

## Artigo técnico

# Potencial de emissão de bifenilas polibromadas (PBBs) e difenis éteres polibromados (PBDEs) das Indústrias Brasileiras de Eletroeletrônicos.

*Emission potential of polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from the Brazilian Electronics Industry.*

João Paulo Amorim de Lacerda<sup>a\*</sup>, Jamille Moreira Moraes<sup>a</sup>, Jeferson Pereira de Oliveira<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Química e Manufaturados, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Egresso do IPT – Mestrado Profissional Habitação: Planejamento e Tecnologia

E-mail: jpaulo@ipt.br

### Palavras-chave:

bifenilas polibromadas;  
difenis éteres polibromados;  
eletroeletrônicos; diretiva RoHS;  
retardantes de chama.

### Keywords:

*polybrominated biphenyls;  
polybrominated diphenyl ethers;  
electro electronics; RoHS  
directive; flame retardants.*

## Resumo

As bifenilas polibromadas (PBBs) e os difenis éteres polibromados (PBDEs) são substâncias químicas que foram largamente utilizadas como retardantes de chamas em materiais poliméricos aplicados na indústria de eletroeletrônicos em todo o mundo. O Brasil, no entanto, nunca produziu ou importou essas substâncias para serem utilizadas nos produtos fabricados internamente. As mais de 7000 análises executadas pelo Laboratório de Química e Manufaturados do Instituto de Pesquisas Tecnológicas realizadas dentro do escopo da diretiva RoHS, mostram um índice de não conformidade baixíssimo para a presença desses compostos nos produtos exportados pelo Brasil e, portanto, de emissão deles para o meio ambiente pela indústria nacional. Por outro lado, a detecção recorrente desses e de outros retardantes de chama polibromados em matrizes ambientais no Brasil indica que há a entrada dessas substâncias por meio de produtos importados, que não passam pelo mesmo crivo de barreiras técnicas como os produtos nacionais.

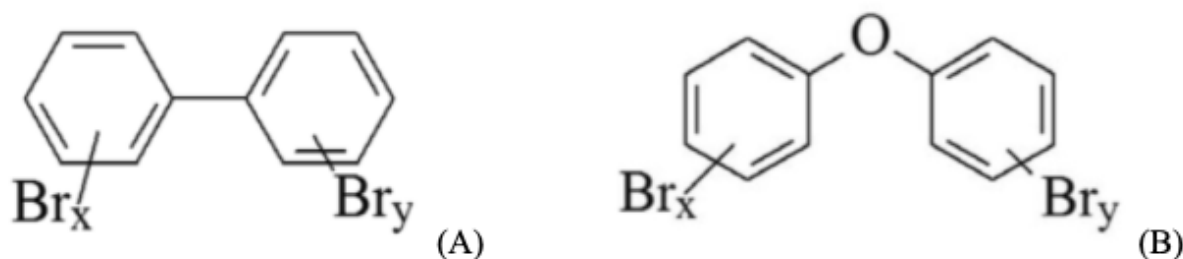
## Abstract

*Polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are chemicals that were largely used as flame retardants in polymeric materials for the electro electronic industry worldwide. However, Brazil has never produced nor imported those substances to be used in the products manufactured in the country. The over 7,000 analyzes conducted by the Laboratory of Chemistry and Manufactured Products of the Institute for Technological Research, within the scope of the RoHS directive, showed a very low non-compliant index for the presence of PBBs/PBDEs in the products exported by Brazil and, therefore, the low emission of those compounds for the environment by the national industry. In the other hand, the recurrent detection of those and some new flame retardants in environmental matrices in Brazil, points to the intake of those substances from outer sources, such as imported products which does not pass through the same technical barriers as the Brazilian products.*

## 1 Introdução

As bifenilas polibromadas (polybrominated byphenyls, PBBs) e os difenis-éteres polibromados (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) são compostos químicos aromáticos formados por dois anéis de benzeno ligados entre si diretamente ou por uma ponte éter, que podem possuir de um a dez átomos de bromo na molécula, apresentando estruturas semelhantes à da Figura 1 (CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006). São conhecidos como retardantes de chamas por apresentarem características físico-químicas que permitem o uso para esse fim, como a capacidade de se degradar antes da matriz polimérica na etapa de pirólise da combustão, promovendo o retardo da ignição e da propagação de chamas (ALAE et al, 2003; ANNUNCIACÃO, 2018). Nesse sentido, quanto maior o peso molecular (ou o número de átomos de bromo na molécula), melhor o desempenho antichama. Essas substâncias foram intensamente utilizadas pelas indústrias de polímeros e de materiais eletroeletrônicos, principalmente por serem mais baratos que outros retardantes de chamas (como os compostos organofosforados e inorgânicos), sendo aplicados em larga escala em utensílios e equipamentos de uso diário, como eletroeletrônicos, artigos têxteis, equipamentos automobilísticos, na construção civil e em menor extensão em adesivos, selantes e revestimentos. (JANSESEN, 2005; PAZIN et. al, 2015).

Figura 1 - Estrutura química dos PBBs (A) e PBDEs (B).



Fonte: adaptado de PIERONI et al, 2017.

