UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

HANSEL DAVID BURGOS MELO

PRESENÇA DE RETARDANTES DE CHAMA BROMADOS EM RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

Sorocaba

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

HANSEL DAVID BURGOS MELO

PRESENÇA DE RETARDANTES DE CHAMA BROMADOS EM RESÍDUOS POLIMÉRICOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

Sorocaba

2023

B957p

Burgos, Hansel David
Presença de retardantes de chama bromados em resíduos poliméricos de equipamentos eletroeletrônicos / Hansel David Burgos. -- Sorocaba, 2023
78 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: André Henrique Rosa

1. PBDE. 2. Poluentes orgânicos persistentes. 3. Retardantes de chama. 4. Equipamentos eletroeletrônicos. 5. Legislação ambiental. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Presença de retardantes de chama bromados em resíduos poliméricos de equipamentos eletrônicos

AUTOR: HANSEL DAVID BURGOS MELO
ORIENTADOR: ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participaçao Virtual) - em nome dos demais membros da Banca
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp

Prof. Dr. SANDRO DONNINI MANCINI (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp

Prof. Dr. YAGO GUIDA (Participaçao Virtual)
National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Japan

Sorocaba, 24 de fevereiro de 2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu filho Julio Gabriel Burgos Salas, quem é minha vida.

A toda minha família, em especial a minha mãe, Franca; meu pai, Marino; meus irmãos e tios, por ser essas pessoas que sempre estiverem aí para me apoiar.

A meus primos, minhas amigas e amigos que sempre tiveram uma voz de apoio ao longo desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu orientador, o Prof. Dr. André Henrique Rosa por confiar em mim e me permitir desenvolver esta pesquisa com seus conselhos e orientações, por sua paciência e acima de tudo, por sua amizade.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de Sorocaba e ao Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais, seu corpo docente, a direção e administração.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos, que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Tonello pela amizade e palavras de ânimo.

A meus amigos do laboratório, ao João, pela paciência no início e pelas recomendações. A minha amiga Juliana por seu apoio e sugestões. Ao Rafael pela ajuda nas extrações. À Paola por ser uma amiga que sempre esteve ao meu lado, pelos conselhos e palavras de ânimo.

À Laura por me explicar os tópicos relacionados à cromatografia e espectrometria de massas.

À Natalia e Stella por serem minhas amigas e conselheiras desde a distância.

Aos meus amigos e amigas Maick, Estefanía, Leslie, Mateo, Gabriela, Ivan, Elias, Daniele e Marina pelo apoio, as risadas e todos os bons momentos vividos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente me apoiaram nesta etapa: muito obrigado!

RESUMO

Os retardantes de chama bromados (BFRs) são considerados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e representam um grupo de substâncias químicas orgânicas sintéticas resistentes ao processo natural de degradação físico-química e biológica. Desta forma, os BFRs, em especial os éteres de difenil polibromados (PBDEs) já foram proibidos em muitos países por suas propriedades perigosas à saúde e persistência ambiental. No Brasil, ainda são escassos os trabalhos estudando a presença desses contaminantes, em especial em resíduos eletroeletrônicos. Considerando a necessidade da implementação de uma economia circular no país, e a adequação das legislações existentes, o objetivo deste trabalho foi avaliar a presença de retardantes de PBDEs em resíduos poliméricos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) na Região Metropolitana de Sorocaba, São Paulo – Brasil. Para isso, foram coletadas 159 amostras de REEE, e após extração adequada com diclorometano e foram feitas quantificações de PBDEs (BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 e -209) por cromatografia gasosa e detecção por espectrometria de massas (CG/MS). Os resultados mostraram a presença de PBDEs em 149 amostras, das quais 18 amostras ultrapassam o Limite de Baixa Concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes (LPCL) com concentrações maiores de 1.000 mg Kg^{-1} de PBDEs. O BDE-209 foi o mais abundante e o BDE-47 o presente em menor concentração. Principalmente, as amostras provenientes de TV CRT tiveram as concentrações maiores de PBDEs e o maior número de amostras que ultrapassaram o LPCL (11 amostras), seguido por aparelhos de som, TV LCD e por último, partes de computadores. Aproximadamente 549.064 t/ano de polímeros provenientes REEE foram gerados em 2020, dos quais pode se estimar que 12.810,49 toneladas representariam PBDEs, o que equivale a cerca de 2,3% (m/m). Desta forma, os resultados obtidos mostram a necessidade de um maior controle e monitoramento da presença desses contaminantes nos REEE antes de sua reciclagem e disposição final, visando uma economia circular e sustentável.

Palavras-chave: Éteres de difenil polibromados, poluentes orgânicos persistentes, retardantes de chama, equipamentos eletroeletrônicos, legislação ambiental.

ABSTRACT

Brominated flame retardants (BFRs) are considered Persistent Organic Pollutants (POPs) and represent a group of synthetic organic chemicals resistant to the natural process of physical-chemical and biological degradation. In this way, BFRs, in particular polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have already been banned in many countries due to their properties dangerous to health and persistent to the environment. In Brazil, there are still few works that study the presence of these contaminants, especially in electronic waste. Considering the importance to implement a circular economy in the country, and the improvement of existing legislation, the objective of this work was to evaluate the presence of PBDEs in polymeric waste from electronic equipment, appliances and telecommunication equipment (WEEE) in the Metropolitan Region of Sorocaba, Sao Paulo – Brazil. For this, 159 samples of WEEE were collected, and after properly requested with dichloromethane and analyzes of PBDEs (BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 and -209) were performed by gas chromatography and detection by mass spectrometry (GC/MS). The results showed the presence of PBDEs in 149 samples, of which 18 samples exceeded the Low POPs Concentration Limit (LPCL) with concentrations greater than 1,000 mg Kg^{-1} of PBDEs. BDE-209 was the most abundant and BDE-47 was present in the lowest concentration. Mainly, samples coming from TV CRT had the highest concentrations of PBDEs and the highest number of samples that exceeded the LPCL (11 samples), followed by stereos, LCD TV and lastly, computer parts. Approximately 549,064 t/year of polymers from WEEE were generated in 2020, of which it can be estimated that 12,810.49 tons would represent PBDEs, which is equivalent to about 2.16% (m/m). In this way, the results obtained show the need for greater control and monitoring of the presence of these contaminants in WEEE before recycling and final disposal, aiming at a circular and sustainable economy.

Keywords: Polybrominated diphenyl ethers, persistent organic pollutants, flame retardants, electronic equipment, environmental legislation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral dos PBDEs. 24
Figura 2. Local de coleta das amostras. 33
Figura 3 - Corte de fragmentos de resíduos poliméricos. 34
Figura 4 - Armazenamento de amostras. 35
Figura 5 - Procedimento para extração dos PBDEs das amostras 37
Figura 6 - Número de amostras que ultrapassaram os valores de LPCL e menores ao limite de quantificação. 46
Figura 7 - Concentração de PBDEs por equipamento de REEE. 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura química dos PBDEs pesquisados. 27
Tabela 2 - Equipamentos e suas quantidades amostradas. 35
Tabela 3 - Tempo de retenção (RT), número CAS e íons que foram analisados. 39
Tabela 4. Concentrações médias (mg Kg^{-1}) ± desvio padrão (STD) de PBDEs em ERM - EC591 (n=6) em comparação com valores certificados. 40
Tabela 5. Recuperações de padrões internos. 41
Tabela 6 - Concentrações médias, máximas, mínimas e medianas (mg Kg^{-1}) de PBDEs em resíduos poliméricos de aparelhos eletroeletrônicos estudados. .. 43
Tabela 7 – Somatória das medias dos resultados para os PBDEs em cada equipamento de resíduos analisados. 47
Tabela 8 - Concentrações totais de PBDEs nas amostras de resíduos poliméricos analisados. 50
Tabela 9 - Porcentagens de polímeros em resíduos de aparatos eletroeletrônicos. 52
Tabela 10 - Massa por ano estimada (t/ano) de ΣPBDE* e BDE-209 associados com os equipamentos eletroeletrônicos de resíduos Brasileiros. 54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FR: Retardante de Chama.

HFR: Retardantes de Chama Halogenados.

BFR: Retardante de Chama Bromado.

POP: Poluente Orgânico Persistente.

PBDE (BDE): Éteres de difenil polibromados.

PBB: Bifenilas Polibromadas

NIP: Plano Nacional de Implementação.

a.C: antes de Cristo

DCM: diclorometano.

BPC: bifenilas Policloradas

HBCD: Hexabromociclododecanoico

TBBPA: Tetrabromobisfenol A

TBB: Tetrabromobenzoato

TBPH: Tetrabromoftalato

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

PUF: poliuretano flexível

ABS: butadieno de acrilonitrila

EEE: Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

HIPS: poliestireno de alto impacto

PBT: polibutileno tereftalato

UNEP: PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O AMBIENTE

kg/per: quilograma por pessoa

POP-BFR: poluente orgânico persiste – retardante de chama bromado

mg: miligrama

mL: mililitro

uL: microlitro

ng μL^{-1}: nanograma por microlitro

GC–EI-MS: Cromatografia Gasosa acoplada com um Espectrômetro de Massa de Impacto de Elétrons

MSD: detector seletivo de massa

m: metro

I.D: diâmetro interno

ºC: graus Celsius

ºC min^{-1}: graus Celsius por minuto

mL min^{-1}: mililitro por minuto

min: minuto

EI: ionização eletrônica

eV: electron volts

SIM: monitoramento seletivo de íons

N_2: nitrogênio

RT: tempo de retenção

CAS: Serviço de Resumos Químicos

m/z: relação massa por carga

pg μL^{-1}: picograma por microlitro

LOD: limite de detecção

LOQ: limite de quantificação

(CRM) ERM-EC591: material certificado de referencia

POPs-PBDEs: poluentes orgânicos persistentes – éteres de difenil polibromados.

POP-BFR: poluentes orgânicos persistentes – retardante de chama bromados.

RoHS: Restrição de Certas Substâncias Perigosas

EU: União Europeia

ΣPBDEs: somatória das concentrações de BDEs

µg g^{-1}: micrograma por grama

REEE: resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

TV CRT: televisão de tubo de raios catódicos

TV LCD: televisor LCD

Mt/ano: milhões de toneladas por ano

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

kJ mol^{-1}: quilojoule por mol

LPCL: Limites de baixa concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes

ISO: Organização Internacional para a Padronização

ASTM: Sociedade Americana de Ensaios e Materiais

Deca-BDE: Éter Decabromodifenílico Comercial.

Penta-BDE: Éter Pentabromodifenílico Comercial (Éter Tetrabromodifenílico e Éter Pentabromodifenílico).

mg Kg^{-1}: miligrama por quilograma

Br: bromo

t: tonelada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17

2. OBJETIVOS 20

3. REVISÃO DA LITERATURA 21

3.1. História dos Retardantes de Chama 21

3.2. Aplicabilidade dos retardantes de chama 22

3.3. Retardantes de Chama Bromados 23

3.3.1. Éteres de difenilas polibromados (PBDEs) 24

3.4. Resíduos como fonte dispersora de PBDEs 27

3.5. PBDEs no Brasil 28

3.6. Legislação ambiental no Brasil para a disposição de resíduos contendo PBDEs. 29

4. METODOLOGIA 33

4.1. Amostragem 33

4.2. Produtos químicos e padrões 36

4.3. Extração e limpeza de amostras 37

4.4. Análise instrumental 38

4.4.1. Seleção de íons 38

4.5. Controle de qualidade dos resultados 40

4.5.1. Precisão e exatidão 40

4.6. Análise dos resultados 41

4.7. Descarte e tratamento de resíduos 41

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 42

5.1. Limites de baixa concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes (LPCL) 42

5.2. Concentrações de PBDEs em resíduos plásticos do Brasil 42

5.3. Estimativa de massa de PBDEs em resíduos poliméricos de equipamentos eletroeletrônicos no Brasil **51**

5.4. Reciclagem de REEE contendo PBDEs **57**

5.5. Possíveis tratamentos para polímeros de REEE que contém PBDEs **59**

6. CONCLUSÕES **62**

REFERÊNCIAS **63**

1. INTRODUÇÃO

Os retardantes de chama bromados (BFRs) são considerados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) e representam um grupo de substâncias químicas orgânicas sintéticas resistentes ao processo natural de degradação físico-química e biológica; apresentando alta persistência no ambiente, o que permite sua distribuição e transporte a longas distâncias e diferentes ambientes do planeta (ARCTIC MONITORING AND ASSESSMENT PROGRAMME (AMAP), 2021). Além disso, os BFRs são lipofílicos e hidrofóbicos, tendo o potencial de se bioconcentrar e biomagnificar ao longo da cadeia alimentar (HOUDE et al., 2011; MACH JITKA STRAKOVÁ et al., 2020), de causar exposição crônica e, finalmente, de exercer efeitos tóxicos aos seres vivos mesmo em baixas concentrações (DARNERUD et al., 2001; JIANG et al., 2019).

