballero, G.; Jiménez, B.; *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 13076. [Crossref]
82. Miranda, D. A.; Benskin, J. P.; Awad, R.; Lepoint, G.; Leonel, J.; Hatje, V.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *754*, 142146. [Crossref]
83. da Silva, S. C.; Pusceddu, F. H.; Ortega, A. S. B.; Abessa, D. M. S.; Pereira, C. D. S.; Maranhão, L. A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2019**, *230*, 260. [Crossref]
84. Carvalho, M. U.; Moreira, L. B.; Alves, L. M.; Abessa, D. M. S.; *Revista de Ciências Agrícolas* **2019**, *36*, 82. [Crossref]
85. Miranda, D. A.; Leonel, J.; Benskin, J. P.; Moreira, L. B.; Maranhão, L. A.; Abessa, D. M. S.; *Proceedings of SETAC Latin America 7th Biennial Meeting*, Santiago, Chile, 2021. [Link] acessado em Maio 2023
86. Cousins, I. T.; DeWitt, J. C.; Glüge, J.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; Miller, M.; Ng, C. A.; Scheringer, M.; Vierke, L.; Wang, Z.; *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2020**, *22*, 1444. [Crossref]
87. United Nations Environment Programme (UNEP); *All POPs Listed in the Stockholm Convention*, 2022. [Link] acessado em Abril 2023
88. <https://echa.europa.eu/sv/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>, acessado em Abril 2023.
89. <https://chemicalwatch.com/68795/cosmetics-giant-loreal-to-eliminate-pfss-in-products>, acessado em Abril 2023.
90. <https://hmgroup.com/news/hm-ban-on-pfcs-since-three-years/>, acessado em Abril 2023.
91. <https://chemicalwatch.com/20116/adidas-commits-to-99-pfc-free-products-by-2017>, acessado em Abril 2023.
92. <https://www.ikea.com/gb/en/this-is-ikea/design/how-ikea-develops-safe-products-pubf563d1a4>, acessado em Abril 2023.
93. Wang, Y.; Chang, W.; Wang, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, M.; Wang, Y.; Li, P.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *182*, 109402. [Crossref]
94. Giesy, J. P.; Kannan, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1339. [Crossref]
95. Pan, Y.; Zhang, H.; Cui, Q.; Sheng, N.; Yeung, L. W. Y.; Sun, Y.; Guo, Y.; Dai, J.; *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 7621. [Crossref]
96. Awad, R.; Zhou, Y.; Nyberg, E.; Namazkar, S.; Yongning, W.; Xiao, Q.; Sun, Y.; Zhu, Z.; Bergman, Å.; Benskin, J. P.; *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2020**, *22*, 2023. [Crossref]
97. Li, Y.; Yao, J.; Zhang, J.; Pan, Y.; Dai, J.; Ji, C.; Tang, J.; *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 6046. [Crossref]
98. Chen, H.; Han, J.; Cheng, J.; Sun, R.; Wang, X.; Han, G.; Yang, W.; He, X.; *Environ. Pollut.* **2018**, *241*, 504. [Crossref]
99. Brandsma, S. H.; Koekkoek, J. C.; van Velzen, M. J. M.; de Boer, J.; *Chemosphere* **2019**, *220*, 493. [Crossref]
100. Fromme, H.; Wöckner, M.; Roscher, E.; Völkel, W.; *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2017**, *220*, 455. [Crossref]
101. Li, C. H.; Ren, X. M.; Ruan, T.; Cao, L. Y.; Xin, Y.; Guo, L. H.; Jiang, G.; *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 3232. [Crossref]
102. Rice, P. A.; Cooper, J.; Koh-Fallet, S. E.; Kabadi, S. V.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2021**, *422*, 115531. [Crossref]
103. Wang, S.; Huang, J.; Yang, Y.; Hui, Y.; Ge, Y.; Larssen, T.; Yu, G.; Deng, S.; Wang, B.; Harman, C.; *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 10163. [Crossref]