No mundo, pouco se utilizou as bifenilas polibromadas (PBBs) em produtos eletroeletrônicos, sendo que no auge do consumo a demanda por essas substâncias foi de apenas 1 % da venda de compostos retardantes de chamas, o que culminou na descontinuação progressiva da produção desses compostos nos EUA e Europa até o final dos anos 2000 (PIERONI et al, 2017). Já os PBDEs existem na forma de três misturas comerciais: penta-BDE (mistura de penta, tetra e hexa-BDE), octa-BDE (composto principalmente por hepta, octa e hexa-BDE) e deca-BDE (basicamente deca-BDE com traços de nona-BDE) (CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006; AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISIESE REGISTRY, 2017). Aproximadamente 90 % da produção mundial de penta-BDE foi utilizada principalmente na produção de espumas de poliuretano para móveis residenciais e de escritório (WHO, 1994). O octa-BDE foi muito utilizado na fabricação de polímeros para produção de eletroeletrônicos (ABS), peças automotivas e computadores e o deca-BDE foi utilizado em poliestireno e outros polímeros de uso em gabinetes de TV e computadores, componentes eletroeletrônicos, cabos e revestimentos de tecidos (ALAE et al, 2003).

Levantamento feito pelo Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) mostra que o uso das misturas comerciais de PBDEs em 2001 obedece a certo padrão geográfico, como mostra a Tabela 1. Nessa tabela é possível observar que a maior parte da mistura penta-BDE foi utilizada pelas indústrias das Américas (principalmente América do Norte, por concentrarem os países mais industrializados do continente), enquanto as misturas de octa-BDE e deca-BDE apresentavam demanda de uso igualmente distribuídas entre Américas e Ásia, com pouco uso por países da Europa (BSFE, 2003).

Tabela 1 - Demanda de mercado de PBDEs em 2001.

| Produto comercial | Américas <sup>a</sup> |                              | Europa <sup>b</sup> |                              | Ásia <sup>c</sup>  |                              |
|-------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|
|                   | Demanda de mercado    | Consumo estimado (toneladas) | Demanda de mercado  | Consumo estimado (toneladas) | Demanda de mercado | Consumo estimado (toneladas) |
| Deca-BDE          | 44 %                  | 24.500                       | 13 %                | 7.600                        | 43 %               | 24.050                       |
| Octa-BDE          | 40 %                  | 1.500                        | 16 %                | 610                          | 44 %               | 1.680                        |
| Penta-BDE         | 95 %                  | 7.100                        | 2 %                 | 150                          | 3 %                | 250                          |

Fonte: adaptado de BSEF, 2003.

<sup>a</sup> Todos os países das Américas do Norte, Sul e Central inclusos.

<sup>b</sup> Todos os países da Europa Ocidental e Oriental inclusos.

<sup>c</sup> Incluindo Austrália, Nova Zelândia e Índia.

No Brasil não existem dados sobre a importação e o consumo de PBBs/PBDEs, provavelmente porque o Brasil nunca produziu ou importou esses compostos para serem adicionados à matriz polimérica, mas importa polímeros ou materiais poliméricos já formulados, que podem conter esses retardantes de chama (PIERONI et al, 2017; ANNUNCIAÇÃO, 2018).

Por serem fisicamente misturados ao material polimérico e não quimicamente ligados, os PBBs/PBDEs podem migrar para fora da matriz polimérica pela ação do tempo, calor, luz ou abrasão,

contaminando o meio ambiente (ANNUNCIACÇÃO et al, 2018). Em geral, a principal fonte de emissão de PBBs/PBDEs para o meio ambiente são as fábricas que produzem esses compostos, ou que os utilizam como aditivos em polímeros, como na fabricação de utensílios, ou durante a etapa de incorporação na matriz polimérica dos produtos eletroeletrônicos (PAZIN et al, 2015). No entanto, também já se observou a emissão desses compostos durante o ciclo de vida dos produtos que os contém, como móveis, computadores, televisores e outros equipamentos eletroeletrônicos, especialmente para o ar de ambientes internos, por meio da adsorção em partículas de poeira (WATANABE; SAKAI, 2003; PORTET-KOLTALO et al, 2021; JIN et al, 2021). Também há registros da emissão para o meio ambiente no descarte irregular desses equipamentos em aterros ou na reciclagem de partes metálicas dos componentes eletrônicos (JANSSEN, 2005; CHOI, JANG, KIM, 2017; STUBBLINGS et al, 2021).

Assim como ocorre com outros poluentes persistentes, como as dioxinas e furanos e as bifenilas policloradas (PCBs), a exposição humana aos PBBs/PBDEs se dá majoritariamente pelo consumo de alimentos contaminados. No entanto, a inalação/ingestão de poeiras em ambiente doméstico e em escritórios também contribui significativamente para a exposição (FROMME et al, 2014; AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2017). Há também evidência de contaminação por exposição ocupacional em trabalhadores da indústria de eletroeletrônicos, que respiram poeiras contaminadas com esses compostos (WATANABE; SAKAI, 2003). Apesar de nem sempre conclusivos, estudos indicam que a exposição a esses compostos interfere no metabolismo dos hormônios da tireoide (principalmente o T4) podendo ocasionar diversos problemas de desenvolvimento, principalmente em fetos e crianças, como baixo peso e altura no nascimento, dificuldades motoras e de aprendizado, entre outros problemas neurológicos (WHO, 1994; SIDDIQI, 2003; MCDONALD, 2005; COSTA et al. 2014). Outros efeitos negativos da exposição a esses contaminantes relatados na literatura são alterações no sistema imunológico, neurotoxicidade, infertilidade e até mesmo anomalias genitais (PAZIN et al, 2015; LUAN et al, 2021).