Os BFRs representam um amplo grupo de substâncias químicas que têm sido utilizadas em uma variedade de produtos, como plásticos, têxteis, produtos eletrônicos, isolamento térmico de edifícios, dentre outras aplicações (ABDALLAH et al., 2017; KUANG; ABDALLAH; HARRAD, 2018). Sua função principal, como o próprio nome diz, é retardar à auto ignição e inflamabilidade, bem como permitir a esses produtos suportar elevadas temperaturas, proporcionando assim, segurança às pessoas (WYPYCH, 2021). Embora o uso de dessas substâncias possa reduzir os acidentes de incêndio, salvando vidas, suas propriedades e aplicabilidade levou à sua ampla distribuição no ambiente e na biota (FAYIGA; IPINMOROTI, 2017; XIONG et al., 2019), gerando exposição humana e, portanto, preocupação para a saúde (MARTINEZ et al., 2021).

Desta forma, os BFRs, em especial os éteres de difenil polibromados (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) já foram proibidos em muitos países, como por exemplo em China de onde vem muitos produtos para o Brasil, devido por suas propriedades perigosas à saúde e persistência ambiental (Ma et al., 2012; EPA, 2009; EU, 2003; UNEP, 2017).

Os PBDEs são adicionados durante o processo de adequação ou preparação dos materiais poliméricos, mas não se unem quimicamente a estes. Consequentemente, se liberam facilmente em condições ambientais normais durante o ciclo de vida dos produtos que os contêm (CRISTALE et al., 2019; LEE et al., 2018).

A liberação de PBDEs dos materiais pode ocorrer por diferentes mecanismos, incluindo a volatilização seguida da partição ar/partícula, o contacto direto entre o material e o pó, a abrasão que resulta na formação de pequenas partículas e fibras e, a lixiviação (RAUERT et al., 2014; RAUERT; HARRAD, 2015; SALTHAMMER; FUHRMANN; UHDE, 2003; STUBBINGS; HARRAD, 2018). Dentre as possíveis fontes de BFRs para o ambiente, destacam-se as estações de tratamento de águas residuais (ETARs) (COGGAN et al., 2019; GARCIA IRMA et al., 2017; WINCHELL et al., 2021), a lixiviação em lixões, aterros sanitários e cooperativas de descarte de eletrônicos, os quais funcionam como fonte pontual de BFRs para o meio ambiente circundante, quando os resíduos não são gerenciados adequadamente (CRISTALE et al., 2019; GARCIA IRMA et al., 2017; HARRAD et al., 2019a, 2020). É importante destacar que estas substâncias têm sido liberadas no meio ambiente ao longo de décadas e, apesar das atuais restrições de uso, grandes quantidades ainda estão presentes em resíduos sólidos e na casa das pessoas, em equipamentos ainda não descartados, podendo contaminar águas subterrâneas, superficiais e o solo (DRAGE et al., 2018).

Os resíduos de equipamentos eletrônicos são de preocupação especial devido à liberação dos BFRs de esses materiais (STUBBINGS; HARRAD, 2018; ZHOU et al., 2013). Recentemente, um estudo encontrou a presença desses compostos em solos de aterro e cooperativas de catadores de resíduos eletrônicos (CRISTALE et al., 2019; DENG et al., 2018; MATSUKAMI et al., 2017; MORIN et al., 2017; SEEBERGER et al., 2016). Além disso, a avaliação sobre os níveis e a concentração de BFRs nestes tipos de instalações, é relevante para poder determinar o risco a qual estão expostos os trabalhadores (SEEBERGER et al., 2016).

Outro aspecto muito importante a ser considerado refere-se à implantação e implementação da economia circular no país, no que tange ao reuso e reciclagem desses resíduos eletroeletrônicos, que podem conter elevadas concentrações de PBDEs, os quais devido suas elevadas persistências, tenderiam a se acumular no ciclo de vida dos produtos (DRAGE et al., 2018). Assim, devido sua persistência e impactos ao ambiente, e para avaliar se a presença desses contaminantes seria um obstáculo à implementação de uma economia circular no país, o presente estudo teve por objetivo analisar partes poliméricas de resíduos de equipamentos eletrônicos, eletrodomésticos e equipamentos de telecomunicação, quanto a presença de PBDEs. Destaca-se que a presença desses poluentes pode comprometer ou mostrar a necessidade de uma regulação para a implantação de uma economia circular, ainda inexistente no país, no que tange a reutilização de polímeros contendo os referidos compostos.

2. OBJETIVOS

- **Objetivo geral**

Avaliar a presença de PBDEs (BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 e -209) em resíduos poliméricos de equipamentos eletrônicos, eletrodomésticos e equipamentos de telecomunicação na Região Metropolitana de Sorocaba, São Paulo – Brasil, por meio de coleta de amostras, procedimentos adequados para extração dos compostos e análises utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/MS).

- **Objetivo especifico**

Comparar os resultados com dados existentes na literatura e em outros países, visando a necessidade de adequação da legislação brasileira existente para a implantação de uma economia circular sustentável.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. História dos Retardantes de Chama

A história dos FRs inicia-se com a necessidade do ser humano de buscar uma forma de diminuir a inflamabilidade de alguns materiais. O asbesto, descoberto há cerca de 5000 anos na República do Chipre, foi utilizado em panos de cremação, pavios de velas, chapéus e sapatos (ROSS; NOLAN, 2003). No Egito, em 450 a.C. utilizava-se uma mistura de alúmen para reduzir a inflamabilidade da madeira, enquanto que os Romanos (200 a.C) faziam isto com uma mistura de alumbre e vinagre (ALAEE et al., 2003). Com relação às implicações na saúde, as primeiras afetações do asbesto foram conhecidas aos meados do século XX, exatamente na década de 1960, com doenças relacionadas à asbestose, câncer de pulmão e mesotelioma (ROSS; NOLAN, 2003).

O maior uso dos FRs iniciou com o aumento da industrialização, quando a necessidade de aumentar a segurança para as pessoas que utilizavam alguns equipamentos com risco de esquentar e queimar foi estritamente necessário (KRAMER; BARNETT; CUMMINGS, 2022). Desta forma, foram desenvolvidas políticas com a finalidade de melhorar a segurança dos produtos, incluída a Lei de panos inflamáveis de 1953 e o boletim técnico de Califórnia 117 de 1975, os quais disciplinavam que a espuma de dentro do estofamento deveria apresentar resistência para um teste de chama de 12 segundos (SHARKEY et al., 2020). Como resultado, muitos FRs, principalmente halogenados e organofosforados foram incorporados no ciclo produtivo de produtos domésticos, incluindo eletrônicos, tintas, tapetes, estofamento, entre outros (SHAW et al., 2014).

Nos Estados Unidos da América, alguns registros de FRs datam de 1929 com a implantação de bifenilas policloradas (PCBs) e vestígios destes foram detectados em 1966, além de uma intoxicação em 1968 de 1000 japoneses, sendo proibidos em 1972 no Japão e em 1976 a produção nos Estados Unidos foi interrompida (AZNAR-ALEMANY; ELJARRAT, 2020). Em 1930 foi descoberto o hexaciclopentadieno, sendo seu primeiro uso no ano de 1960. No entanto, seu tempo de uso foi curto, pois foi proibido em 1977 por ser classificado como

substância cancerígena (SHAW et al., 2014; WYPYCH, 2021). Por outro lado, o Brasil não tem dados específicos sobre a quantidade destas substancias com relação a importação e consumo de PBDEs, talvez por escassez de dados científicos sobre o assunto, considerando que nunca foi um produtor ou importou estes compostos para serem adicionados às matrizes poliméricas, embora, haja a importação de polímeros ou matérias poliméricos que já contenham essas substâncias em sua composição (DE LACERDA; MORAES; DE OLIVEIRA, 2021; PIERONI; LEONEL; FILLMANN, 2017a).

3.2. Aplicabilidade dos retardantes de chama

Segundo a Organização Internacional para a Padronização (ISO) e a Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (ASTM), um retardante de chama significa a aplicação de um composto químico ou tratamento a um material, o qual suprime ou retarda a ignição e/ou reduz a velocidade de propagação da chama quando é exposto ao fogo (ISO, 2000; TRB AND NRC, 1991). Estes FRs podem ser utilizados como elementos aditivos ou reativos durante a sínteses do produto, isto é, os FRs reativos são agregados quando a sínteses dos polímeros está ocorrendo. No entanto, os FRs adicionados não se unem quimicamente a seus produtos e em consequência, podem dispersar-se ao entorno circundante ou ser liberado com o passar do tempo, representando um risco ambiental significativo (ZUIDERVEEN; SLOOTWEG; DE BOER, 2020).

A classificação dos Retardantes de Chama Orgânicos atualmente está dividida em dois grandes categorias principais e, esta depende do modo de ação, da seguinte forma: 1) retardantes de chama halogenados (HFRs), os quais eliminam os radicais hidroxilo de alta energia que provocam a inflamabilidade, principalmente contêm bromo, cloro (AZNAR-ALEMANY; ELJARRAT, 2020) e flúor (WANG et al., 2009); 2) FRs a base de fósforo (RICHARDSON; MAKHAEVA, 2014), ou nitrogênio (ZHU; WANG; DONG, 2019), que promovem uma barreira física contra a chama e a volatilização química (KRAMER; BARNETT; CUMMINGS, 2022).

O princípio de atuação dos HFRs é liberar brometo de hidrogênio (HBr) ou cloreto de hidrogênio (HCl) os quais interferem com as reações de radicais livres em fase gasosa, produzindo mais monóxido de carbono, fumaça e outros produtos de combustão incompleta (HULL; LAW; BERGMAN, 2014). A eficiência da captura destes radicais depende do átomo do grupo halogênio, sendo a ordem Iodo>Bromo>Cloro>Flúor. Nem todos os compostos orgânicos halogenados podem ser apropriados para ser utilizados na produção de FRs, por esse motivo, só os organoclorados e organobromados são mais adequados (WILKIE; MORGAN, 2010)

Infelizmente, essa facilidade de uso corresponde com a facilidade de liberação, especialmente quando tem que suportar temperaturas elevadas, como em televisores e outros dispositivos eletrônicos, ou durante a decomposição do polímero, durante o uso ou ao final de sua vida útil, lixiviação e reciclagem (especialmente em espumas ou produtos têxteis), permitindo que quantidades consideráveis escapem ao ambiente. Além disto, podem ocorrer perdas durante a fabricação dos equipamentos (HULL; LAW; BERGMAN, 2014). À vista disso, estes produtos químicos foram incluídos como POPs na Convenção de Estocolmo, como pertencentes à família de produtos químicos halogenados, onde o carbono está ligado a um halógeno como o flúor, cloro, bromo ou iodo (SECRETARIAT OF THE STOCKHOLM CONVENTION, 2019).

3.3. Retardantes de Chama Bromados

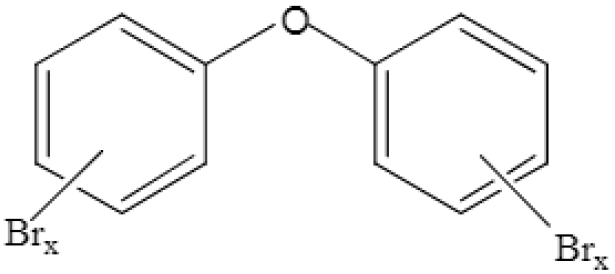
Os BFRs foram ganhando relevância significativa para a função para a qual foram criados, mas ao longo do tempo, tudo isto foi mudando devido à verificação que suas propriedades também inferem alta toxicidade à saúde humana e a biota (KRAMER; BARNETT; CUMMINGS, 2022). Um exemplo histórico notório inclui as bifenilas polibromadas (PBBs), as quais tiveram inumeráveis efeitos tóxicos revelados em 1973 depois que a contaminação acidental de alimentos para animais expôs milhões de granjeiros de Michigan. Mais adiante, os éteres de difenila polibromadas (PBDEs) e os Hexabromociclododecanoicos (HBCDs), amplamente utilizados, foram

eliminados gradualmente da produção e denominarem-se como POPs na Convenção de Estocolmo em 2009 (Penta-Octa PBDE). Em 2013 entrou nessa lista o HBCD e em 2017 o Deca-PBDE. Desde aquelas datas, têm surgido outras alternativas para sua substituição, como o Tetrabromobisfenol A (TBBPA) incluindo seus análogos/oligômeros, assim como o Tetrabromobenzoato (TBB) e o Tetrabromoftalato (TBPH), componentes das formulações comerciais Firemaster BZ-54 e Firemaster 550. A produção desses compostos representou em 2009 uma produção estimação entre 100.000 e 180.000 toneladas por ano (PAPACHLIMITZOU et al., 2012); porém, alguns destes foram detectados em poeira doméstica e em alimentos em várias pesquisas (ZUIDERVEEN; SLOOTWEG; DE BOER, 2020).

