



Hexaclorobutadieno
(HCBD - *hexachlorobutadiene*)

CONSULTOR: Rodrigo Ornellas Meire

Inventário preliminar do Hexaclorobutadieno (HCBD - hexachlorobutadiene) no Brasil a ser entregue como parte do segundo produto do convenio entre a Fundação Educacional Ciência e Desenvolvimento (FECD) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA).

Rio de Janeiro, abril de 2020



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Produções e Uso De HCBD no Mundo	3
2. INVENTÁRIO DO HCBD NO BRASIL	6
2.1. Produção de HCBD no Brasil.....	7
2.2. Comércio de HCBD no Brasil	10
2.3. Relatório Científico do HCBD no País.....	12
3. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES DO PLANO DE AÇÃO.....	12
3.1. Desenvolvimento de um Marco Regulatório para HCBD.....	13
3.2. Monitoramento de Áreas Potencialmente Contaminadas e seu Entorno.....	13
3.3. Avaliação das Produções Atuais de Organoclorados no País.....	15
3.4. Monitoramento De Produtos Químicos E Resíduos Importados.....	15
4. REFERÊNCIAS.....	15

**LISTA DE FIGURAS**

Quadro 1: Possíveis nomenclaturas (químicas, genéricas e comerciais), fórmula química, estrutural do HCBd (HCBd – hexachlorobutadiene) e número do Serviço de Resumo Químico (CAS - Chemical Abstract Service). Adaptado de UNEP, 2013 e 2017.....	2
Quadro 2: Propriedades físico-químicas do HCBd. Adaptado de UNEP, 2017.....	2



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACPO	Associação de Combate aos Poluentes
AMAP	<i>Arctic Monitoring and Assessment Programme</i> – Programa de acesso e monitoramento do Ártico
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> – Serviço de resumo químico
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COP	Conferência das Partes (<i>Conference of the Parties to the Stockholm Convention</i>)
EDC	Dicloroetileno (<i>dichlorethylene</i>)
ETAS	Estação de Tratamento de Águas Subterrâneas
EUA	Estados Unidos da América
DDT	Diclorodifeniltricloroetano (<i>dichlorodiphenyltrichloroethane</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDT	Ingestão diária tolerável
HCB	Hexaclorobenzeno (<i>hexachlorobenzene</i>)
HCBD	Hexaclorobutadieno (<i>hexachlorobutadiene</i>)
HCBu	Hexaclorobutadieno (<i>hexachlorobutadiene</i>)
HCE	Hexacloroetano (<i>hexachloroethane</i>)
HCH	Hexaclorociclohexano (<i>hexachlorocyclohexane</i>)
<i>HS code</i>	Sistema Harmonizado de códigos (<i>harmonized system code</i>)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ME	Ministério da Economia
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NCM	Nomenclatura Comum do MERCOSUL
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCB	Bifenilas policloradas (<i>Polychlorinated biphenyls</i>)
PCP	Pentaclorofenol (<i>pentachlorophenol</i>)
PIC	Consentimento com Informações Prévias
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes (<i>Persistent Organic Pollutants</i>)
PVC	Policloreto de vinila (<i>polyvinyl chloride</i>)
SC	Convenção de Estocolmo (<i>Stockholm Convention</i>)
UE	União Europeia (<i>European Union</i>)
UN-ECE	Comissão Econômica Europeia das Nações Unidas
UN-ECE	<i>United Nations Economic Commission for Europe</i>
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
uPOP	Poluentes Orgânicos Persistentes produzidos de forma não intencional
VCM	Monômero de cloreto de vinila (<i>vinyl chloride monomer</i>)
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	<i>World Health Organization</i>
(°C)	Temperatura em celsius
Log Kow	Coeficiente de partição octanol-água;



Log K_{oa} Coeficiente de partição octanol-ar;
Log K_{oc} Coeficiente de partição de carbono orgânico (coeficiente de partição solo-água)
mol Massa molecular de uma substância expressa em gramas
Pa Pascal



1. INTRODUÇÃO

O hexaclorobutadieno¹ (HCBD ou HCBu – *hexachlorobutadiene* – CAS 87-68-3, massa molecular: 260,76 g/mol) foi listado inicialmente em maio de 2015 pela Convenção de Estocolmo no Anexo A (Conferência das Partes COP, SC-7/12), porém sem uma exemplificação específica quanto sua persistência, grau de toxicidade, bioacumulação e potencial para o transporte de longas distâncias (UNEP, 2017, 2019; WANG; BIE; ZHANG, 2018). Após dois anos de sua primeira indicação como um Poluente Orgânico Persistente (POP), o HCBD também foi listado (maio de 2017) no Anexo C por apresentar relevante produção não-intencional (uPOP) (BALMER et al., 2019; UNEP, 2017, 2019; WANG; BIE; ZHANG, 2018). Assim como para outros países signatários, o Brasil deve restringir o uso, produção e conseqüentemente emissões de HCBD em seu território. Além do hexaclorobutadieno (1,1,2,3,4,4-hexachlorobuta-1,3-dieno, denominação segundo a IUPAC) sinônimos como: percloro-1, 3-butadieno; perclorobutadieno; 1,3-hexaclorobutadieno; 1,3-butadieno, 1,1,2,3,4,4-hexaclaro-; 1,3-butadieno, hexaclaro-; e hexaclorobuta-1,3-dieno também podem ser encontrados na literatura internacional (UNEP, 2017). Detalhes sobre nomenclaturas e demais informações sobre as propriedades físico-químicas do HCBD estão descritas no Quadro 1 e Tabela 1, respectivamente.