Por conta dos riscos à saúde humana decorrentes da exposição a esses compostos, os países da União Europeia aprovaram em 2003 a Diretiva 2002/95/EC (também conhecida como Diretiva RoHS - Restriction of Certain Hazardous Substances), que limitou o uso de PBBs/PBDEs em produtos eletroeletrônicos em no máximo 1000 mg/kg (ou 0,1 % em massa) e obrigou os importadores desses produtos a comprovarem a conformidade dos mesmos antes da inserção no mercado europeu (EUROPEAN COMMISSION, 2003). Essa diretiva visa facilitar o descarte e a reciclagem de produtos eletroeletrônicos e diminuir o impacto ambiental desses processos. Em seguida, o uso de deca-BDE passou a ser proibido nos países da EU em julho de 2008 (COVACI et al, 2011) e em 2009 os PBBs e PBDEs em geral foram incluídos também na lista de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo (PIERONI et al, 2017). Em 2004, as indústrias dos Estados Unidos da América (EUA) já haviam parado voluntariamente de usar as misturas de penta e octa-BDE e a partir de dezembro de 2013 os EUA, como um todo, pararam de importar e utilizar também o deca-BDE (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2017). Outros países, como Japão, China e Coreia também já possuem legislação semelhante à RoHS, restringindo a entrada de produtos contendo esses compostos (SOUZA e ROMANEL, 2016). No Brasil, no entanto, um conjunto de normas nesse sentido ainda não existe.

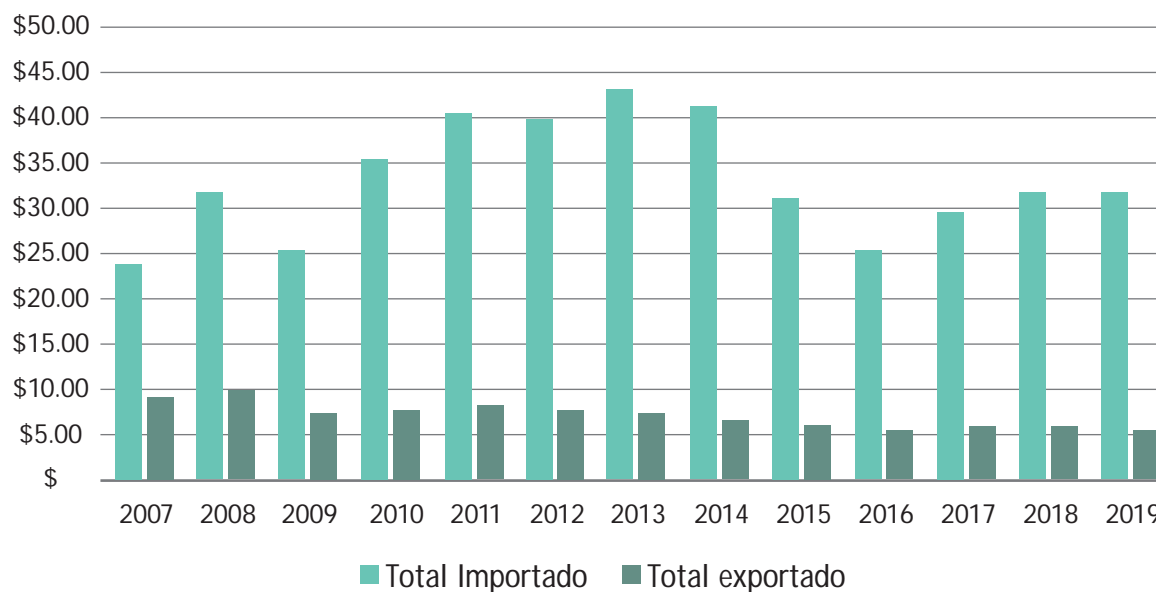
Em dezembro de 2017 o governo brasileiro, por meio do ministério do meio ambiente, realizou uma consulta pública junto às empresas de eletroeletrônicos, com o intuito de estabelecer uma norma brasileira parecida com a diretiva RoHS, mas essa iniciativa ainda não se concretizou em uma regulamentação (MARTINS, 2017). Os únicos regulamentos brasileiros nesse sentido são a Instrução Normativa N° 01/2010 do então Ministério do Planejamento (BRASIL, 2010), que estabelece que a compra de órgãos públicos do Governo Federal deve obedecer aos critérios da diretiva RoHS quanto à restrição de substâncias danosas ao meio ambiente, e a Instrução Normativa N° 12/2013 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2013), que regula a importação de resíduos de outros países para prevenir a entrada de resíduos perigosos no país e atender aos requisitos da Convenção de Basileia. Nenhuma dessas normas, no entanto, se aplica aos produtos que circulam no mercado interno do país.

Apesar de ter seu uso banido há algum tempo, os PBBs/PBDEs ainda podem ser encontrados em diversos produtos antigos, como TVs, computadores e móveis que contenham espumas de poliuretano e, por conta disso, vários trabalhos reportam contaminação por esses compostos nos diversos compartimentos ambientais (FROMME et al, 2014; OLORUNTOBA et al, 2021). Se considerar ainda que a maior parte dos equipamentos fabricados até 30 anos atrás (quando o mundo utilizava largamente PBBs/PBDES) ainda estão sendo descartados, o risco de contaminação ambiental por esses compostos é ainda altamente provável (COVACI et al, 2011; OLORUNTOBA et al, 2021).

No Brasil, apesar de não haver produção de compostos polibromados em território nacional, e de a importação dessas substâncias "puras" ser improvável, vários estudos mostram níveis de contaminação por compostos polibromados em diversos compartimentos ambientais, como solo, sedimento e ar (RODRIGUES et al, 2015; FERRARI, 2016; ANNUNCIAÇÃO, 2017), e, até mesmo, em alimentos como peixe (QUINETE et al, 2011) e mel (MOHR et al, 2014). Isso indica que parte dos produtos eletroeletrônicos importados pelo país contém níveis desconhecidos desses compostos que, ao final da vida útil, podem parar no meio ambiente e, eventualmente, no organismo da população em geral (MCDONALD, 2005). O fato de não haver uma legislação nacional que exija que o importador comprove a isenção de substâncias tóxicas nos produtos comercializados configura ainda uma barreira técnica que coloca a indústria brasileira em desvantagem internacional (RUIZ et al, 2011).

Dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABIEE) mostram que as exportações de produtos eletroeletrônicos do Brasil sempre perderam para as importações, o que significa mais produtos entrando do que saindo do país, principalmente itens de informática e utilidades domésticas (Figura 2). Como ainda não há uma exigência de um controle de substâncias por parte do governo brasileiro, não é possível saber quais compostos tóxicos podem estar entrando no país e em que tipo matriz (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA, 2019).

Figura 2 - Balança comercial de produtos eletroeletrônicos – série histórica (em bilhões de dólares).



Fonte: ABINEE, 2019

Em 2007 o então Laboratório de Análises Químicas (LAQ), agora Laboratório de Química e Manufaturados (LQM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) integrou o grupo de trabalho promovido pelo Ministério do Meio Ambiente e coordenado pelo Sistema Brasileiro de Tecnologia (SIBRATEC) para discutir e implementar a capacitação laboratorial para os ensaios do escopo da diretiva RoHS. Por meio dessa capacitação, o LQM atendeu a indústria nacional quanto aos requisitos para a exportação de seus produtos para o mercado internacional (principalmente o europeu) até o ano de 2019, quando o ensaio foi retirado do escopo de acreditação devido à baixa demanda. Em 12 anos, foram analisados mais de 7000 materiais para verificação de conformidade dos produtos produzidos no Brasil e qualificá-los para a venda no mercado externo e também interno.

Este trabalho apresenta o histórico de amostras analisadas no LQM/IPT no período de 2007 a 2019, o número de casos positivos para PBBs/PBDEs e o perfil de compostos observados nos casos positivos. A partir dos dados levantados, discute-se o potencial de emissão desses compostos pelas indústrias de eletroeletrônicos do Brasil e a necessidade do estabelecimento de uma legislação nacional a esse respeito.

## 2 Procedimento metodológico

O levantamento dos dados foi realizado por meio de consulta ao sistema para registro e acompanhamento de amostras utilizado pelos laboratórios de ensaio do IPT (Acomplab) e aos relatórios de ensaio emitidos no período estabelecido para o estudo. Os dados foram então agrupados e classificados para se obter o número de amostras positivas e o tipo de composto detectado nos materiais.

Em geral, a análise química de retardantes de chamas bromados, como os PBBs/PBDEs, é feita por meio de extração com solvente orgânico em aparelho Soxhlet, seguido de etapa de purificação (quando necessário) e determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). A maioria dos métodos, no entanto, é desenvolvida para matrizes ambientais ou biológicas, onde a concentração esperada para esses compostos está na ordem de ng/g e não para produtos industrializados, onde se espera concentrações na ordem de porcentagem (PAPACHLIMITZOU et al, 2012).

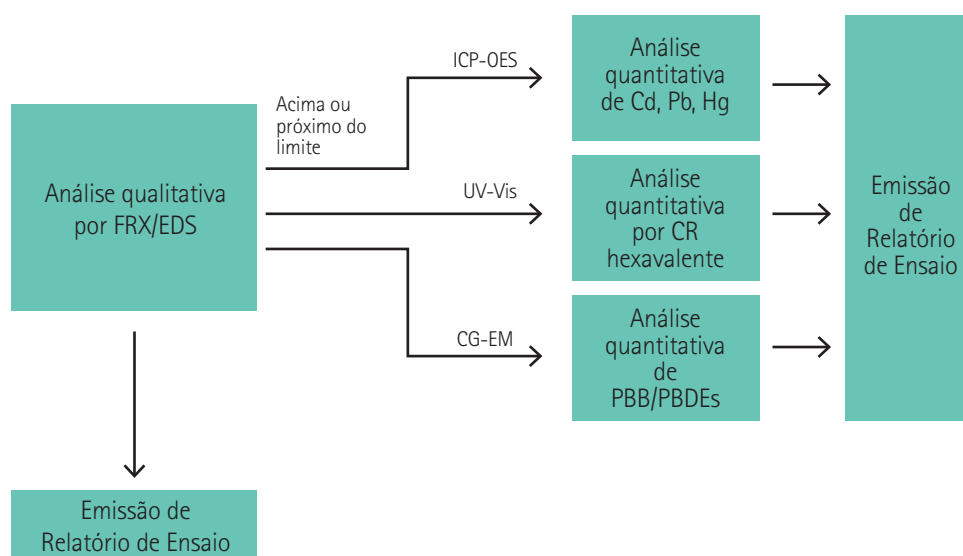
Para o monitoramento desses compostos em produtos industrializados, o método de referência é a norma EN 62321 – parte 6, que estabelece a forma de preparo das amostras, extração e quantificação das substâncias restritas (IEC BS EN 62321, 2015). Em geral, uma etapa de triagem é realizada no laboratório para verificar se há presença dessas substâncias em níveis que possam estar acima do recomendado pela legislação. Essa triagem (ou screening, termo comumente utilizado por laboratórios de análise química) é realizada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX-EDS), que monitora, qualitativamente e semi-quantitativamente, a presença dos elementos bromo (Br), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e cromo (Cr) no material. Caso o material não apresente as substâncias monitoradas, ou se as substâncias estiverem presentes em níveis abaixo do limite estabelecido, o ensaio é encerrado e um relatório é emitido com o resultado negativo (Tabela 2). Se houver detecção das substâncias acima ou próximo do nível estabelecido, o material segue para determinação quantitativa, especificamente para os elementos detectados, pelas técnicas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) para PBBs/PBDEs, espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) para Cd, Pb e Hg e ainda espectrometria no ultravioleta (UV-VIS) para Cr hexavalente (uma vez que a técnica de FRX detecta apenas o cromo total no material), como mostra o fluxograma na Figura 3. É importante ressaltar que no caso do bromo, um resultado positivo na técnica de FRX-EDS não necessariamente significa a presença de PBBs/PBDEs, uma vez que compostos inorgânicos contendo bromo ou outros compostos orgânicos polibromados (detalhados na próxima seção) podem estar presentes no material. Sendo assim, a análise por CG-EM pode apresentar resultado negativo mesmo que o ensaio por FRX-EDS tenha dado positivo para bromo. Ainda assim, por ser mais complexa e demorada e utilizar padrões de alta pureza, a análise cromatográfica tem também um custo elevado e só é recomendada para amostras que apresentam resultado positivo para bromo na primeira etapa.