3.3.1. Éteres de difenilas polibromados (PBDEs)

Os éteres de difenilas polibromados (PBDEs) contém 10 átomos de hidrogênio em sua estrutura, onde qualquer deles pode ser trocado por bromo, dando como resultado um total de 209 possíveis congêneres (DE BOER et al., 2000), conforme mostrado na Figura 1. A nomenclatura empregada é a mesma que propuseram BALLSCHMITER; ZELL (1980) e adotada pela IUPAC para os diferentes congêneres das difenilas policlorados (PCBs) (ZHANG et al., 2007).

***Figura 1**. Estrutura geral dos PBDEs.*



Fonte: DE BOER et al. (2000).

A forma de produção comercial dos PBDEs é mediante a bromação direita dos éteres de difenilas em presença de tribromato de alumínio ou ferro como

catalisadores, dando como resultado uma mistura de PBDEs com diversos graus de bromação (GUERRA GÓMEZ, 2011).

Existem três principais formulações comerciais de PBDEs: Penta-BDE, Octa-BDE e Deca-BDE. O Penta-BDE é uma mistura de PBDEs que possui uma maior concentração dos congêneres BDE-47 (CAS: 5436-43-1), BDE-99 (CAS: 60348-60-9 ou 32534-81-9) e BDE-100 (CAS: 189084-64-8), assim como outros em pequenas proporções (BDEs -85, -153, -154, -183, -17, -28) (OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020). Tem sido usado principalmente em automóveis, particularmente em espuma de poliuretano flexível (PUF) para assentos. Um exemplo disto é que na Europa, aproximadamente 5% dos veículos fabricados entre 1975 e 2004 foram tratados com Penta-BDE (LEO MORF et al., 2003).

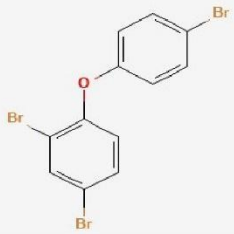
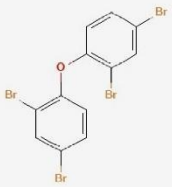
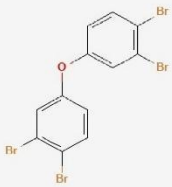
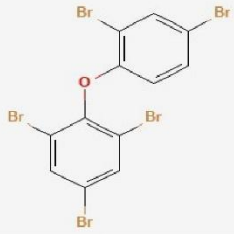
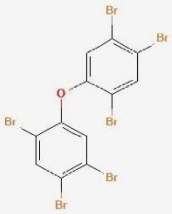
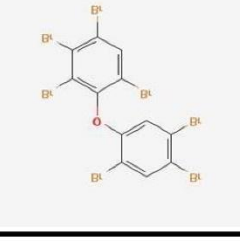
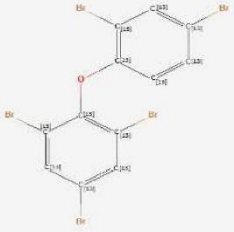
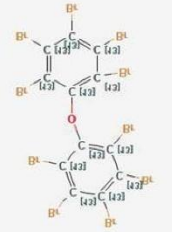
O Octa-BDE é uma mistura de diversos congêneres, dentre estes: BDE-183, BDE-197, BDE-203, BDE-196, BDE-206, BDE-207, BDE-153, BDE-154, BDE-180, BDE-171, BDE-209 (OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020). Foi agregado em acrilonitribula butadieno estireno (ABS) em concentrações entre 10 e 18% em peso, para depois ser usado principalmente em carcaças de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE). O ABS tratado, foi particularmente empregado para carcaças de tubos de raios catódicos, por exemplo, monitores de computadores e televisores, e equipamentos de escritório como fotocopiadoras, máquinas comerciais e impressoras (EUROPEAN UNION, 2011). Usos em menores concentrações de Octa-BDE (<5%) foram utilizados em poliestireno de alto impacto (HIPS), polibutileno tereftalato (PBT) e polímeros de poliamida, com valores que oscilavam entre o 12% a 15% em peso. Outros possíveis usos foram em poliamida, polietileno de baixa densidade, policarbonato, resinas de fenol formaldeído e de poliéster insaturado, bem como em adesivos e revestimentos (UNEP, 2010).

O Deca-BDE, por ter todos os hidrogênios substituídos por bromos no anel aromático, só apresenta um congênere no grupo (BDE-209) (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2017), embora, pode conter níveis traços de outros congêneres dos grupos Octa e Nona-BDEs, como por exemplo do Octa-BDE -196, -197 e -203 / Nona-BDE -206, -207 e 208 (LA

GUARDIA; HALE; HARVEY, 2006). Foi empregado em HIPS para a produção associada aos equipamentos eletroeletrônicos, mas depois também como um revestimento em uma ampla gama de tecidos, incluindo: poliamidas, polipropileno, acrílico e muitas outras misturas, como poliéster e algodão (DRAGE et al., 2018). Normalmente, o Deca-BDE foi adicionado aos produtos entre 10% a 25% em peso, sendo principalmente utilizado em aplicações têxteis como estofamento de carros, cortinas para hotéis e edifícios públicos, móveis estofados institucionais, além de de EEE (WEIL; LEVCHIK, 2008).

Atualmente, considerando o interesse ambiental, devido a sua presença em diferentes ecossistemas, e suas amplas aplicações, alguns dos PBDEs mais pesquisados são os Penta-BDE (BDE-28, -47, -99, -100), Octa-BDE (BDE-153, -154, -183) e Deca-BDE (BDE-209). Os padrões internos frequentemente usados são o BDE-77, BDE-128 e $^{13}C_{12}$-BDE-209, assim como o $^{13}C_{12}$-BDE-100 como padrão de recuperação (DRAGE et al., 2018). Um padrão interno é um composto muito semelhante, mas não idêntico à espécie química de interesse nas amostras, sendo usado para corrigir a instabilidade do instrumento e/ou desvio de sinal e interferências não espectrais (supressão de sinal ou aumento de sinal causado pela matriz). Como resultado, a padronização interna pode levar a uma melhoria tanto na precisão quanto na exatidão, desde que o padrão interno seja escolhido adequadamente (BRONSEMA; BISCHOFF; VAN DE MERBEL, 2012). O padrão interno de recuperação é uma proporção da quantidade de analito, presente ou adicionado à parte analítica do material de teste, que é extraído e apresentado para medição (THOMPSON et al., 1996). Pode-se olhar algumas de suas características estruturais na Tabela 1.

Tabela 1 - Estrutura química dos PBDEs pesquisados.

BDE-28 ($C_{12}H_7Br_3O$)	BDE-47 ($C_{12}H_6Br_4O$)	BDE-77 ($C_{12}H_6Br_4O$)	BDE-99 ($C_{12}H_5Br_5O$)
			
BDE-100 ($C_{12}H_5Br_5O$)	**BDE-128 ($C_{12}H_4Br_6O$)**	**BDE-153 ($C_{12}H_4Br_6O$)**	**BDE-154 ($C_{12}H_4Br_6O$)**
			
BDE-183 ($C_{12}H_3Br_7O$)	**BDE-209 ($C_{12}Br_{10}O$)**	**MBDE-100 ($^{13}C_{12}H_5Br_5O$)**	**MBDE-209 ($^{13}C_{12}Br_{10}O$)**
			

Fonte: NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE (2005).

3.4. Resíduos como fonte dispersora de PBDEs

Cerca de 53,6 milhões de toneladas de lixo eletrônico são geradas globalmente a cada ano, com uma média de 7,3 kg/per capita de lixo eletrônico (FORTI et al., 2020). Se considerarmos uma projeção para os próximos anos, existe a possibilidade que para o ano 2030 aumente a produção até 75 milhões de toneladas (SHITTU; WILLIAMS; SHAW, 2021).

O maior produtor de lixo eletrônico nas Américas são os Estados Unidos da América, com 6,3 milhões de toneladas/anuais, seguidos pelo Brasil, com 1,5 milhões de toneladas (BALDÉ et al., 2017). Em 2019, por exemplo, o volume de lixo eletrônico gerado anualmente por habitante no Brasil girou em torno de 10,2 kg (FORTI et al., 2020). No entanto, no Brasil, somente a partir de 2010 foi criada uma lei que que estabelece ações para a recuperação de lixo eletrônico do país. Até então, uma grande quantidade destes resíduos havia sido despejada em lixões e aterros sanitários; no entanto, apesar da existência dessa lei, ainda há deficiências no sistema (BRASIL, 2010).

A partir do gerenciamento inadequado de lixo eletrônico, PBDEs e outros materiais contendo POP-BFR entraram no fluxo de resíduos, trazendo consequentes implicações ambientais e à saúde humana, especialmente (DRAGE et al., 2018).

O governo brasileiro estima que haja 600 mil catadores no país, no entanto, muitos dos catadores e sucateiros operam sem a documentação e condições de trabalho exigidas (MANCINI et al., 2021), aumentando as chances de potencial exposição aos PBDEs.

3.5. PBDEs no Brasil

O primeiro relatório sobre PBDEs no Brasil foi em 2004, por meio do estudo de monitoramento global da distribuição de PBDEs realizado por UENO *et al.* (2003). Neste trabalho, os autores analisaram as concentrações de 11 PBDEs em músculo de atum (*Katsuwonus pelamis*) coletados em águas de diferentes partes do mundo, incluindo o Brasil, entre os anos de 1996 a 2001. Os autores detectaram PBDEs em quase todas as amostras analisadas, indicando uma ampla distribuição desses compostos no ambiente marinho. Os compostos mais abundantes foram BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-154 > BDE-153 > BDE-28.

Ademais, outros poucos estudos realizados nos anos 2010, conduzidos principalmente na região sudeste do Brasil, também encontraram concentrações de PBDEs em golfinhos, crustáceos, moluscos, aves marinhas e peixes (CASCAES et al., 2014; CIPRO et al., 2013; DA SILVA et al., 2013; DORNELES et al., 2010; LAVANDIER et al., 2013, 2015, 2016; LEONEL et al., 2012, 2014; MAGALHÃES et al., 2012, 2017; QUINETE et al., 2011; YOGUI et al., 2011).

Complementarmente, TANIGUCHI *et al.* (2016) avaliaram PBDEs em bolinhas e pellets plásticos em 41 praias ao longo do litoral do estado de São Paulo e encontraram BDE-47 em todas as amostras. Todos estes autores atribuem que seus achados podem estar relacionados ao possível uso da mistura Penta-BDE no Brasil em insumos industriais e urbanos, bem como de produtos utilizados nas cidades litorâneas.

3.6. Legislação ambiental no Brasil para a disposição de resíduos contendo PBDEs.

Como pais-parte, o Brasil adotou a Convenção de Estocolmo por meio do Decreto Legislativo nº 204, de 7 de maio de 2004, ratificada, e promulgada pelo Presidente da República por meio do Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005 (CONGRESSO NACIONAL, 2004; PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, 2005). Assim o país passa a ter a obrigação de desenvolver um Plano Nacional de Implementação (NIP) segundo o artigo 7º da Convenção, onde define as estratégias para cumprir as medidas determinadas pelo tratado, que finalmente serão apresentadas às Conferências sobre o assunto. Este documento deve ser periodicamente revisado e também atualizado, com isto novas obrigações vão sendo incorporadas à Convenção, decorrentes de emendas aos anexos, para a incorporação de novos contaminantes (POPs) na legislação (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015a).