O HCBD é uma substância halogenada alifática originada principalmente pela indústria química como subproduto da manufatura de solventes clorados, especialmente na produção de tricloroetileno, tetracloroetileno (ou percloroetileno) e tetraclorometano, além do hexaclaro-ciclopentadieno (substância intermediária na síntese de pesticidas ciclodienos). Em alguns países, a produção desses solventes clorados contabiliza a quase totalidade da produção de HCBD em seus territórios (MUMMA; LAWLESS, 1975; WANG; BIE; ZHANG, 2018). Mesmo assim, as emissões antropogênicas de HCBD podem ter origem em fontes intencionais e não-intencionais, somado à disposição histórica de resíduos e da caracterização de áreas contaminadas. Como uso intencional, o HCBD foi amplamente aplicado para diferentes fins.

¹A fim de padronizar e facilitar futuras buscas de informação a respeito do hexaclorobutadieno, a sigla em inglês HCBD (*hexachlorobutadiene*) foi adotada ao longo do texto.



Anterior a recente listagem de HCBd pela Convenção de Estocolmo, o Protocolo de Montreal já havia inclusive decretado o banimento sobre o uso do HCBd por apresentar potencial efeito na depleção da camada de ozônio estratosférico (UNEP, 2019).

Quadro 1: Possíveis nomenclaturas (químicas, genéricas e comerciais), fórmula química, estrutural do HCBd (HCBd – hexachlorobutadiene) e número do Serviço de Resumo Químico (CAS - Chemical Abstract Service). Adaptado de UNEP, 2013 e 2017.

Nome comum (abreviação em inglês)	Hexaclorobutadieno (HCBd – hexachlorobutadiene)
Nomenclatura IUPAC	1,1,2,3,4,4-hexachlorobuta-1,3-diene
Exemplo da estrutura molecular do HCBd	
Fórmula molecular	C_4Cl_6 , $Cl_2C=CClC=CCl_2$
Massa molecular	260,76 g/mol
Sinônimos	HCBd; percloro-1, 3-butadieno; perclorobutadieno; 1,3-hexaclorobutadieno; 1,3-butadieno, 1,1,2,3,4,4-hexaclaro-; 1,3-butadieno.
Números de CAS	87-68-3
Nomes comerciais genéricos do HCBd	C-46, Dolen-pur, GP40-66:120, UN2279

Quadro 2: Propriedades físico-químicas do HCBd. Adaptado de UNEP, 2017.

Categorias das propriedades físico-químicas	Características do HCBd
Ponto de fusão (°C)	-21
Ponto de ebulição (°C)	215
Densidade (g/cm ³ a 20°C)	1,68
Solubilidade em água (mg/L a 25°C):	3,2 mg/L
Pressão de vapor (Pa a 20°C e 100°C)	20 e 2926
Constante da Lei de Henry (Pa m ³ /mol)	1044 (experimental), 2604 (calculado)
Log K _{ow} *	4,78 – 4,9
Log K _{oa} ** (a 10°C)	6,5
Log K _{oc} ***	Intervalo reportado: 3,7 a 5,4
Estado físico (a 25°C)	Líquido



*coeficiente de partição octanol-água; **coeficiente de partição octanol-ar; ***coeficiente de partição de carbono orgânico (coeficiente de partição solo-água) (Mackay et al. 2006; UNEP, 2013).

1.1. Produções e Uso De HCBD no Mundo

O HCBD é produzido/comercializado como subproduto do processo de síntese de solventes clorados (tetracloroetileno, tricloroetileno e tetraclorometano/carbono tetraclorado), mais especificamente após a sua separação de frações mais pesadas. O HCBD também pode ser produzido pela cloração do butano ou de seus derivados clorados (UNEP, 2017). Mesmo assim, faltam informações sobre o real uso deste tipo de síntese na produção comercial. Uma vez separado, o HCBD pode ser comercializado para inúmeras aplicações. Historicamente, seu uso industrial está voltado para a produção de elastômeros, emborrachados, líquidos caloríferos, transformadores, fluidos hidráulicos e fungicidas (WANG; BIE; ZHANG, 2018; ZHANG et al., 2019).

A maior produção de HCBD é reportada para as décadas de 70 e 80, onde estima-se que só para o ano de 1982 cerca de 10.000 toneladas foram produzidas comercialmente no mundo (UNEP, 2012). Atualmente a produção intencional de HCBD não é mais reportada para países da Comissão Econômica Europeia das Nações Unidas (UN-ECE), incluído também EUA e Canadá. Previamente, a mesma comissão já havia listado o HCBD (proibição de produção e uso) na Convenção sobre o Transporte Transfronteiriço da Poluição do Ar em 2009 (Anexo I) (UNECE, 2009) (www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.html) (BALMER et al., 2019). Por outro lado, os dados sobre a produção intencional de HCBD fora da UN-ECE são escassos e/ou não disponíveis. Recentemente, alguns estudos vêm reportando a produção continuada e a geração não-intencional de HCBD para países asiáticos, especialmente para o Leste Asiático (UNEP, 2017; WANG; BIE; ZHANG, 2018; ZHANG et al., 2019). Esta mudança recente de perfil pode ser explicada parcialmente pela mudança continental da produção de solventes clorados no mundo. Mesmo assim, em 2014, o EUA sozinho foi o país que mais produziu tetracloroetileno, contabilizando cerca de 40% de toda a demanda mundial, seguido pela China (32%) e Europa (10%) (UNEP, 2017). No entanto, o aumento no consumo e produção de solventes clorados por países do Leste Asiático vem demonstrando ser uma tendência cada vez mais consistente, em



especial para a última década. Em 2011, a China já havia ultrapassado a Europa no consumo de percloroetileno, com uma estimativa anual de consumo médio bem acima (7,5% 2014-2019) quando comparado aos países de maior demanda por solventes clorados (UNEP, 2017).