Tabela 2 - Critérios de aceitação para a análise prévia (screening).

| Elemento         | Limite máximo | Aprovado                     | Não conclusivo (precisa de análise quantitativa) |
|------------------|---------------|------------------------------|--|
| Cádmio (Cd)      | 100 mg/kg     | $0 < Cd < 40$                | $40 < Cd < 130$                                  |
| Chumbo (Pb)      | 1000 mg/kg    | $0 < Pb < 300$               | $300 < Pb < 1300$                                |
| Mercúrio (Hg)    | 1000 mg/kg    | $0 < Hg < 300$               | $300 < Hg < 1300$                                |
| Cromo total (Cr) | 1000 mg/kg    | $0 < Cr \text{ total} < 300$ | $Cr \text{ total} > 300$ Br total $> 300$        |
| PBB e PBDE (Br)  | 1000 mg/kg    | $0 < Br \text{ total} < 300$ | Br total $> 300$                                 |

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 3 - Fluxograma do processo de análise para substâncias da Diretiva RoHS no LQM/IPT até o ano de 2019.

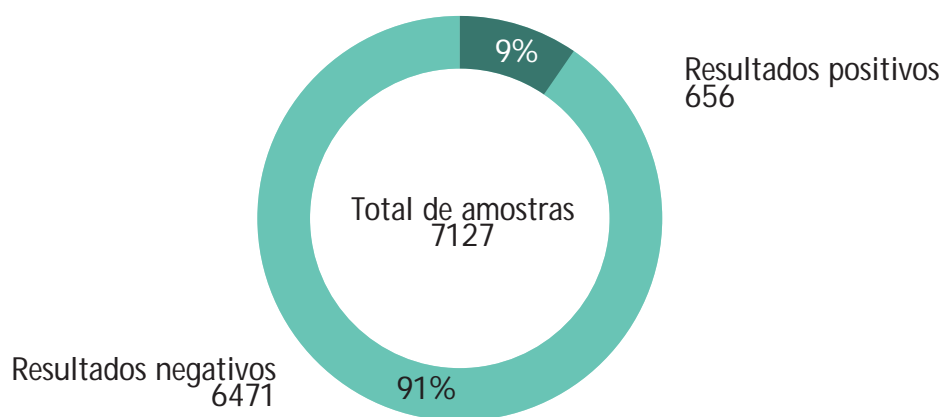


Fonte: elaborado pelo autor

### 3 Resultados e discussão

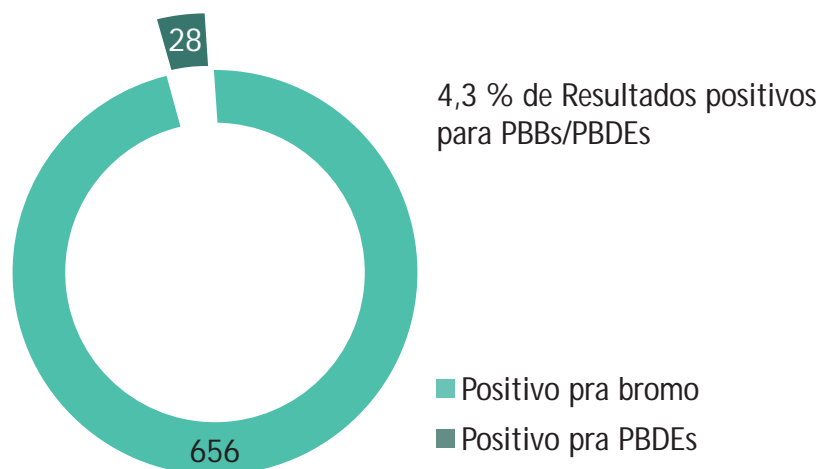
No período de 2007 a 2019 foram analisados 7127 amostras, entre screening e determinações quantitativas. Desse total, 656 amostras testaram positivo para bromo na análise por FRX-EDS, o que representa apenas 9,2 % de potencial reprovação (Figura 4). Ainda assim, quando feita a análise quantitativa especificamente para as PBBs/PBDEs, somente 28 amostras (ou cerca de 4 % do total de positivos) continham os compostos proibidos (Figura 5).

Figura 4 - Total de amostras positivas para Bromo pela técnica FRX-EDS.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 5 - Total de amostras positivas para PBBs/PBDEs.