Principalmente os PBDEs no Brasil são classificados como químicos industriais os quais têm legislações focadas na eliminação da produção e seu uso de forma geral. Deste modo, a Lei Federal n. 12.305, de 2 de agosto de 2010

(Política Nacional de Resíduos Sólidos), que institui como obrigação a elaboração de um plano de gerenciamento para todos os resíduos sólidos, perigosos ou não, que sejam gerados em qualquer modalidade de empreendimento, tem como foco o uso de tecnologias de disposição final que permitam o reaproveitamento, reciclagem e, a geração de energia (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, 2010). Portanto, não dispõe de legislação que estabeleça e discipline a avaliação dos riscos, concentrações nos resíduos, nem instrumentos para seu controle, em contraste com a existência de legislação existente para os agrotóxicos e para as bifenilas policloradas (PCBs) (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015a; OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020).

A causa de não existir um inventário nacional de substâncias químicas administrado pelo Poder Público, não permite a possibilidade de gerar e obter informações qualificadas sobre todos ou a maioria de produtos químicos que são usados, importados ou produzidos no país. No entanto, no Inventário Nacional de Novos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) de Uso Industrial listados na Convenção de Estocolmo, apresenta que os POPs-PBDEs (Éter Pentabromodifenílico comercial e Éter Octabromodifenílico comercial) podem ter sido utilizados no passado e que essas substâncias estão presentes em artigos em uso e em resíduos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017). É diz que os dados que existem são só aproximações sobre a quantidade de PBDEs que entrarem no mercado do Brasil, sendo calculados com base em estimativas, utilizando o guia para a realização de inventários de POPs-PBDEs *(*Orientações para o inventário de éteres de difenil polibromados (PBDEs) listados sob a Convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes*)* (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015b).

Um dos inconvenientes que tem a aplicação de uma gestão adequada de este tipo de resíduos é a falta de desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas e infraestrutura nacionais para esse fim, incluindo uma estruturação legal e diferentes mecanismos para a implementação das mesmas de forma adequada, logrando assim um arranjo institucional de governança, o qual permitiria políticas e programa nacionais em todos os níveis federativos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015a).

Com respeito aos bens importados e produzidos que contém PBDEs, não foram obtidas informações pelas empresas sobre a quantidade desses produtos, porém algumas indústrias apresentam dúvidas em relação à presença desses produtos em artigos em uso. Algumas respostas indicaram que embora esses POPs podem ter sido usados no passado, o Deca-BDE ainda pode estar sendo utilizado (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015).

Entretanto, a única legislação que controla esse fluxo sobre a aquisição de bens é a instrução normativa N°1, de 19 de janeiro de 2010 do IBAMA, a qual dispõe os critérios de sustentabilidade ambiental gerenciados pela Administração Pública Federal. Em seu artigo 5° afirma que *"que os bens não contenham substâncias perigosas em concentração acima da recomendada na diretiva RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), tais como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr(VI)), cádmio (Cd), bifenil-polibromados (PBBs), éteres difenil-polibromados (PBDEs)"* (BRASIL, 2010). Porém, não há normas específicas que restrinjam o uso dessas substâncias em processos de reciclagem e fabricação de equipamentos eletroeletrônicos (OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020).

Todo o anterior apresenta uma problemática ambiental para a formulação de legislações adequadas para este tipo de poluentes, iniciando pela carência de informação com respeito à quantidade de PBDEs que entrarem no país, assim como os bens de consumo e resíduos que contém este tipo de substâncias. Por outro lado, existe uma ausência em normativas próprias do Brasil que determinem as concentrações limite de POPs que os resíduos podem conter em sua estrutura para sua utilização e reciclagem. tal fato é corroborado por PIERONI, LEONEL e FILLMANN (2017b), que ressaltam uma deficiência de normativas reguladoras de PBDEs e mencionam que o projeto de lei do Senado N° 173, de 2009, foi arquivada em 2011. Neste, era proposto que computadores, seus componentes e equipamentos afins, que seriam comercializados no Brasil, deveriam ter em sua composição concentrações inferiores a 0,1% de PBDEs.

Cumprindo este limite, os resíduos obteriam os requisitos para que pudessem entrar no ciclo de reaproveitamento, assim como em outros países da

União Europeia (DRAGE et al., 2022, 2018). Permitindo um controle nos resíduos e sua disposição final, evitando que terminem em lugares não adequados ou sem receber tratamento específico. Como resultado, aqueles resíduos não estariam em contato com a população, diminuindo o impacto negativo para a saúde humana e do meio ambiente em geral.

4. METODOLOGIA

4.1. Amostragem

Amostras de materiais poliméricos de resíduos de equipamentos eletrônicos foram coletadas no Galpão de Eletrônicos da Coopereso (Cooperativa de Trabalho e Social de Egressos e Familiares de Egressos e de Reeducandos de Sorocaba e Região) conforme mostra a Figura 2, localizada na cidade de Sorocaba. Trata-se de um local onde uma série de produtos eletroeletrônicos descartados pela população, os quais serão oportunamente separados para venda ao mercado de recicláveis.

Figura 2. Local de coleta das amostras.



Fonte: Autoria própria.

As amostras de material polimérico foram cortadas em fragmentos com a ajuda de tesouras de inox, martelo e alicates (Figura 3).

Figura 3 - Corte de fragmentos de resíduos poliméricos.



Fonte: Autoria própria.

As amostras foram devidamente armazenadas, rotuladas (Figura 4) e enviadas para o Laboratório de Química Ambiental e Análise de Contaminantes da Unesp - Sorocaba.

Figura 4 - Armazenamento de amostras.



Fonte: Autoria própria.

As informações dos equipamentos estudados e da quantidade de cada um está fornecido na Tabela 2.

Tabela 2 - Equipamentos e suas quantidades amostradas.

Equipamentos e parte	**Quantidade**
Computador (CPU, Teclado, CPU Fonte, Mouse, Monitor, Caixa Som, placa mãe, Leitor CD, Ventilador CPU)	36
Forno Elétrico e fogão	5
Ar Condicionado	4
Espremedor laranjas	3
Micro-ondas	7
Raquete Elétrico	3
Cafeteira	3
Ventilador	3
Liquidificador (motor, copo)	8
Ferro de Passar	3

Secador Cabelo	4
Reprodutor DVD	3
Torradeira	5
Aparelho Som	6
Fax	5
Celular	9
Notebook (teclado, carcaça)	11
TV CRT	38
TV LCD	3
Total	159

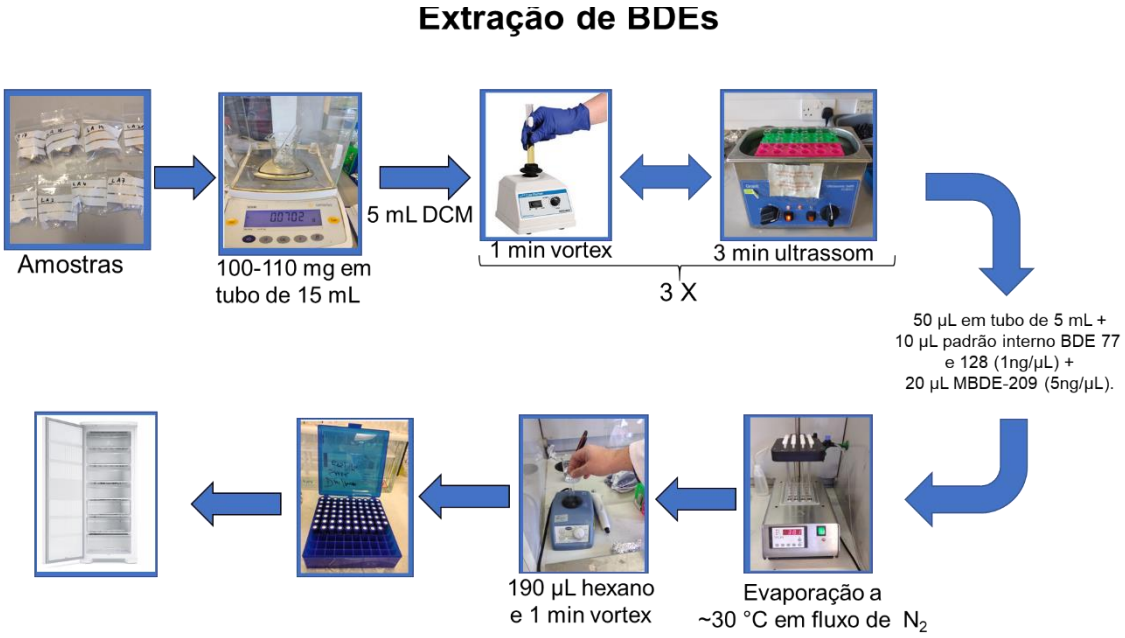
Fonte: Autoria própria.

4.2. Produtos químicos e padrões

Todos os padrões foram adquiridos de Wellington Laboratories (Guelph, Canadá). Padrões nativos individuais de PBDEs foram BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 a 50 µg mL^{-1} preservados em tolueno e BDE-209 a 50 µg mL^{-1} preservado em nonano. Os padrões internos foram 3,30,4,40-tetrabromodifenil éter (BDE-77), 1,2,3-Tribromo-4-(2,3,4-tribromofenoxi)-benzeno (BDE-128) a 50 µg mL^{-1} preservados em nonano, e decabromo [$^{13}C_{12}$]éter difenil (MBDE-209) a 25 µg mL^{-1} preservado em tolueno e um padrão de recuperação (2,2',4,4',6-Pentabromo[$^{13}C_{12}$]éter difenil (MBDE-100) a 50 µg mL^{-1} preservado em nonano (ABDALLAH et al., 2017). Os compostos anteriores, tanto os de estudo quanto os padrões internos e de recuperação, foram diluídos em tolueno para preparar os diferentes pontos da curva de calibração.

4.3. Extração e limpeza de amostras

Figura 5 - Procedimento para extração dos PBDEs das amostras



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros completos de extração e limpeza foram propostos anteriormente (ABDALLAH et al., 2017; DRAGE et al., 2022). Resumidamente (Figura 5), com tesouras de cortar metal previamente lavadas com hexano para limpar impurezas de cada amostra cortada, foram preparadas alíquotas de amostras (100-110 mg), tendo em consideração que os fragmentos sejam os menores possíveis (<1 cm^2) para aumentar a área de contato e por sua vez facilitar o processo de diluição, as quais foram pesadas com precisão em um tubo de vidro de 15 mL, adicionados 5 mL de diclorometano (DCM) e extraídos usando uma combinação de agitação por vórtex (1 min) e ultrassom (3 min) três vezes cada. Uma vez diluída, uma alíquota de 50 µL é colocada em um tubo de 5 mL e enriquecida com 10 µL dos padrões internos BDE-77, -128 a 1 ng μL^{-1} e 20 µL do MBDE-209 a 5 ng μL^{-1} (DRAGE et al., 2022). Em seguida, as amostras foram evaporadas, sob uma corrente de nitrogênio e à temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C. As amostras foram então reconstituídas com 200 µL de tolueno e novamente agitadas em vórtex para recuperar qualquer material que possa ter aderido às paredes do tubo. O conteúdo foi transferido a insertos

de 300 µL dentro de frascos ambar e 10 µL do padrão de recuperação MBDE-100 a 1 ng μL^{-1} foi adicionado. Os frascos foram mantidos no freezer até as análises por GC-MS.

4.4. Análise instrumental

A análise de Cromatografia Gasosa acoplada com um Espectrômetro de Massa (GC-MS) foi realizada em um GC Agilent 7890A equipado com um espectrômetro de massa quadrupolo 5975C (MSD inerte com detector HED-EM de eixo triplo). A coluna utilizada foi uma DB-5MS com 15 m (comprimento) × 0,25 mm (I.D.) × 0,25 µm (filme) (J&W Scientific, EUA). O programa do forno foi ajustado em 80 ºC por 2 min, a 170 ºC por 5,5 min a 20 ºC min^{-1} e a 320 ºC por 10 min a 25 ºC min^{-1}, totalizando uma corrida de 28 minutos. Gás Hélio de pureza 99.999% foi empregado como gás de arraste com fluxo constante de 1,8 mL min^{-1}. Os padrões foram injetados (1 µL) no sistema CG em modo *splitless*, com um tempo *splitless* de 1,5 min. O injetor, o quadrupolo e a linha de transferência foram ajustados em 320, 300 e 300 °C, respectivamente. O modo de ionização eletrônica (EI) foi ajustado em 70 eV. A aquisição foi realizada usando o Monitoramento de íons selecionados (Selected Ion Monitoring (SIM)) programado no tempo, monitorando os dois fragmentos de íons mais intensos ou seletivos de cada composto.