Somado a este cenário, a geração/produção não-intencional de HCBD no mundo é considerada relevante e muitas vezes ultrapassa a sua síntese comercial localmente. De acordo com Agência de Proteção Norte Americana (US EPA), a produção anual de HCBD em 1980 foi estimada entre 3.300-6.600 toneladas/ano. Por outro lado, a geração não-intencional de HCBD por resíduos contaminados, derivados da síntese de solventes clorados, superou, só para os EUA, a sua produção intencional em 14.000 toneladas durante o ano de 1982 (UNEP, 2013; WANG; BIE; ZHANG, 2018).

A fim de estimar a produção não-intencional de HCBD e suas emissões na China, Wang e colaboradores (2018) observaram que a produção industrial de percloroetileno e tricloroetileno são suas principais fontes primárias, contabilizando um total de cerca de 2.072 (2.234-3.530) toneladas em 2016. Segundo ainda os autores, em 1992 a produção de tricloroetileno e percloroetileno foi de 3.474 e 1.102 toneladas/ano, respectivamente. Deste montante, estima-se que a produção não-intencional de HCBD foi de 22,0% (tricloroetileno) e 7,4% (percloroetileno). Já em 2016, as produções de tricloroetileno e percloroetileno aumentaram para 545.000 e 17.000 toneladas/ano, respectivamente, o que acarretou em uma produção não-intencional de HCBD com proporções ainda mais expressivas (tricloroetileno: 73,0% e percloroetileno: 24,5%). Considerando a rápida e recente expansão da indústria de hidrocarbonetos clorados na China, os autores preveem um aumento substancial nas emissões de HCBD para os próximos anos.

Com exceção dos Estados Unidos e Canadá, pouco se conhece sobre o uso, produção e emissões de HCBD nas Américas, o que inclui o Brasil. De acordo com o relatório recente sobre a indústria de cloro e materiais da construção civil, com exceção dos EUA, existem 17 indústrias que produzem manufaturados clorados nas Américas, com destaque para México (5), Brasil (5), Canadá (3), Peru (2), Argentina (1) e Venezuela (1) (VALLETTE, 2018). O relatório também aponta que das 15 maiores indústrias produtoras de hidrocarbonetos clorados nas Américas, 03 (três) tem origem no Brasil. Dentre elas, destacamos a Dow – Aratu (Bahia), Braskem – Maceió (Aracajú) e Unipar Carbocloro – Cubatão (São Paulo), com uma produção



anual de 415, 409 e 355 mil toneladas, respectivamente. Segundo ainda o inventário, a Dow – Aratu (Bahia) produziu tetracloro carbono e perclorocarbono até o ano de 2009. Como citado previamente neste relatório, tais compostos apresentam elevado risco sobre a geração não-intencional de HCBD durante sua produção. Ademais, em muitos casos, o volume gerado de HCBD é subestimado. Isso por que a sua disposição está frequentemente associada a presença não-intencional de hexaclorociclobenzeno (HCB), o que, por fim, apenas este último é declarado oficialmente, mesmo contendo quantidades relevantes de HCBD no resíduo gerado (MUMMA; LAWLESS, 1975; UNEP, 2017, 2019).

Atualmente boa parte dessas indústrias em território brasileiro declaram, contudo, produzir outros produtos clorados com baixo risco de geração de HCBD, como policloreto de vinila (PVC), dicloroetileno (EDC), dicloropropileno, monômero de cloreto de vinila (VCM), entre outros (VALLETTE, 2018). Mesmo na produção de alguns desses compostos clorados o HCBD é formado (UNEP, 2017, 2019). Na produção do dicloroetileno (EDC), por exemplo, o HCBD pode estar presente em quantidades relevantes nos resíduos provenientes desse tipo de produção. Em um monitoramento realizado pela Dow Chemical, em 1990, as frações mais pesadas de compostos clorados provenientes da produção de EDC, continham 12.000 mg/kg de HCBD, 302 mg/kg de bifenilas policloradas (PCBs), 3.000 mg/kg de hexacloroetano (HCE), além de uma quantidade relevante de compostos não identificados (cerca de 306.000 mg/kg ou cerca de 31% do total de resíduos gerados) (THORNTON, 2002). No entanto, tais inventários carecem de informações mais detalhadas sobre o processamento, disposição e tratamento de resíduos potencialmente contaminados com HCBD, além de eventuais danos ambientais observados localmente. Além disso, embora dados prévios indiquem que os níveis ambientais de HCBD estão reduzindo, estudos recentes vêm destacando também o HCBD como um dos poluentes orgânico persistentes mais expressivos. Dentre eles, podemos destacar o estudo de Takasuga e colaboradores (2018) que observaram altas concentrações atmosféricas deste composto em território japonês (TAKASUGA; NAKANO; SHIBATA, 2018).