Fonte: elaborado pelo autor

Nenhuma das amostras analisadas especificamente para os retardantes de chamas polibromados apresentaram a presença de bifenilas polibromadas (PBBs), o que reforça o fato de o uso desses compostos ter sido eliminado há muito tempo. Para as amostras que apresentaram resultado positivo para compostos polibromados, apenas substâncias do grupo PBDEs foram detectadas (Tabela 3).

Tabela 3 - Incidência de compostos PBDEs nas amostras analisadas.

| Composto            | Incidência | Número de clientes |
|---------------------|------------|--------------------|
| Penta-BDE (BDE-100) | 1          | 1                  |
| Hexa-BDE (BDE-154)  | 1          | 1                  |
| Hepta-BDE (BDE-183) | 1          | 1                  |
| Octa-BDE (BDE-203)  | 20         | 4                  |
| Nona-BDE (BDE-206)  | 7          | 3                  |
| Deca-BDE (BDE-209)  | 15         | 6                  |

Fonte: elaborado pelo autor

Percebe-se pela Tabela 3 que o composto de maior incidência nas amostras analisadas é o octa-BDE, seguido pelo deca-BDE e nona-BDE na sequência. Os compostos hepta-BDE, hexa-BDE e penta-BDE foram detectados apenas uma vez cada. No entanto, o alto número de positivos para octa-BDE deve-se às análises executadas para quatro clientes apenas, enquanto que o deca-BDE foi detectado nas amostras de 6 clientes, o que significa uma proporção maior desse último composto no universo de amostras analisadas. Partindo do princípio de que no Brasil não há manipulação/fabricação de PBBs/PBDEs, deduz-se que as amostras que apresentaram esses compostos podem ter sido importadas (algum componente eletrônico ou polímero fabricado fora e que foi adquirido para montar o equipamento nacional).

Considerando a composição das misturas comerciais de PBDEs descritas na seção 1, pode-se inferir, ainda, que as amostras que apresentaram resultados positivos podem ter origem na América do Norte ou em países asiáticos. Ao se considerar também os dados da balança comercial do Brasil em relação aos produtos eletroeletrônicos e utilidades domésticas, verifica-se que o volume de produtos importados da China é, em média, cerca de quatro vezes maior que o importado dos EUA (ABINEE, 2021<sup>a,b</sup>). Isso implica que boa parte dos PBBs/PBDEs que entram no Brasil pode ser de origem Chinesa.

O baixo índice de detecção de compostos polibromados neste estudo não significa que o Brasil está livre dessas substâncias. Conforme explicado na seção 1, desde os anos 2000 os países mais desenvolvidos têm proibido a utilização de PBBs ou PBDEs como retardantes de chamas, o que levou a indústria a substituir esses compostos por outros que ainda são permitidos, mas que também contém átomos de bromo na molécula, como o hexabromociclododecano (HBCD) e o tetrabromobisfenol A (TBBPA), sendo que os países Europeus têm dado preferência ao uso de HBCD enquanto que os mercados asiáticos têm preferido o uso de TBBPA (STIEGER et al, 2014; PIERONI et al, 2017).

Entre os compostos atualmente utilizados como retardantes de chamas estão o decabromodifenil etano (DBDPE, utilizado em substituição ao Deca-BDE.), 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxi)etano (BTBPE, utilizado em substituição ao octa-BDE.), 2-etilhexil-2,3,4,5-tetrabromobenzoato (TBB), bis(2-etilhexil)3,4,5,6-tetrabromo-ftalato (TBPH, utilizado como substituto do Penta-BDE.), tetrabromobisfenol A-bis(2,3-dibromopropil éter) (TBBPA-DBPE) e o hexaclorociclopentadienildibromo-ciclooctano (HCDBCO) (COVACI et al, 2011). Pouco se sabe sobre o volume de produção e nível de consumo desses novos compostos. O que se sabe é que essas substâncias possuem características físico-químicas e perfil de bioacumulação, biomagnificação e toxicidade semelhantes às dos PBBs/PBDEs e já estão sendo detectados no meio ambiente em amostras de água, solo, sedimento e ar, mesmo em regiões remotas (WU, 2011; ZUIDERVEEN, SLOOTWEG e BOER, 2020; HOANG et al, 2021). Isso implica que muito provavelmente a exposição humana à essas novas substâncias se dá da mesma forma que a exposição aos PBDEs, ou seja, via alimentação, ingestão/inalação de poeiras em ambientes internos e exposição ocupacional.

Por conta disso, a legislação mundial tem tentado se adaptar e incluir alguns dos novos retardantes de chamas polibromados na lista de restrições, a fim de proteger a população e o meio ambiente do potencial risco desses novos compostos (SHARKEY et al, 2020). O Brasil, por ser signatário da Convenção de Estocolmo, já deveria ter implementado legislação nesse sentido, uma vez que, esse é um dos compromissos assumidos pelos países participantes desse acordo multilateral.

## 4 Conclusões

Este trabalho apresentou o levantamento das análises do escopo da diretiva RoHS executadas pelo Laboratório de Química e Manufaturados entre os anos de 2007 e 2019 para apoio à indústria nacional, quanto a validação dos produtos eletroeletrônicos produzidos no país e exportados para a Europa. Verificou-se que dentre as mais de 7000 amostras analisadas, apenas 28 apresentaram compostos proibidos, o que corresponde a um índice de não conformidade de menos de 0,5 %.

Esse baixo índice se deve ao fato de o Brasil nunca ter importado essas substâncias para serem utilizadas nas matrizes poliméricas fabricadas aqui. No entanto, o fato de haver detecção desses compostos nos diversos compartimentos ambientais em território nacional mostra que a entrada de produtos importados não obedece ao mesmo nível de controle de substâncias nocivas que o imposto aos produtos brasileiros, o que representa uma barreira técnica importante nessa balança comercial, além de um grande risco para o meio ambiente e à população, devido ao potencial tóxico e bioacumulativo dessas substâncias.