4.4.1. Seleção de íons

Para cada composto foi preparado uma solução padrão de 5 ng uL^{-1}, com a finalidade de determinar o tempo de retenção e a fragmentação da molécula (espectro de massas) e os íons mais abundantes.

Para a seleção do íon de interesse, a abundância foi considerada e comparada com a análise de padrões individuais, com a biblioteca do equipamento e estudos anteriores disponíveis na literatura. É importante

mencionar que a abundância não foi tomada como parâmetro principal em todos os casos, mas sim as referências de outras investigações.

Foi levado em consideração que pode haver íons com maior abundância do que os propostos, porém, estes eram de tamanho massa/carga (*m/z)* menor que 200 unidades, portanto, foram descartados. O anterior devido que podem ser originados por contaminação, geração de subprodutos durante a análise ou na presença tanto de oxigênio, água ou nitrogênio, bem como devido a liberação de constituintes da coluna (HARVEY, 2005). Desta forma, o tempo de retenção (RT), número CAS (Chemical Abstracts Service) e os íons que foram analisados são encontrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Tempo de retenção (RT), número CAS e íons que foram analisados.

Compostos	**RT**	**CAS**	**Íons selecionados (m/z)**	
BDE-28	14,369	41318-75-6	407,8	405,7
BDE-47	15,593	5436-43-1	485,7	325,8
BDE-77	16,031	93703-48-1	485,7	483,7
BDE-100	16,314	189084-64-8	403,8	405,7
MBDE-100	16,33	678997-41-6	415,8	417,8
BDE-99	16,553	60348-60-9	563,6	403,8
BDE-154	17,074	207122-15-4	483,7	485,7
BDE-153	17,357	68631-49-2	483,7	485,7
BDE-128	18,045	182677-28-7	483,7	485,7
BDE-183	18,062	207122-16-5	561,7	563,6
BDE-209	24,214	1163-19-5	799,6	801,6
MBDE-209	24,235	562099-68-7	811,6	809,6

Fonte: Esta pesquisa.

4.5. Controle de qualidade dos resultados

Todas as amostras foram processadas por meio de procedimentos previamente validados (ABDALLAH et al., 2017; DRAGE et al., 2018). Uma curva de calibração foi preparada com cinco níveis de concentração, de 20 a 1.000 pg μL^{-1} para o BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154 e -183. Para o BDE-209 foi de 750 a 2.500 pg μL^{-1}. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram estimados com base em uma relação sinal-ruído (S/N) de 3:1 e 10:1, respectivamente. LOQs para compostos alvo variaram de 0,006 a 0,338 mg/kg para PBDEs. Um branco de reagente consistindo em uma análise onde a amostra é omitida foi analisado a cada 10 amostras. Nenhum dos compostos alvo foi encontrado acima dos limites de detecção nos brancos. Portanto, os resultados não foram corrigidos para resíduos em branco.

4.5.1. Precisão e exatidão

A precisão e exatidão do método foram avaliadas por análise repetida de materiais de referência certificados (CRM) ERM-EC591 (polipropileno), que foram previamente medidos por outros laboratórios. As concentrações médias e os valores de desvio padrão obtidos para um conjunto inicial de seis réplicas de ERM-EC591 com valores certificados para congêneres de PBDE selecionados são fornecidos na Tabela 4 e para as recuperações de padrões internos na Tabela 5. Todos os valores se aproximaram dos níveis certificados ou indicativos, com desvio padrão relativo <20%. Detalhes completos sobre a precisão e exatidão do método podem ser encontrados em ABDALLAH et al. (2017).

Tabela 4. Concentrações médias (mg Kg^{-1}) ± desvio padrão (STD) de PBDEs em ERM - EC591 (n=6) em comparação com valores certificados.

Composto	Concentração ± STD	Certificado ± STD
BDE-28	2.05 ± 0.2	2.50 ± 0.4
BDE-47	212.08 ± 19.0	245.00 ± 23.0
BDE-99	268.98 ± 33.0	320.00 ± 40.0

BDE-100	49.83 ± 7.4	66.00 ± 7.0
BDE-153	27.76 ± 4.2	44.00 ± 6.0
BDE-154	18.11 ± 3.7	26.00 ± 4.0
BDE-183	70.71 ± 9.6	87.00 ± 8.0
BDE-209	665.49 ± 76.0	780.00 ± 90.0

Tabela 5. Recuperações de padrões internos.

IS	**Recuperação % (média ± desvio padrão)**
BDE-77	74.71 ± 13.96
BDE-128	81.42 ± 14.55
$^{13}C_{12}$-BDE-209	70.85 ± 13.19

4.6. Análise dos resultados

A análise estatística exploratória foi realizada com Microsoft Excel 2021 e IBM SPSS Statistics para Windows Versão 26.

4.7. Descarte e tratamento de resíduos

O tratamento, segregação e destinação dos resíduos serão feitos de acordo com as Normas da Universidade Estadual Júlio de Mesquita que são estabelecidas na Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº 12.305 de 2010, a qual, dentre outras funções, fornece diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólido (BRASIL, 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Limites de baixa concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes (LPCL)

Segundo o projeto “Revisão e atualização do Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil’’, em seus documentos relacionados às normativas com respeito aos PBDEs, destaca que o Brasil carece de legislações que controlem as concentrações adequadas que um resíduo pode ter para conseguir entrar novamente no ciclo de reaproveitamento (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2020). Por outra parte, a União Europeia (EU) propõe um Limite de baixa concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes (LPCL - Low POP Concentration Limit) para a somatória de todos os PBDEs representativos das fórmulas Penta, Octa e Deca-BDE, máximo de 1.000 mg kg^{-1}, como referência para permitir que resíduos poliméricos possam ser reciclados (EUROPEAN COMMISSION, 2016). No entanto, o Brasil ainda não possui esse tipo de regulamentação e os projetos de lei que foram postulados não tiveram aceitação pelo Senado. Considerando a falta de regulamentação brasileira e para permitir uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com outros disponíveis na literatura, para esta pesquisa será utilizado o LPCL definido pela Comunidade Europeia.

5.2. Concentrações de PBDEs em resíduos plásticos do Brasil

A Tabela 6 mostra os parâmetros estatísticos das concentrações das formulações comerciais do Penta e Octa-BDEs (PBDE= BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154 e -183) assim como o Deca-BDE (BDE-209) nos diferentes resíduos poliméricos analisados dos equipamentos eletroeletrônicos. As concentrações médias encontradas foram BDE-28: 0,073 mg kg^{-1}; BDE-47: 9,030 mg kg^{-1}; BDE-99: 4,298 mg kg^{-1}; BDE-100: 3,236 mg kg^{-1}; BDE-153: 7,549 mg kg^{-1}; BDE-154: 3,627 mg kg^{-1}; BDE-183: 24,762 mg kg^{-1} e BDE-209: 1.081,523 mg kg^{-1}.

Tabela 6 - Concentrações médias, máximas, mínimas e medianas (mg Kg^{-1}) de PBDEs em resíduos poliméricos de aparelhos eletroeletrônicos estudados.

Equipamento (n)	Parâmetro estatístico	Concentração (mg Kg^{-1})							
		BDE -28	BDE -47	BDE -99	BDE -100	BDE -153	BDE -154	BDE -183	BDE -209
Computador (36)	Média	0,076	4,727	1,288	2,679	23,864	8,239	40,005	2.160,183
	Máximo	0,377	108,471	14,599	35,132	380,009	92,692	757,512	41.326,216
	Mínimo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mediana	0,046	<LOQ	0,257	0,409	0,139	0,242	2,625	2,896
Forno elétrico e fogão (5)	Média	0,040	0,027	0,110	0,076	0,025	0,037	0,415	3,756
	Máximo	0,064	0,087	0,259	0,108	0,070	0,061	0,703	5,227
	Mínimo	<LOQ	<LOQ	0,030	0,044	<LOQ	0,017	0,215	2,768
	Mediana	0,046	0,024	0,113	0,086	0,013	0,024	0,352	3,574
Ar condicionado (4)	Média	0,029	<LOQ	0,080	0,079	0,021	0,055	0,875	1,536
	Máximo	0,056	<LOQ	0,127	0,102	0,052	0,065	1,331	3,192
	Mínimo	0,009	<LOQ	0,045	0,062	0,007	0,045	0,501	0,730
	Mediana	0,025	<LOQ	0,075	0,075	0,013	0,056	0,835	1,110
Espremedor laranjas (3)	Média	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Máximo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mínimo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mediana	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Micro-ondas (7)	Média	0,075	0,106	0,744	0,942	0,187	0,400	0,681	3,448
	Máximo	0,115	0,741	1,608	2,022	0,502	1,079	1,089	10,229
	Mínimo	0,020	<LOQ	0,017	0,037	0,025	0,021	0,372	<LOQ
	Mediana	0,098	<LOQ	0,914	1,327	0,220	0,223	0,646	2,676
Raquete elétrica (3)	Média	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Máximo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mínimo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mediana	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Cafeteira (3)	Média	0,068	<LOQ	0,558	0,721	0,152	0,638	0,690	4,206
	Máximo	0,116	<LOQ	0,946	1,073	0,219	1,184	0,892	10,551
	Mínimo	0,029	<LOQ	0,092	0,055	0,029	0,029	0,483	0,786
	Mediana	0,059	<LOQ	0,634	1,035	0,207	0,703	0,694	1,282
Ventilador (3)	Média	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Máximo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mínimo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mediana	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Média	0,040	7,696	5,002	1,453	0,465	0,499	1,141	11,426

Liquidificador (motor, copo) (8)	Máximo	0,195	59,955	37,089	9,310	2,630	2,478	2,301	54,130
	Mínimo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mediana	0,021	0,007	0,131	0,072	0,156	0,071	1,372	1,637
	Média	0,156	0,343	5,695	1,087	0,432	0,930	1,021	3,810
Ferro de passar roupa (3)	Máximo	0,178	0,687	6,932	1,221	0,555	1,167	1,022	4,804
	Mínimo	0,133	<LOQ	4,458	0,953	0,309	0,693	1,020	2,815
	Mediana	0,156	0,343	5,695	1,087	0,432	0,930	1,021	3,810
	Média	0,108	0,398	4,754	1,070	0,526	0,885	3,369	1,873
Secador cabelo (4)	Máximo	0,150	1,077	9,078	2,000	0,889	1,393	9,003	3,154
	Mínimo	0,078	<LOQ	1,044	0,303	0,260	0,566	1,242	0,789
	Mediana	0,102	0,258	4,447	0,988	0,477	0,790	1,615	1,774
	Média	0,083	<LOQ	4,299	1,177	0,574	0,860	1,580	1,552
Reprodutor DVD (3)	Máximo	0,119	<LOQ	8,387	1,499	1,387	1,054	2,400	3,125
	Mínimo	0,013	<LOQ	2,199	0,928	0,133	0,689	0,987	0,592
	Mediana	0,119	<LOQ	2,311	1,103	0,203	0,835	1,353	0,940
	Média	0,101	<LOQ	2,123	1,205	0,377	1,348	1,500	2,353
Torradeira (5)	Máximo	0,181	<LOQ	3,219	1,748	0,841	1,677	1,782	3,900
	Mínimo	0,014	<LOQ	0,634	0,867	0,156	0,891	1,223	1,210
	Mediana	0,117	<LOQ	2,148	1,072	0,255	1,363	1,481	2,247
	Média	0,207	26,015	13,530	18,424	39,418	20,710	78,838	5.475,93
Aparelho som (6)	Máximo	0,541	151,435	64,243	52,119	135,651	77,871	413,458	20.626,59
	Mínimo	0,011	<LOQ	0,480	0,676	0,448	0,519	0,967	0,979
	Mediana	0,083	0,393	2,743	11,681	26,462	5,205	13,934	149,526
	Média	0,063	<LOQ	0,645	0,904	0,386	0,794	2,691	2,462
Fax (5)	Máximo	0,096	<LOQ	1,588	1,845	0,643	1,647	4,660	3,999
	Mínimo	0,045	<LOQ	0,271	0,542	0,174	0,353	1,079	0,965
	Mediana	0,055	<LOQ	0,327	0,732	0,351	0,657	2,200	2,630
	Média	0,019	0,070	0,290	2,388	0,153	0,522	1,180	1,412
Celular (9)	Máximo	0,064	0,437	0,801	18,030	0,719	3,847	7,619	4,253
	Mínimo	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Mediana	<LOQ	<LOQ	0,010	0,527	<LOQ	<LOQ	0,534	1,024
	Média	0,087	0,709	2,415	1,467	0,977	1,345	2,062	2,283
Notebook (11)	Máximo	0,190	7,802	15,768	7,437	2,637	2,426	4,061	4,731
	Mínimo	0,038	<LOQ	0,151	0,103	0,325	0,599	0,689	1,123
	Mediana	0,086	<LOQ	0,715	0,380	0,820	1,206	2,069	1,796
	Média	0,149	31,643	18,855	21,800	72,312	28,95	317,93	8.273,68
TV CRT (38)	Máximo	0,950	187,592	258,311	129,104	1.908,66	362,64	6.534,22	177.898,85
	Mínimo	0,019	0,505	0,110	0,306	0,525	1,394	<LOQ	<LOQ
	Mediana	0,055	3,407	4,046	3,311	4,105	2,980	31,307	44,467