Ademais, mesmo áreas contaminadas por HCBD no passado podem afetar a qualidade atual de água potável fornecida em regiões próximas. Isso por que, mesmo em baixas concentrações, o HCBD apresenta efeitos relevantes de genotoxicidade em organismos (FOSTER, 2016). Em termos gerais, os riscos para exposição humana ainda podem ser



elevados, especialmente em sinergia com outros poluentes (ZHANG et al., 2019). O principal desafio no controle do HCBd está na disposição de resíduos em antigos aterros sanitários (ou industriais), além de outros depósitos, dos quais o HCBd é passivo a processos de lixiviação, podendo elevar a contaminação ambiental e conseqüentemente a exposição humana por compostos organoclorados (FOSTER, 2016; UNEP, 2019; WEBER R, WATSON A, FORTER M, 2011).

2. INVENTÁRIO DO HCBd NO BRASIL

Assim como para outros países signatários, o Brasil também reporta periodicamente inventários sobre a produção e os usos de POPs em seu território (MMA, 2015). Neste contexto, descrevemos aqui o primeiro inventário para a produção, comércio e uso de HCBd em território nacional. Inicialmente a construção deste inventário foi baseada nas orientações descritas previamente pela Convenção de Estocolmo, especificamente sobre o HCBd, publicado recentemente (UNEP, 2019). Após pesquisa bibliográfica aprofundada sobre o tema, seguiu-se a identificação das possíveis partes interessadas no tema, realizando em seguida uma consulta extensa a fim de garantir uma avaliação ampla sobre o ciclo de vida do HCBd no país. Primeiramente, o levantamento das partes interessadas foi realizado através de instituições governamentais competentes como os departamentos que integram o Ministério do Meio Ambiente (MMA), O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis (IBAMA) – considerada a autoridade nacional sobre a importação de substâncias controladas pela Convenção de Estocolmo, o atual Ministério da Economia (ME), e todas as secretarias ambientais e setores industriais pertencentes aos 26 estados da federação.

O Ministério da Economia (ME) foi oficialmente consultado através do acesso online de seu banco de dados unificado para o comércio internacional, *Comex Stat* (<http://comexstat.mdic.gov.br>). Já o IBAMA foi oficialmente consultado, via e-mail, com o objetivo de obter informações sobre o controle das substâncias inventariadas (ex. HCBd) neste documento, incluindo também o acesso ao Sistema Eletrônico de Serviço de Informação ao



Cidadão. Segundo declaração do IBAMA, a pesquisa realizada pela instituição teve como base a plataforma ligada ao Portal Único de Comércio Exterior – *Siscomex*. Tanto o IBAMA quanto o corpo técnico deste projeto, realizaram o levantamento de dados através de códigos referentes a Nomenclatura Comum do MERCOSUL (NCM). Contudo, o comércio do HCBd não pode ser rastreado por nosso corpo técnico através dos códigos do NCM. O mesmo foi reportado pelo IBAMA por não ter nenhum controle sobre os volumes de HCBd comercializados internacionalmente com o Brasil.

Em paralelo, associações da indústria/comércio e empresas privadas, potencialmente envolvidas em algum grau com o ciclo de vida do HCBd – produção, importação, exportação, usos e destinação final, além de produtos que poderiam conter HCBd – no território nacional foram listadas para questionamentos adicionais. Após extensiva pesquisa na web, 56 associações industriais e 606 empresas individuais foram contactadas diretamente via ofício circular enviado pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA). Através deste documento oficial, associações e indústrias foram questionadas considerando o uso, manufatura, processamento, comércio e disposição de HCBd no Brasil. Do número total de ofícios enviados, apenas 01 (um) questionário foi respondido sobre a contaminação de uma antiga fábrica de solventes clorados no município de Cubatão (Estado de São Paulo).

2.1. Produção de HCBd no Brasil

Segundo o questionário, estima-se que a fábrica produziu de 5.000 a 9.000 toneladas de HCBd, entre os anos de 1974 e 1993. De acordo com alguns relatos reportados, podemos destacar: 1) o HCBd está presente em uma massa de substâncias organocloradas na proporção de 25 a 45%. A mistura, foi enterrada na área da fábrica (Cubatão/SP) durante os anos de 1974 e 1993, e descartada indevidamente em áreas externas nas cidades de Cubatão, São Vicente e Itanhaém entre os anos de 1976 e 1981; 2) Nas áreas externas à fábrica, a grande parte sólida (mistura de resíduo clorado e solo) foi removida e depositada em uma “estação de espera” construída em São Vicente. O resíduo permanece lá desde 1987. Em algumas áreas foram implantadas barreiras hidro-geoquímicas e estações de tratamento de águas subterrâneas



(ETAS) para remoção dos resíduos das águas do subsolo; 3) Atualmente um total de 33.000 toneladas de solo contaminado com HCBd é estimada para a região. Este montante de resíduos ainda está disposto espacialmente na “estação de espera”, solo e subsolo das áreas afetadas (Baixada Santista). Por outro lado, faltam informações atualizadas sobre emissões de HCBd, assim como o grau de contaminação dessas localidades.

Além disso, uma quantidade de 8,5 toneladas de resíduos de organoclorados podem ter sido dispostos na área da fábrica indevidamente e 3,6 toneladas de resíduos não puderem ser precisamente identificados no solo e no subsolo das áreas afetadas (Baixada Santista). Por outro lado, faltam informações atualizadas sobre as emissões de HCBd, assim como o grau de contaminação dessas localidades. O relatório também menciona o relato de um ex-funcionário (incinerador) que apresentou provas de que a incineração operava de forma incompleta, durante o funcionamento da fábrica. Embora aproximadamente 70.000 toneladas de resíduos de organoclorados e areia (uma proporção de 10 a 90%, respectivamente) foram incinerados. Segundo ainda o relatório, a areia remanescente (~60.000 toneladas) deste último processo continha cerca de 50 partes por milhão (ppm) (ou menos) do total de resíduos de organoclorados. Resíduo este despejado próximo a fábrica sob céu aberto. Somado a isto, de um total de 20.000 toneladas de resíduos de organoclorados contendo entre 25-45% de HCBd, é possível estimar de 5.000 a 9.000 toneladas de HCBd. Além disso, para o mesmo resíduo de organoclorados é também esperada uma quantidade entre 6.200 a 10.000 toneladas de hexaclorociclobenzeno (HCB).