Nesse sentido, é primordial que as autoridades brasileiras estabeleçam regras para o controle da entrada de substâncias potencialmente nocivas nos produtos importados, por exemplo com a retomada das discussões sobre a RoHS Brasileira, iniciada em 2008 e ainda não concluída, e com a devida ampliação de escopo, considerando que parte dos compostos utilizados em substituição aos PBBs/PBDEs apresentam as mesmas características de persistência, bioacumulação e toxicidade.

## Agradecimentos

Agradecemos à rede PDE SIBRATEC e à FINEP pelo apoio e fomento na implantação da metodologia para a análise de PBBs/PBDEs no Laboratório de Química e Manufaturados.

## Referências

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Public Health Statement: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)**. 2017. ASTDR:Atlanta, GA. 9 p.

ALAE, M.; ARIAS, P.; SJODIN, A.; BERGMAN, A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. **Environment International**, v. 29, p. 683-689. 2003.

ANNUNCIACÃO, D.L.R. Éteres difenilicos polibromados (PBDE) em sedimentos do Lago Paranoá, DF. 2017. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de Brasília. 123 p.

ANNUNCIACÃO, D.L.R.; ALMEIDA, F.V.; HARA, E.L.Y.; GRASSI, M.T.; SODRÉ, F.F. Éteres difenilicos polibromados (PBDE) como contaminantes persistentes: ocorrência, comportamento no ambiente e estratégias analíticas. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 782-795. 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170218.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA. **Balança Comercial de Produtos do Setor Elétrico e Eletrônico**. 2019. ABINEE: São Paulo, SP. 8 p. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon13.htm>, acesso em 28.04.2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA. **Balança comercial do setor elétrico e eletrônico – Brasil x China**. 2021a. ABINEE: São Paulo, SP. 9 p. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/dados/>, acesso em: 28/06/2021

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA. **Balança comercial do setor elétrico e eletrônico – Brasil x EUA**. 2021b. ABINEE: São Paulo, SP. 9 p. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/dados/>, acesso em: 28/06/2021

BRASIL. MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO. **Instrução Normativa N° 01, de 19 de janeiro de 2010. Diário Oficial da União**, n. 13, seção 1, p. 40.

BSEF (BROMINE SCIENCE AND ENVIRONMENTAL FORUM). 2003. **Major brominated flame retardants volume estimates**. BSEF: Brussels.

CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ecological Screening Assessment report on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). 2006. 34 p.

CHOI, J.; JANG, Y.C.; KIM, J.G. Substance flow analysis and environmental releases of PBDEs in life cycle of automobiles. *Science of the Total Environment*, v. 574, p. 1085-1094. 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.027

COSTA, L.G.; LAAT, R.; TAGLIAFERRI, S.; PELLACANI, C. A mechanistic view of polybrominated diphenylether (PBDE) developmental neurotoxicity. *Toxicology Letters*, v. 230, p. 282-294. 2014. DOI: 10.1016/j.toxlet.2013.11.011

COVACI, A.; HARRAD, S.; ABDALLAH, M.A.E.; ALI, N.; LAW, R.J. HERZKE, D.; WIT, C.A. Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behavior. *Environment International*, v.37, p. 532-556. 2011. DOI: 10.1016/j.envint.2010.11.007.

EUROPEAN COMMISSION. Directive 2002/95/EC of the European parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, L 37/19-23. 13 fev 2003.

FERRARI, R.S. Quantificação de PBDEs em amostras de sedimento de Ribeirão Preto e avaliação da toxicidade do BDE-209 em células HepG2 sob influência de indução autofágica. 2016. Dissertação de mestrado. Departamento de Química, Universidade de São Paulo. 77 p.

FROMME, H.; HILGER, B.; KOPP, E.; MISEROK, M.; VOLKEL, W. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), Hexabromocyclododecane (HBCD) and "novel" brominated flame retardants in house dust in Germany. *Environment International*, v.64, p. 61-68. 2014. DOI: 10.1016/j.envint.2013.11.017.

HOANG, M.T.T.; ANH, H.Q.; KADOKAMI, K.; DUONG, H.T.; HOANG, H.M.; NGUYEN, T.V.; TAKAHASHI, S.; TRUONG, G.; TRINH, H.T. Contamination status, emission sources, and human health risk of brominated flame retardants in urban indoor dust from Hanoi, Vietnam: the replacement of legacy polybrominated diphenyl ether mixtures by alternative formulations. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-13822-9.

IBAMA, INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVAVEIS. Instrução Normativa N° 12, de 16 de julho de 2013. *Diário Oficial da União*, 17 jul 2013.

IEC BS EN 62321 – 6. Determination of certain substances in electrotechnical products – part 6: polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). International Electrotechnical Commission, Genebra, Suíça. 2015. ISBN: 978-2-8322-2689-6.

JANSESEN, S. Brominated flame retardants: rising levels of concern. 2005. *Health Care Without Harm*:Arlington, VA. 33p.

JIN, M.; ZHANG, S.; HE, J.; LU, Z.; ZHOU, S.; YE, N. Polybrominated diphenyl ethers from automobile microenvironment: Occurrence, sources, and exposure assessment. *Science of the Total Environment*, v. 781, 146658. 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146658.