TV LCD (3)	Média	0,081	99,832	21,279	6,013	3,556	2,691	16,492	4.599,00
	Máximo	0,120	148,347	60,699	16,037	5,136	3,986	33,574	8.335,27
	Mínimo	0,010	18,237	1,071	0,402	1,838	1,123	2,713	172,30
	Mediana	0,114	132,914	2,069	1,599	3,694	2,962	13,189	5.289,44

<*LOQ: menos do que o limite de quantificação.*

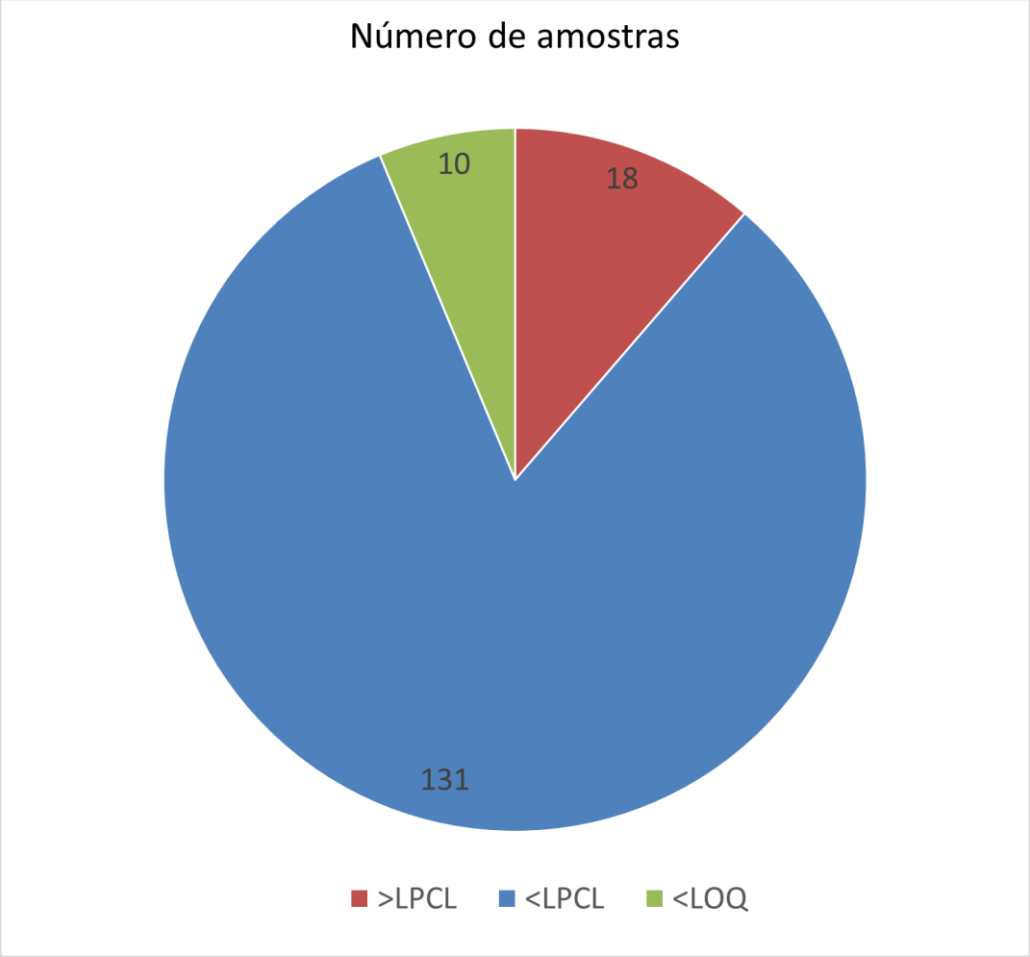
Fonte: Esta pesquisa.

Foi detectado PBDEs em 149 amostras (94%), sendo o BDE-47 o menos encontrado, 20% do total. O LPCL foi ultrapassado por 18 amostras (Figura 6), as quais pertencem a partes de aparelhos de som (2), partes de computador (3), Televisores (11), Televisores LCD (2). O conteúdo máximo de ΣPBDEs foi encontrado em uma amostra tomada de um TV CRT, com valor de 180,55 g Kg^{-1}, dominando o BDE-209 (98,53% m/m), seguido pelo BDE-153 (1,06% m/m).

O BDE-209 é o principal composto que aumenta as concentrações nas 17 das 18 amostras anteriores, que corresponde como os resultados de outros autores (GALLEN et al., 2014; KUKHARCHYK; PŘIBYLOVÁ; CHERNYUK, 2020; LI et al., 2016, 2020). Os valores do BDE-209 destas oscilam entre o 85,27% até 99,46% em massa de PBDEs, onde possivelmente aos polímeros foi adicionado alguma das fórmulas comerciais do Deca-BDE, como por exemplo Saytex 102E e Bromkal 82-0DE que tem concentrações de BDE-209 aproximadamente do 96% m/m (DRAGE et al., 2018; LA GUARDIA; HALE; HARVEY, 2006). Nas mesmas, menores concentrações foram encontradas dos BDE-47: 0,98%; BDE-99: 0,22%; BDE-100: 0,41%, BDE-153: 0,43%; BDE-154: 0,16% e BDE-183: 5,83%. Esses valores mais baixos podem ser devido a que o Deca-BDE sofre debrominação (LA GUARDIA; HALE; HARVEY, 2006). Esta debrominação também ocorre por processos biológicos (bactérias) ou pela fotólise, gerando congêneres em menores proporções (CHRISTIANSSON et al., 2009). Outra opção é as impurezas que podem ter as formas comerciais (5 - 10%), porque são misturas e sua pureza não está garantida. Assim mesmo, poderia ser pela debrominação do BDE-209 pelas altas temperaturas que experimenta no processo de incorporação no polímero fundido, ou também, pela debrominação dadas pelas altas temperaturas durante sua vida útil (DRAGE et al., 2018).

Na última amostra que ultrapassou o LPCL, que pertence a parte de computador (caixa de som), o BDE-183 representou 73,57%. Existe a possibilidade que o polímero desta amostra tenha sido aditivado com algum dos produtos de Octa-BDE: DE-79 ou Bromkal 79-8DE, sendo o maior componente de sua formulação o BDE-183, com porcentagens maiores ao 40% (SJÖDIN, 2000).

Figura 6 - Número de amostras que ultrapassaram os valores de LPCL e menores ao limite de quantificação.



Fonte: Esta pesquisa.

Um número de 10 amostras não foi encontrado PBDEs ou não superaram o limite de quantificação. As amostras restantes não ultrapassaram o LPCL, sendo o 82% (131 amostras). Estas têm porcentagens de PBDEs baixas, desta forma existe a probabilidade de ser produtos provenientes de polímeros

reciclados, assim como o postula KUKHARCHYK; PŘIBYLOVÁ; CHERNYUK (2020). Outra forma de corroborar a informação anterior é que segundo o Instituto Socioambiental do Plástico no Brasil a taxa de reciclagem mecânico pós consumo está na faixa do 21,7%, 3% a menos do índice médio da Europa com um valor de 24,7% (MENDES CAMPOLINA et al., 2017). Outro estudo apontou que PBDEs migram para os materiais reciclados, observado em plásticos reciclados coletados no mercado brasileiro em 2019. A pesquisa observou entre 22 e 45 μg g^{-1} de Octa-BDE comercial (Hexa-BDE mais Hepta-BDE) e entre 139 e 339 μg g^{-1} de Deca-BDE em calculadora de bolso, tiara de cabelo, navalha e carro de brinquedo feitos de material reciclado (OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020).

Pode-se também observar pela Tabela 7 e Figura 7 que a seguinte ordem decrescente de concentração de PBDEs por equipamento de resíduos de materiais foi: TV CRT > Aparelho de som > TV LCD > Computador. Apenas para exemplificar, observa-se que os resíduos de Televisores tiveram concentrações acima dos demais resíduos, sendo cerca de 2 vezes maior que os resíduos de aparelhos de som e TV LCD (8.765,33 versus 5.673,08 e 4.748,95, em mg Kg^{-1}), e cerca de 4 vezes em relação aos resíduos de computadores (8.865,33 versus 2.241,06, em mg Kg^{-1}). Desta forma, com base nos resultados obtidos para as amostras e legislação da Comunidade Europeia vigente, os demais equipamentos de REEE amostrados poderiam ser reaproveitados e reintegrados na linha de produção. Portanto, todos os resíduos que contém PBDEs acima do LPCL precisariam de tratamentos para eliminar esses compostos antes da reciclagem ou destinação adequada (DRAGE et al., 2022, 2018).

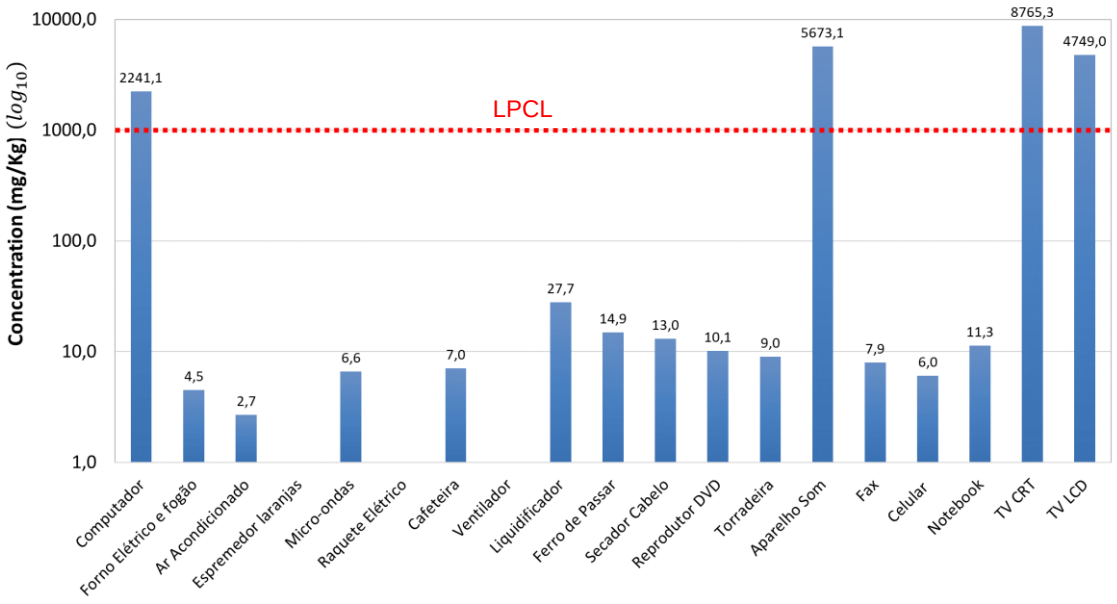
Tabela 7 – Somatória das medias dos resultados para os PBDEs em cada equipamento de resíduos analisados.

Equipamento	**Número de amostras**	**Total ΣPBDEs (mg Kg^{-1})**
Computador	36	2.241,06
Forno elétrico e Fogão	5	4,487
Ar condicionado	4	2,675

Espremedor laranjas	3	0,000
Micro-ondas	7	6,582
Raquete elétrico	3	0,000
Cafeteira	3	7,033
Ventilador	3	0,004
Liquidificador	8	27,723
Ferro de passar	3	13,474
Secador cabelo	4	12,981
Reprodutor DVD	3	10,126
Torradeira	5	9,007
Aparelho som	6	5.673,08
Fax	5	7,944
Celular	9	6,034
Notebook	11	11,345
TV CRT	38	8.765,33
TV LCD	3	4.748,95
Total	159	21.547,84

Fonte: Esta pesquisa.