Os relatos sobre a presença de HCBd neste questionário vão de encontro com informações levantadas por outro documento, uma representação com nº 05012004 realizada pela “Associação de Combate aos Poluentes” (ACPO), enviada ao Ministério Público Federal em janeiro de 2004, especificamente à Procuradoria da República no Município de Santos. Mesmo não citando textualmente a presença de HCBd, o documento em questão descreve a ocorrência de “lixões tóxicos” contendo misturas de diferentes compostos organoclorados. Segundo ainda o documento, essas misturas residuais foram dispostas indevidamente na região metropolitana da Baixada Santista, estado de São Paulo, durante o final da década de 70 e início dos anos 80. Posteriormente os resíduos foram recolhidos de forma parcial e embalados em recipientes de polietileno do tipo “mag-sacs”, contendo em torno de uma tonelada do resíduo.



A região metropolitana da Baixada Santista consiste em um território de 2.400 km², incluindo 9 (nove) municípios e 1,67 milhões de habitantes (IBGE, 2010). Originalmente ocupado por paisagens agrícolas, a região foi progressivamente transformada em uma das principais zonas industriais do Brasil. Como resultado, uma série de investimentos durante a década de 50 e mais intensivamente durante a década de 70 foram alocados na região, logo após expansão do complexo industrial de Cubatão. A Baixada Santista (São Paulo) é considerada um dos ambientes costeiros mais contaminados por resíduos industriais no mundo, afetado também por uma alta densidade populacional, com uma descarga doméstica a uma taxa de 369.038 m³/dia (LUIZ-SILVA; MATOS; KRISTOSCH, 2002).

Essa região é globalmente conhecida por um caso amplamente noticiado, onde moradias foram construídas sobre um local contaminado, contendo cerca de 12.000 toneladas de resíduos organoclorados, enterrados irregularmente pela empresa multinacional Rhodia. A gravidade deste caso foi amplamente noticiada, tornando-se conhecido nacionalmente como o “caso Rhodia” (ACPO – Dossiê "caso Rhodia", acessado em outubro de 2019). Essa companhia começou a operar em Cubatão, São Paulo, durante 1960, juntamente com outra companhia industrial conhecida como CARBOCLORO. O complexo industrial operou inicialmente na produção do pentaclorofenol (PCP) – atualmente classificado também como um poluente orgânico persistente (POPs). Em 1974, a Rhodia S.A. inicia uma *joint venture* com a CLOROGIL para produzir solventes clorados em uma planta industrial conhecida por TETRAPER (ARRUDA JUNIOR, 2004). Este caso é o mesmo explicitado na única resposta ao questionário de nossa pesquisa (supracitada neste documento), onde resíduos de HCBD, HCB, PCP e outros contaminantes organoclorados foram gerados.

Diferentes estudos ligados ao “caso Rhodia” vêm sendo realizados na Baixada Santista (ACPO – acessado online em outubro 2019). Contudo, na maioria dos casos apenas o HCB foi medido e usado como um indicador para a exposição geral de organoclorados (AUGUSTO, 1995; MESQUITA, 1994; MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1993). Augusto (1995), reportou níveis de HCB em amostras de soro sanguíneo para funcionários e ex-funcionários, apontando que a exposição ocupacional e ambiental dentro das imediações da fábrica de solventes clorados foram significativamente mais altas que no grupo controle. De



acordo com o autor, o nível de HCB em soro sanguíneo foram correlacionados positivamente com o tempo de exposição dos funcionários e ex-funcionários para a fábrica estudada.

Augusto (1995), também destaca que entre os mais altos níveis de contaminação por HCB no sangue estão aqueles que trabalhavam diretamente com a produção do tetracloro de carbono. Apesar disso, estudos recentes realizados na região não observaram relações casuais com a contaminação por organoclorados (CARVALHO et al., 2018). Mesmo assim, o estudo reportou uma alta frequência de distúrbios gestacionais (GUIMARÃES et al., 2015), alta ocorrência de casos de hipertensão, especialmente para populações de baixa renda cronicamente expostas a compostos organoclorados (RIBEIRO et al., 2016), e um aumento médio dos fatores de risco ligado a doenças hepáticas, por conta do consumo de água e alimentos obtidos localmente (CARVALHO et al., 2015).

Além disso, altas concentrações de pesticidas organoclorados – especialmente HCB, DDT e HCH – foram recentemente reportados no ar desta mesma região, com concentrações atmosféricas elevadas para os pontos monitorados próximo as áreas contaminadas com os resíduos organoclorados (GUIDA et al., 2018). Os autores ainda destacam que as concentrações atmosféricas médias de HCB reportadas para a Baixada Santista são mais elevadas quando comparadas as muitas regiões urbanas no mundo (ex. países europeus), e mesmo para áreas conhecidamente contaminadas por esses poluentes (JAWARD et al., 2004; TORRE et al., 2016). Contudo, pouco ainda é conhecido sobre a ocorrência de HCBD na região, não só para diferentes matrizes ambientais, como também para amostras de tecido humano.