LUAN, M.; JI, H.; MIAO, M.; LIANG, H.; WANG, Z.; CHEN, Y.; CHEN, A.; CAO, W.; YUAN, W. Association between prenatal exposure to polybrominated diphenyl ethers and anogenital distance in girls at ages 0–4 years. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 23, 113706. 2021. ISSN: 1438-4639. DOI: 10.1016/j.ijheh.2021.113706.

MARTINS, H. Governo consulta empresas sobre regra para substâncias perigosas em eletrônicos. Agência Brasil, 28 dez 2017. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/print/1103401>, acesso em: 05.02.2018.

MCDONALD, T.A. Polybrominated Diphenylether Levels among United States Residents: Daily Intake and Risk of Harm to the Developing Brain and Reproductive Organs. *Integrated Environmental Assessment and Management*, v. 1, n. 4, p. 343–354. 2005.

MOHR, S.; GARCÍA-BERMEJO, Á.; HERRERO, L.; GÓMARA, B.; COSTABEBER, I.H.; GONZÁLEZ, M.J. Levels of brominated flame retardants (BRFs) in honey samples from different geographic regions. *Science of the Total Environment*, v. 472, p.741–745. 2014.

OLORUNTOBA, K.; SINDIKU, O.; OSIBANJO, O.; HEROLD, C.; WEBER, R. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) concentrations in soil and plants around municipal dumpsites in Abuja, Nigeria. *Environmental Pollution*, v. 277, 116794. 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116794.

PAPACHLIMITZOU, A.; BARBER, J.L.; LOSADA, S.; BERSUDER, P.; LAW, R.J. A review of the analysis of novel brominated flame retardants. *Journal of Chromatography A*, v. 1219, p. 15–28. 2012. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.11.029.

PAZIN, M.; ROCHA, B.A.; JÚNIOR, F.B.; DORTA, D.J. Retardantes de Chamas – Bifenilas Polibromadas (PBDEs). *Contaminantes Emergentes (3º Capítulo)*, v. 2, n. 7. 2015. DOI: 10.15729/nanocellnews.2015.04.06.007

PIERONI, M.C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de chama bromados: uma revisão. *Química Nova*, v. 40, n. 3, p. 317–326. 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20160176.

PORTET-KOLTALO, F.; GUILBERT, N.; MORIN, C.; MENGIN-FONDRAGON, F.; FROUARD, A. Evaluation of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants from various materials in professional seating furnishing wastes from French flows. *Waste Management*, v. 131, p. 108–116. 2021. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.05.038

QUINETE, N.; LAVANDIER, R.; DIAS, P.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.; MOREIRA, I. Specific profiles of polybrominated diphenylethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in fish and tucuxi dolphins from the estuary of Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, p. 440-446. 2011. DOI:10.1016/j.marpolbul.2010.11.021

RODRIGUES, E.M.; RAMOS, A.B.A.; CABRINI, T.M.B.; FERNANDEZ, M.A.S. The occurrence of polybrominated diphenyl ethers in Brazil: a review. *Int. J. Environment and Health*, v. 7, n. 3, p. 247-266. 2015. DOI: 10.1504/IJENVH.2015.073202.

RUIZ, M.S.; CORTES, P.L.; TEIXEIRA, C.E.; AGUIAR, A.O. Diretiva RoHS: Nova Barreira Técnica Ambiental às Exportações Brasileiras? In: XIII ENGEMA - Encontro sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. 2011.

SHARKEY, M.; HARRAD, S.; ABDALLAH, M.A.E.; DRAGE, D.S.; BERRESHEIM, H. Phasing-out of legacy brominated flame retardants: The UNEP Stockholm Convention and other legislative action worldwide. *Environment International*, v. 144, 106041. 2020. DOI: 10.1016/j.envint.2020.106041.

SIDDIQI, M.A.; LAESSIG, R.H.; REED, K.D. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): new pollutants-old diseases. *Clinical Medicine & Research*, v. 1, n. 4, p. 281-290. 2003.

SOUZA, C.C.T.; ROMANEL, C. Uma proposta de diretiva ROHS Brasil: exigências e desafios. In: SBE16 Brazil & Portugal. 2016. ISBN: 978-85-92631-00-0

STIEGER, G.; SCHERINGER, M.; NG, C. A.; HUNGERBÜHLER, K. Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants. *Chemosphere*, v. 113, p. 118-123. 2014.

STUBBLINGS, W.A.; ABDALLAH, M.A.E.; MISIUTA, K.; ONWUAMAEGBU, U.; HOLLAND, J.; SMITH, L.; PARKINSON, C.; MCKINLAY, R.; HARRAD, S. Assessment of brominated flame retardants in a small mixed waste electronic and electrical equipment (WEEE) plastic recycling stream in the UK. *Science of the Total Environment*, v. 780, 146543. 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146543.

WATANABE, I.; SAKAI, S.I. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environment International*, v.29, p. 665-682. 2003. DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00123-5.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). Brominated diphenyl ethers. Environmental Health Criteria 162, International Programme on Chemical Safety. 1994, Geneva:WHO. 350 p.

WU, J.P.; GUAN, Y.T.; ZHANG, Y.; LUO, X.J.; ZHI, H.; CHEN, S.J.; MAI, B.X. Several current-use, non-PBDE brominated flame retardants are highly bioaccumulative: Evidence from field determined bioaccumulation factors. *Environment International*, v. 37, p. 210-215. 2011. DOI: 10.1016/j.envint.2010.09.006

ZUIDERVEEN, E.A.R.; SLOOTWEG, J.C.; BOER, J. Novel brominated flame retardants - A review of their occurrence in indoor air, dust, consumer goods and food. *Chemosphere*, v. 255, 126816. 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126816 <sup>w</sup>

10.34033/2526-5830-v5n18-2