Figura 7 - Concentração de PBDEs por equipamento de REEE.



Fonte: Esta pesquisa.

O conteúdo de ΣPBDEs nas amostras são maiores em Televisores (>8.000 mg Kg^{-1}) (Figura 7) apesar que o número de amostras de computadores é um pouco similar (38 e 36, respectivamente). Pode ser observado como os primeiros ultrapassam aos segundos. Valores similares também foram reportados por outros pesquisados em REEE provenientes de TV CRT, encontrando concentrações desde os 1,3 – 3,0 g Kg^{-1} de PBDEs (SINDIKU et al., 2015), até 138 g Kg^{-1} de PBDEs (NORWEGIAN ENVIRONMENT AGENCY, 2015). É relevante mencionar que o lugar de amostragem foi a parte traseira do aparelho, porque entre estes, painel frontal, superior ou traseiro do gabinete, também tem diferenças nas concentrações, por exemplo, PARK et al. (2014) revelaram diferenças na concentração de PBDEs nas carcaças das TVs CRT: na carcaça frontal, era menor do que na carcaça traseira.

A comparação entre TV CRT e TV LCD não revelam diferenças significativas entre estes, devido à pequena lista do número de amostras analisadas para os segundos; porém, em só três amostras de TV LCD demonstrou valores consideráveis que vai desde os 436,91 mg Kg^{-1} até 8,49 g Kg^{-1} de PBDEs, em contraste com as TV de tubos de raios catódicos (CRT) que

tem valores desde 4.16 até 180,55 g Kg^{-1}. As variações podem ser pelas diferenças entre os anos de produção e os fabricantes, assim como os tipos de polímeros utilizados em sua fabricação (KUKHARCHYK; PŘIBYLOVÁ; CHERNYUK, 2020).

A Tabela 8 apresenta as concentrações e porcentagens dos BDEs estudados encontrados para as amostras analisadas.

Tabela 8 - Concentrações totais de PBDEs nas amostras de resíduos poliméricos analisados.

PBDEs	Concentração Total (mg Kg^{-1})	Porcentagem (%)
BDE-28	1,382	0,01%
BDE-47	171,567	0,80%
BDE-99	81,667	0,38%
BDE-100	61,484	0,29%
BDE-153	143,426	0,67%
BDE-154	68,911	0,32%
BDE-183	470,472	2,18%
BDE-209	20.548,929	95,36%
Total	21.547,839	100,00%

Fonte: Esta pesquisa

As maiores concentrações de cada PBDE são dadas pelo BDE-209 (Tabela 8), representando 95,36% da massa total dos PBDEs encontradoas. Esses dados mostram similaridades com os resultados obtidos por DRAGE et al. (2018), onde o BDE-209 também foi o composto com maiores concentrações e contribuições para o aumento de retardantes de chama em resíduos poliméricos da Irlanda. Tal comportamento pode estar associado ao fato da adição do BDE-209, Bromkal 82-0DE, em matrizes poliméricas para produção de materiais até o ano de 2004, o que representou o 83,3% da demanda mundial de PBDEs (LA GUARDIA; HALE; HARVEY, 2006). A partir de 2004, na Europa foi interrompida

a produção e utilização do BDE-209 devido ao risco e toxicidade à saúde humana e ambiental (HARRAD et al., 2019b).

Entre os PBDEs mais comuns foram o BDE-100, sendo encontrado em o 91% das amostras, seguido pelo BDE-183 como um 89%, BDE-99 como um 88%, o BDE-209 com o 87%, BDE-28 e BDE-154 com um 86% e o menos abundante, o BDE-47, encontrado só no 20%. O BDE-183, o qual representa 2,18% da massa total de PBDEs, está presente em concentrações maiores em 24 amostras. Em quantidades menores aparece o BDE-153 (0,67%, m/m) e o BDE-154 (0,32%, m/m) (Tabela 8), que estão presentes entre 132 e 136 amostras, respectivamente, indicando que para esses aparelhos eletrônicos foi adicionado provavelmente as formulações comerciais do Octa-BDE (DRAGE et al., 2018) ou por debrominação de outros compostos. O BDE-47 apresentou maiores concentrações apenas em 32 amostras, mas, no entanto, os valores encontrados representam 0,80% da massa total de PBDEs, demostrando que esses resíduos possivelmente foram tratados com a formulação comercial do Penta-BDE, a qual possui uma maior concentração dos congêneres BDE-47, BDE-99 e BDE-100, além de outros (BDEs-85, -153, -154, -183, -17, -28) (ANNUNCIAJAO et al., 2018). Porém, ressalta-se que o Brasil possui, pela convenção, a possibilidade de que alguns produtos contendo essa mistura comercial ainda podem ser utilizados e alguns reciclados até 2030 (OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020).

5.3. Estimativa de massa de PBDEs em resíduos poliméricos de equipamentos eletroeletrônicos no Brasil

A Tabela 9 faz um resumo nas porcentagens de polímeros nos REEE. Porém, os valores do forno elétrico e fogão, espremedor de laranjas e raquete elétrica, foram tomados de aproximações de valores médios de polímeros em REEE de 20% - 35% m/m (STENVALL et al., 2013; TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010).

Tabela 9 - Porcentagens de polímeros em resíduos de aparatos eletroeletrônicos.

Equipamento	Composição (%)	Referencia
Computador	2,8 – 8,9	(CASAS et al., 2015; OGUCHI et al., 2011)
Forno elétrico e fogão	27,5	(STENVALL et al., 2013; TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010)
Ar condicionado	17,7	(OGUCHI et al., 2011)
Espremedor laranjas	27,5	(STENVALL et al., 2013; TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010)
Micro-ondas	6,5	(OGUCHI; SAKANAKURA; TERAZONO, 2013)
Raquete elétrico	27,5	(STENVALL et al., 2013; TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010)
Cafeteira	64,2	(CHANCEREL; ROTTER, 2009)
Ventilador	23,0	(PARAJULY; WENZEL, 2017a)
Liquidificador (motor, copo)	20,4	(CHANCEREL; ROTTER, 2009)
Ferro de Passar	37,1	(CHANCEREL; ROTTER, 2009)
Secador Cabelo	35,0	(CHANCEREL; ROTTER, 2009)

Reprodutor DVD	15,3	(OGUCHI et al., 2011)
Torradeira	28,0	(CHANCEREL; ROTTER, 2009)
Aparelho Som	18,9	(OGUCHI et al., 2011)
Fax	49,1	(OGUCHI; SAKANAKURA; TERAZONO, 2013)
Celular	40 - 50	(SINGH et al., 2018)
Notebook	25,8	(OGUCHI et al., 2011)
TV CRT	17,9 – 28,0	(CASAS et al., 2015; OGUCHI et al., 2011)
TV LCD	30,1	(CASAS et al., 2015; SALHOFER; SPITZBART; MAURER, 2011)

Vale destacar que os estudos atuais da estimativa de REEE é de forma geral e se concentram principalmente no nível nacional, baseando-se em dados secundários da literatura, sendo as pesquisas por tipo de aparelho escassas (ABBONDANZA; SOUZA, 2019). Pelo exposto, para esta investigação foi considerado em conta a média dos valores da Tabela 9, sendo 27,76% o valor para fazer as estimativas das concentrações de polímeros em REEE. O anterior valor está entre a faixa postulado por BELYAMANI et al. (2021), com estimativas de 10% a 33% (A.N.Z., 2018; PARAJULY; WENZEL, 2017b; VAZQUEZ; BARBOSA, 2016; WANG; XU, 2014). Dessa forma, levando-se em conta o percentual de polímeros, um total de 594.064 t/ano de resíduos poliméricos são provenientes de REEE no Brasil, os quais têm potencial para conter retardantes de chama bromados e/ou causar problemáticas ambientais consideráveis.

Considerando os resultados obtidos nesta pesquisa, é possível obter uma estimativa da quantidade de PBDEs presentes em resíduos poliméricos de aparelhos elétricos e eletrônicos no Brasil (Tabela 10).

Tabela 10 - Massa por ano estimada (t/ano) de ΣPBDE* e BDE-209 associados com os equipamentos eletroeletrônicos de resíduos Brasileiros.

Equipamento	ΣPBDEs (t/ano)	ΣBDE-209 (t/ano)	ΣPBDEs+BDE-209 (t/ano)
Computador	48,05	1.283,29	1.331,33
Forno elétrico e fogão	0,43	2,23	2,67
Ar condicionado	0,68	0,91	1,59
Espremedor laranjas	0,00	0,00	0,00
Micro-ondas	1,86	2,05	3,91
Raquete elétrico	0,00	0,00	0,00
Cafeteira	1,68	2,50	4,18
Ventilador	0,00	0,00	0,00
Liquidificador	9,68	6,79	16,47
Ferro de Passar	5,74	8,00	13,75
Secador Cabelo	6,60	1,11	7,71
Reprodutor DVD	5,09	0,92	6,02
Torradeira	3,95	5,35	9,30
Aparelho Som	117,11	3.253,06	3.370,17
Fax	3,26	1,46	4,72
Celular	2,75	0,84	3,58
Notebook	5,38	1,36	6,74
TV CRT	292,07	4.915,10	5.207,17
TV LCD	89,08	2.732,11	2.821,18
Total	593,417	12.217,073	12.810,49

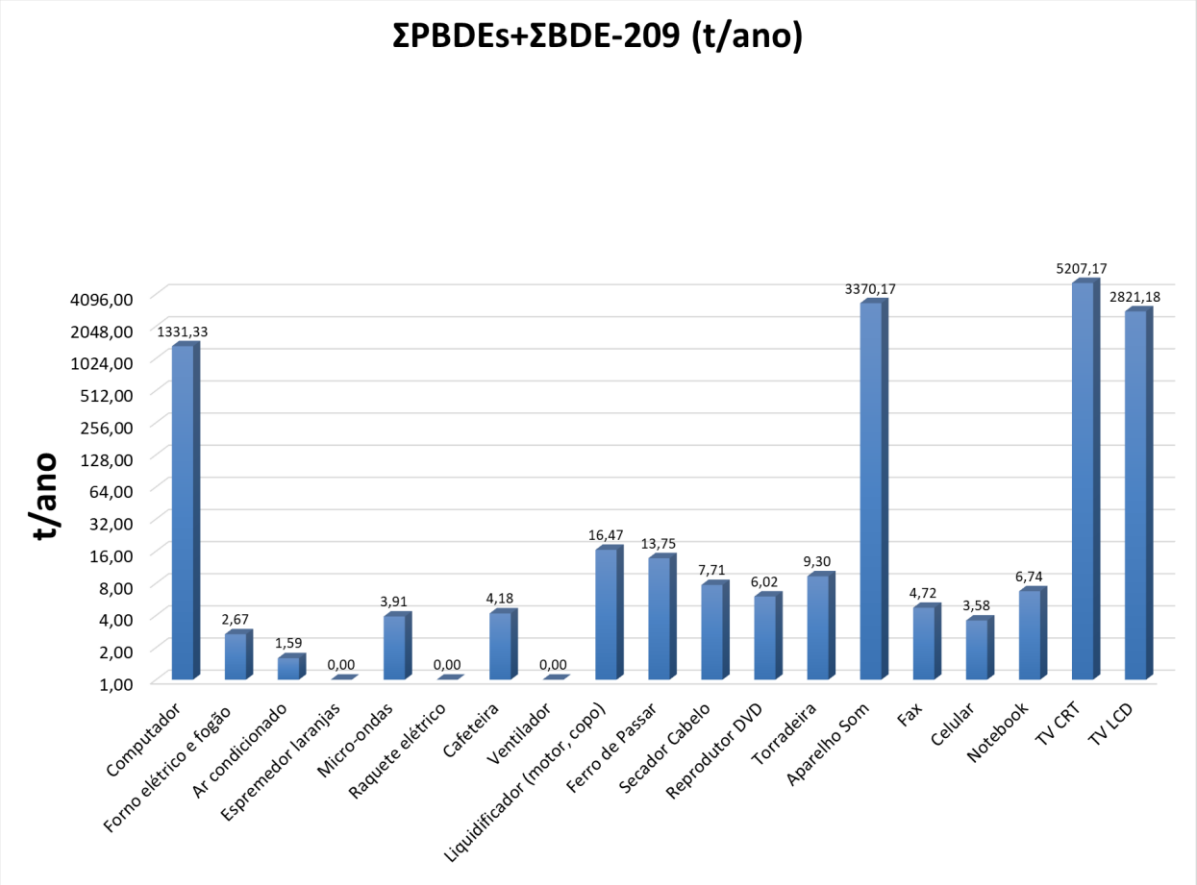
**ΣPBDEs - somatório dos BDEs-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183.*

Fonte: Esta pesquisa.