2.2. Comércio de HCBD no Brasil

Para obter informações sobre os volumes de importação e exportação de HCBD no Brasil, a série histórica de 1997 a 2019 foi consultada para transações comerciais disponibilizadas na plataforma *Comex Stat* pelo Ministério da Economia (ME). A busca foi limitada ao número referente à "Nomenclatura Comum do Mercosul - NCM". No entanto, nenhum NCM específico foi encontrado para o HCBD. Esse resultado pode ser explicado tendo em vista que não há especificação ou comercialização de subprodutos de solventes clorados, como é o caso do



HCBD. Além disso, o resíduo foi possivelmente descartado nos principais locais de produção de organoclorados, conforme documentado para a região de Cubatão, e provavelmente o HCBD não foi devidamente separado e comercializado.

De acordo com a ficha técnica para POPs, o HCBD é descrito no Sistema Harmonizado (código HS = 2903299090) no Banco de Dados Estatísticos de Comércio das Nações Unidas (banco de dados *Comtrade*) (UNEP, 2018). Entretanto, incluído recentemente no guia de preparação de inventários da Convenção de Estocolmo, o HCBD não está listado na Convenção de Rotterdam. Desta forma, o HCBD não está sujeito ao procedimento de Consentimento com informações prévias (PIC), não possuindo um código HS específico - assim como para o NCM no Controle do MERCOSUL. A nova orientação do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, 2019) aponta que o HCBD é comercializado sob o código HS “Outros derivados clorados insaturados de hidrocarbonetos acíclicos” junto com outros produtos químicos e que por sua vez pode ser usado em combinação com o número CAS, ou nomes comerciais para a pesquisa de HCBD no nível personalizado de pesquisa.

Ao consultar o banco de dados *Comtrade*, as informações fornecidas em consonância com a nova orientação supracitada (UNEP, 2019) não funcionaram. O código HS mencionado nas orientações não está disponível no banco de dados referido. De fato, existem quatro (04) códigos HS relativos a derivados clorados insaturados de hidrocarbonetos acíclicos no banco de dados da *Comtrade* (comtrade.un.org/data) e são os seguintes:

- 290321 - Derivados clorados não saturados de hidrocarbonetos acíclicos; cloreto de vinila (cloroetileno);
- 290322 - Derivados clorados não saturados de hidrocarbonetos acíclicos; tricloroetileno;
- 290323 - Derivados clorados não saturados de hidrocarbonetos acíclicos; tetracloroetileno;
- 290329 - Derivados clorados não saturados de hidrocarbonetos acíclicos; n.e.s no item no. 2903.2.

Embora pudéssemos esperar encontrar informações do HCBD no nível personalizado usando o código HS posterior (290329), parecia não ser possível combinar esse código HS com o número CAS ou nomes comerciais, conforme sugerido nas orientações (UNEP, 2019). Portanto, parece muito improvável que o comércio de HCBD possa ser rastreado. Neste



contexto, para futuros inventários no Brasil, sugerimos que seja mais plausível caracterizar o HCBd como um poluente orgânico persistente limitado ao uso não-intencional.

2.3. Relatório Científico do HCBd no País

Mesmo com poucos dados disponíveis, estudos ambientais mais recentes vêm apontando dados inéditos sobre a presença de HCBd para a região da América Latina e Caribe (GRULAC – sigla em inglês) (RAUERT et al., 2018). Em termos gerais, os níveis basais da concentração atmosférica de HCBd para região (<20-120 pg.m⁻³) são similares as concentrações atmosféricas previamente reportadas para regiões pristinas (ex. Ártico, Alert – Canadá) (AMAP, 2017). Esses resultados até aqui não apontam uma caracterização clara de fontes emissoras para o HCBd, o que reforça, em parte, o papel do seu transporte atmosférico de longa distância para a região da América Latina e Caribe (RAUERT et al., 2018). No Brasil, os dois únicos pontos monitorados por Rauert e colaboradores (2018) apresentaram as menores concentrações de HCBd no ar: São Luiz (urbano) – Maranhão (<20-25 pg/m³); e São José dos Ausentes (pristino) – Rio Grande do Sul (20-25 pg/m³).

3. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES DO PLANO DE AÇÃO

A seguir, são apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento de um plano de ação para o controle do HCBd dentro do Plano Nacional de Implementação. São elas: 1) Desenvolvimento de um marco regulatório para HCBd; 2) Monitoramento de áreas potencialmente contaminadas por HCBd e seu entorno; 3) Avaliação das produções atuais de organoclorados no país; e 4) Monitoramento de produtos químicos e resíduos importados. É importante destacar que as ações sugeridas neste inventário podem ser melhor elaboradas futuramente, com a adição de outros cenários que ampliem o plano nacional de implementação da Convenção de Estocolmo para o controle do HCBd.



3.1. Desenvolvimento de um Marco Regulatório para HCBD

Para uma implementação apropriada da Convenção de Estocolmo, é sugerido que os países elaborem um marco regulatório para o gerenciamento do ciclo de vida dos POPs. Isso pode incluir, por exemplo, valores-limite para alimentos ou água potável a fim de limitar a exposição humana aos poluentes listados pela Convenção, ou mesmo padrões mais específicos sobre a qualidade ambiental destes contaminantes (ex. HCBD). Informações compiladas da Organização Mundial da Saúde (OMS), somado aos padrões previamente estabelecidos por outros países, podem contribuir no desenvolvimento inicial de um quadro regulatório nacional para o HCBD. Para uma melhor comparação entre os países, sugerimos então uma compilação sobre os limites e padrões já estabelecidos necessários para o monitoramento de HCBD. Como exemplo, destacamos:

- Água potável: a OMS estabelece um limite de ingestão diária tolerável (IDT) de 0,6 $\mu\text{g/L}$ para HCBD (WHO, 2012). Por outro lado, devido ao potencial genotóxico do HCBD (BRÜSCHWEILER, 2010), a Suíça, por exemplo, estabelece um limite mais criterioso para água potável: 0,075 $\mu\text{g/L}$ do HBCD (Escritório Federal Suíço de Saúde Pública, 2010). Estes valores-limite podem ser utilizados para definir uma água subterrânea contaminada, em particular se for utilizada como água potável.
- Água de superfície / padrão de qualidade ambiental: a Diretiva Europeia da Água classifica o HCBD como uma substância prioritária com 0,6 $\mu\text{g/L}$ como padrão de qualidade ambiental (UNIÃO EUROPEIA, 2013).
- Padrões biota / de qualidade ambiental: para peixes, a União Europeia (UE) estabelece um Padrão de Qualidade Ambiental para HCBD de 55 $\mu\text{g/kg}$ de peso úmido (UNIÃO EUROPEIA, 2013). Isso permite que o status de contaminação de rios ou lagos seja definido.

3.2. Monitoramento de Áreas Potencialmente Contaminadas e seu Entorno



Considerando as informações iniciais descobertas e compiladas sobre o HCBD no Brasil, destaca-se que é necessário o monitoramento do HCBD (e outros POPs não-intencionais e poluentes indicadores selecionados) em torno das três plantas industriais em que os solventes organoclorados foram e/ou são produzidos em algum grau. A seguir mencionamos abaixo os locais e áreas onde os resíduos dessas empresas foram descartados ou liberados:

- Dow - Aratu (Bahia),
- Braskem - Maceió (Aracajú) e
- Unipar Carbocloro - Cubatão (São Paulo).

Além disso, considerando as informações coletadas neste inventário preliminar, a região de Cubatão, São Paulo, é estratégica para o monitoramento do HCBD no País e com isso é imperativo uma atenção especial sobre a situação ambiental e da exposição potencial de seres humanos ao HCBD.

Através desse primeiro inventário, sugerimos ainda que a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (atualmente: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo e Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre POPs para América Latina e Caribe - CETESB) é a instituição apropriada para realizar o monitoramento do HCBD no Estado de São Paulo, como autoridade estadual responsável pela situação ambiental da região. Além disso, a CETESB deve compilar dados e informações de monitoramento anteriores. Para uma avaliação apropriada, sugerimos também que os padrões de monitoramento na água para HCBD devem assumir valores máximos permitidos (VMP) criteriosos, conforme sugerido anteriormente neste inventário.

Para esse monitoramento, os locais destacados no relatório devem ser investigados com a mais alta prioridade para a avaliação do potencial poluidor do HCBD e outros organoclorados, assim como em seus possíveis depósitos. Além disso, para os outros dois locais supracitados neste documento (Dow – Aratu, Bahia e Braskem – Maceió, Aracajú), informações e dados já desenvolvidos pelas autoridades locais, a indústria e outras partes interessadas devem ser compiladas como primeira base para desenvolver futuros planos de monitoramento e avaliação.

Mesmo aumentando o esforço sobre a caracterização de potenciais fontes emissoras de HCBD no Brasil, o monitoramento ao longo de gradientes ambientais também se faz necessário. A falta de informações sobre a presença do HCBD em diferentes matrizes ambientais,



especialmente água, ar e biota, além do seu alto potencial para o transporte atmosférico de longa distância, reforçam a necessidade de mais estudos sobre o HCBD em território nacional.

3.3. Avaliação das Produções Atuais de Organoclorados no País

Além disso, as produções atuais com potencial para formar e liberar HCBD no meio ambiente devem ser avaliadas quanto ao seu processamento, geração e gerenciamento de seus resíduos, especialmente em relação as atividades industriais de solventes clorados. Isso inclui especificamente os locais de produção mencionados acima, mas também outros potenciais produtores de organoclorados em território nacional.

3.4. Monitoramento De Produtos Químicos E Resíduos Importados

Além disso, o percloroetileno e outros solventes clorados importados e usados no Brasil devem ser analisados quanto ao seu possível teor de HCBD em suas formulações técnicas. A possibilidade de se estabelecer limites para o conteúdo de HCBD (definidos ou estimados) em tais produtos químicos também deve ser considerada.

4. REFERÊNCIAS

- ACPO – ASSOCIAÇÃO DE COMBATE AOS POLUENTES: DOSSIÊ CASO RHODIA. Dossiê Caso Rhodia. Disponível em: <<https://acpo.org.br/biblioteca-virtual>>. Acesso em: 20 set. 2010.
- AMAP. AMAP Assessment 2016: Chemicals of Emerging Arctic Concern. Oslo, Norway: 2017.
- ARRUDA JUNIOR, P. Responsabilidade civil dos poluidores de hexaclorobenzeno. [s.l.] Universidade Católica de Santos, 2004.
- AUGUSTO, L. G. DA S. Exposição ocupacional a organoclorados em indústria química de Cubatão - Estado de São Paulo: Avaliação do Efeito Clastogênico pelo teste de



- micronúcleos. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- BALMER, J. E. et al. Hexachlorobutadiene (HCBd) contamination in the Arctic environment: A review. *Emerging Contaminants*, v. 5, p. 116–122, 2019.
- BRÜSCHWEILER, B. J.; MÄRKI, W.; WÜLSER, R. In vitro genotoxicity of polychlorinated butadienes (Cl4-Cl6). *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 699, n. 1–2, p. 47–54, 2010.
- CARVALHO, D. F. P. et al. Prevalence of liver diseases as referred by people living in the Santos and São Vicente Estuary. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 19, p. 14579–14588, 2015.
- CARVALHO, D. F. P. et al. Determination of Environmental Exposure to DDT by Human Hair Analysis in Santos and São Vicente Estuary, São Paulo, Brazil. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 10, n. 4, p. 308–319, 2018.
- FOSTER. hexachlorobutadiene in the drinking water of the city of Basel (Switzerland), the Rhine and the chemical landfill „Feldreben“ of Basf, Novartis and Syngenta. 13 IHPA Forum. Anais. Zaragoza, Spain: 2016
- GUIDA, Y. et al. Occurrence of atmospheric legacy and current-use pesticides in two highly impacted areas of Brazilian southeastern coast: How much pesticides can we breathe at sub/urban areas? *Organohalogen Compounds*, v. 80, n. 2014, p. 97–100, 2018.
- GUIMARÃES, M. T. et al. Influence of environmental contamination on pregnancy outcomes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 19, p. 14950–14959, 2015.
- JAWARD, F. M. et al. Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 1, p. 34–41, 2004.
- LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.; KRISTOSCH, G. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, v. 25, p. 753–756, 2002.
- MACKAY D.; SHIU Y. W.; MA K.C.; LEE S. C. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006 (ISBN 9781566702553).
- MESQUITA, A. S. *Resíduos Tóxicos Industriais Organoclorados Em Samaritá: Um Problema De Saúde Pública*. [s.l.] Universidade De São Paulo, 1994.



- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Inventário Nacional de Novos Poluentes Orgânicos Persistentes (Novos POPs) de uso industrial Convenção de Estocolmo. Brasília, 2015, 166p.
- MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatório Técnico De Vistoria Realizada Na Unidade Química De Cubatão. Fórum De Cubatão, Proc. No 249/93, (Relatório). São Paulo, Brasil, 1993.
- MUMMA, C. E.; LAWLESS, E. W. USEPA Industrial data HCB & HCBd from chlorocarbon processing. Washington D.C. USA: 1975.
- RAUERT, C. et al. Air monitoring of new and legacy POPs in the Group of Latin America and Caribbean (GRULAC) region. *Environmental Pollution*, v. 243, p. 1252–1262, 2018.
- RIBEIRO, T. S. et al. Prevalence of hypertension and its associated factors in contaminated areas of the Santos-São Vicente Estuarine region and Bertioga, Brazil: 2006-2009. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 19, p. 19387–19396, 2016.
- TAKASUGA, T.; NAKANO, T.; SHIBATA, Y. Hexachlorobutadiene (HCBd) as predominant POPs in Ambient Air : all POPs levels and trends at frequent monitoring super-sites of Japan. *Organohalogen Compounds*, v. 80, p. 729–732, 2018.
- THORNTON, J. Environmental Impacts of Polyvinyl Chloride (PVC) Building Materials A briefing paper for the Healthy Building Network. 2002.
- TORRE, A. DE LA et al. Time trends of persistent organic pollutants in spanish air. *Environmental Pollution*, v. 217, p. 26–32, 1 out. 2016.
- UNECE. Decision 2009/1: Amendment of the Text of and Annexes I, II, III, IV, VI and VIII to the 1998 Protocol on Persistent Organic Pollutants, Meeting Document, ECE/EB.AIR/99/ADD.1. Geneva, Switzerland: 2009.
- UNEP. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting: Risk profile on hexachlorobutadiene. Geneva, Switzerland: 2012.
- UNEP. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its ninth meeting: Risk management evaluation on hexachlorobutadiene. Geneva, Switzerland: 2013
- UNEP. Draft guidance on preparing inventories of hexachlorobutadiene. Geneva, Switzerland: 2017.
- UNEP. Fact sheet on HCBd. UNEP-POPS-PUB-factsheet-HCBd-201803. Geneva,



- Switzerland: 2018.
- UNEP. Guidance on preparing inventories of hexachlorobutadiene (HCBD). UNEP/POPS/COP.8/INF/18 (Revised 2019). Geneva, Switzerland: 2019.
- UNIÃO EUROPEIA. DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL Amending Directives 2000/60/EC And 2008/105/EC As Regards Priority Substances In The Field Of Water Policy. Official Journal Of The European Union, v. L 226/2, p. 1–17, 2013.
- VALLETTE, J. Chlorine and Building Materials A Global Inventory of Production Technologies, Markets, and Pollution Phase 1: Africa, The Americas, and Europe. 2018.
- WANG, L.; BIE, P.; ZHANG, J. Estimates of unintentional production and emission of hexachlorobutadiene from 1992 to 2016 in China. *Environmental Pollution*, v. 238, p. 204–212, 2018.
- WEBER R, WATSON A, FORTER M, O. F. Persistent Organic Pollutants and landfills - a review of past experiences and future challenges. *Waste Manag. Res.*, v. 29, n. 1, p. 107–121, 2011.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Water quality for drinking: WHO guidelines Fourth Edition. 2012.
- ZHANG, H. et al. A review of sources, environmental occurrences and human exposure risks of hexachlorobutadiene and its association with some other chlorinated organics. *Environmental Pollution*, v. 253, p. 831–840, 2019.