Conforme mostra a Tabela 10, considerando dados da quantidade de resíduos produzidos no Brasil no ano de 2020 e as quantidades de PBDEs

quantificadas nas amostras estudadas, estima-se preliminarmente que sejam destinados cerca de 12.810,49 t/ano de retardantes de chama nos resíduos eletroeletrônicos no país. Em massa, esse valor corresponde a cerca de 2,16% do total dos polímeros jogados no lixo pertencentes a REEE. Em comparação com outras pesquisas feitas em outros países, como Irlanda (DRAGE et al., 2022), o valor anterior é maior, possivelmente devido à maior quantidade de resíduos eletroeletrônicos gerados e à falta de dados de geração específicos para cada equipamento, o que impossibilita estimativas mais detalhadas ou precisas. No entanto, aqueles valores representa uma problemática ambiental latente com relação aos impactos negativos que aquelas substâncias podem causar nos diferentes ambientes naturais. Embora, esses dados são reconhecidos com incertezas inerentes a essas estimativas e é enfatizado o seu caráter preliminar; no entanto, eles podem ser dados informativos.

Figura 8 - Massa estimada (t/ano) de PBDEs que precisam de tratamento antes de sua eliminação/reciclado.



Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar diferenças significativas entre as estimativas de PBDEs nos resíduos pesquisados (Figura 8). Segundo a legislação citada com anterioridade, estima-se que 1.331,33 t de PBDEs de computadores; 3.370,17 t de aparelhos de som; 5.207,17 t de televisores e 2.821,18 t de Televisores LCD vão exigir tratamento para a eliminação de POP-BFR. As quantidades de PBDEs em suas formas comerciais seria de 593,42 t de Penta e Octa-BDEs e para Deca-BDE de 12.217,07 t. Em total, com base na informação anterior, estima-se que 12.810,18 t de PBDEs iriam precisar de tratamento para eliminar esses POP-BFR antes de sua disposição final ou reciclagem.

5.4. Reciclagem de REEE contendo PBDEs

A reciclagem é uma parte fundamental para a economia circular, a qual procura ser uma alternativa da economia linear tradicional. A economia circular tem como finalidade manter os recursos em uso durante o maior tempo possível, extraindo o máximo valor dos recursos enquanto estão em uso, transformando a matéria prima em novos produtos, sendo regenerados ao final de cada ciclo de vida útil. Embora seja um objetivo altamente desejável, para lograr sua implementação não é simples. No caso dos REEE, uma consideração importante é a presença de retardante de chama bromados nos componentes plásticos de suas partes (DRAGE et al., 2022).

Apesar que os PBDEs não são mais produzidos no mundo, o principal desafio para seu tratamento é a identificação dos estoques e os objetos existentes contendo estes POPs, além do descarte de matérias que contém estas substâncias ao final de sua vida útil. Quando não existe uma reciclagem controlada de resíduos que contém BFR, permite-se a presença sem intenção de aqueles químicos em artículos que não precisam da adição deles, como materiais que estão em contato com alimentos, brinquedos para crianças e como embalagens de poliestireno (ABDALLAH et al., 2018; GUZZONATO; PUYPE; HARRAD, 2017; KUANG; ABDALLAH; HARRAD, 2018; LESLIE et al., 2016; PUYPE et al., 2015; TURNER, 2018). Isto demonstra que não há controle do fluxo de plásticos contendo POP-PBDEs e outros retardantes de chama que são enviados para reciclagem, e que os plásticos contendo estas substâncias estão sendo misturados com polímeros não retardadores de chama para a produção de artigos de uso final. Isso significa que, em alguns casos, o uso de plástico reciclado pode ser muito mais perigoso que o uso original. Por exemplo, reciclar a embalagem de uma impressora ou um televisor tem a possibilidade de terminar-se transformando em um brinquedo que depois pode ser mastigado por uma criança.

Devido às restrições destes produtos em alguns bens no Brasil, o “Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil”, definiu como plano de ação para o

tratamento do material com PBDEs, seguir o UNEP/POPS/POPRC.6/2 e do anexo da decisão, intitulados: *"Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Pentabromodiphenyl Ether and Commercial Octabromodiphenyl Ether - DRAFT"* e *"Recommendations on the elimination of brominated diphenyl ethers from the waste stream and on risk reduction for perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF)"* (OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020). No entanto, esses relatórios técnicos são recomendações feitas de forma geral, que devem ser adaptadas ao conceito nacional, a fim de se adequarem às diferentes condições sociais, ambientais e políticas. O Artigo 6 da Convenção exige que os resíduos contendo POPs sejam gerenciados de maneira a proteger a saúde humana e o meio ambiente (UNEP, 2010). Portanto, todos os estoques remanescentes devem ser submetidos ao gerenciamento ambientalmente correto. Nesse sentido, também é considerada a recomendação da COP5, que estabelece que, na medida do possível, a reciclagem de materiais que contenham POP-PBDEs deve ser interrompida, sempre que seja possível (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

Pelo anterior, o objetivo principal é eliminar os éteres difenil bromados dos fluxos de reciclagem de uma forma eficiente e rápida. Para atingir isto:

- Uma recomendação é determinar quais REEE contém PBDEs em sua matriz polimérica;
- Depois, separar esses artigos dos demais antes do processo de reciclagem. Caso contrário, inevitavelmente outros polímeros resultaram com maior contaminação para os humanos e o ambiente, e com a dispersão de PBDEs em matrizes a partir das quais a recuperação não é técnica ou economicamente viável, além da perda da credibilidade em longo prazo da reciclagem (OLIVEIRA DE CARVALHO, 2020);
- De fato, a recuperação de plásticos com retardadores de chama bromados tem sido restrita a tratamentos que destroem ou transformam irreversivelmente as substâncias, conforme estabelecido na diretiva 2012/19/CE e o Convenio de Estocolmo (BELYAMANI et al., 2021).

5.5. Possíveis tratamentos para polímeros de REEE que contém PBDEs

Desde a parte química, os PBDEs apresentam estabilidade elevada, dando baixa suscetibilidade às reações de degradação. Para a destruição destes tem que conseguir a energia necessária para a hemólise das ligações entre os átomos de carbono e bromo (280 kJ mol^{-1}). Principalmente isto acontece mediante uma fonte de aquecimento, como na combustão, ou pela irradiação de luz (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Os REEE que contem PBDEs por acima dos LPCL precisam de tratamento para a eliminação destas substancias antes de ser recicladas ou jogar-se adequadamente. Desta forma, uma das principais opções é o tratamento térmico. Um exemplo disto é uma pesquisa realizada em Alemania, na Escritorio Federal de Meio Ambiente, quem examinou a incineração de resíduos como uma forma potencial como meta para cumprir os requisitos de LPCL (POTRYKUS; MILUNOV; WEISSENBACHER, 2015).

O estudo demostrou que tem boa eficiência de eliminação, com valores de até o 99,99% de POP-BFR. Além, a liberação de outros POPs no processo não aumenta, como é o caso dos PBDEs, dibenzo-p-dioxinas/furanos polibromados (PBDDs/Fs), dioxinas/mistura dioxinas/furanos halogenados (PXDD/Fs), dibenzo-p-dioxinas/furanos policlorados (PCDDs/Fs), e bifenilos policlorados (PCBs), assim como substancia que afeitam a camada de ozônio (POTRYKUS; MILUNOV; WEISSENBACHER, 2015). Um ponto favorável para este tratamento é que os polímeros dos REEE cumpririam com as normativas de uma forma muito maior, senão que também seriam usados como combustível “renovável” (DRAGE et al., 2018). Por outra parte, sua desvantagem é que os resíduos de polímeros que contem BFR não podem ultrapassar o 3% m/m de cada incineração, isto para evitar a formação de HBr, que a sua vez gera a corrosão do equipamento (TANGE; DROHMANN, 2005).

Para esta pesquisa, se apenas a amostra com maior concentração de PBDEs fosse incinerada (TV CRT= 180.55 g Kg^{-1}), que tem uma porcentagem em massa de 18,05%, o anterior limite estabelecido pela pesquisa seria

ultrapassado. No entanto, como é misturado com outros tipos de polímeros de diferentes televisores com concentrações menores, haveria uma diluição, ficando em 0,87%, portanto, atenderia ao requisito de poder ser tratado com esse tipo de tecnologia. Do mesmo modo, quando são incinerados os REEE que ultrapassam os LPCL (computador, aparelho de som, TV CRT e TV LCD), só conseguem um valor de 0,54%, podendo ser tratados desta maneira.

Outra questão desfavorável para este tratamento é que o BDE-209 e os PBDEs são considerados como precursores potenciais para transformar-se em substâncias mais tóxicas como como dibenzo-p-dioxinas/furanos polibromados (PBDD/F), que demonstraram ser formados em processos térmicos (WANG; CHANG-CHIEN, 2007), embora foi demonstrado que em sistemas de combustão controlada, como por exemplo a incineração de resíduos para a obtenção total de energia, o risco de acontecer isto é consideravelmente baixo e com PBDEs destruídos com alta eficiência (WEBER; KUCH, 2003).

Aparentemente o tratamento por incineração parece ser a melhor opção de tratamento disponível para os REEE que excedem o LPCL, no entanto, os custos são elevados, custando até 1.000 euros por tonelada (DRAGE et al., 2018).

Um estudo investiga um processo de reciclagem baseado em solvente, que dissolve o poliestireno dos resíduos de isolamento e elimina não apenas componentes de resíduos insolúveis, mas também BFR incorporado na matriz polimérica, com eficiências de remoção >99,7% (SCHLUMMER et al., 2017). No entanto, não é uma opção comercialmente viável, deixando a incineração de recuperação de energia total como a melhor opção de tratamento disponível para todos os resíduos que excedem os valores de LPCL.

A opção de colocar esses resíduos em aterros sanitários deve cumprir com as normas operacionais específicas para evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais negativos. Naturalmente os REEE poluídos com PBDEs não devem ser descartados em bota-foras ou em lixões a céu aberto, devido ao elevado risco de contaminação.

No Brasil existem aterros sanitários privados que cumprem a função de tratar placas de circuitos impressos, monitores CRT e outros componentes, os quais são classificados como resíduos perigosos, sendo depositados e sacados do ciclo produtivo em áreas devidamente licenciadas (ABDI, 2013; ESTRE, 2017).

6. CONCLUSÕES

Na normativa do Brasil existe uma deficiência com relação no análises de polímeros que têm o potencial de conter retardantes de chama, além disso, também não tem uma regulação sobre os limites máximos dos poluentes em equipamentos eletroeletrônicos para que possam ser reincorporados em um modelo de economia circular.

Aproximadamente o 11,3% das amostras ultrapassaram o LPCL para POP-PBDEs proposto pela União Europeia, o qual corresponderia a uma retirada de 12.810,18 t de PBDEs que iria para o mercado. Além disso, devido às quantidades elevadas de resíduos produzidos no Brasil tem o potencial de aumentar com o passar do tempo.

Analisando cada PBDE permitiu determinar que o mais relevante com relação à massa de cada composto por amostra é o BDE-209, o qual está presente em 136 amostras (86%) e fornece os maiores valores nas concentrações que ultrapassaram o LPCL.

Entre as principais opções de tratamento para a eliminação de PBDEs em REEE existem limitações. Por isso, a incineração total de resíduos com processo de recuperação de energia é a mais viável e realista para os resíduos que excedam o LPCL. No entanto, sua limitação é o conteúdo de bromo, o qual para algumas amostras precisa de diluição com outros REEE de “baixa concentração de BFR” para conseguir o valor necessário, evitando a corrosão por parte do HBr no equipamento. Além disso, até o momento não foram encontradas informações relacionadas sobre os diferentes incineradores no Brasil que podem tratar esse tipo de polímero.

O cálculo da quantidade de polímeros de REEE é estimado em 594.064 t/ano, que têm potencial de conter PBDEs e gerar problemas ambientais. No entanto, a falta de informações específicas no Brasil sobre a quantidade de REEE gerados por cada equipamento traz uma desvantagem para valores próximos da realidade.

REFERÊNCIAS

ABBONDANZA, M. N. M.; SOUZA, R. G. Estimating the generation of household e-waste in municipalities using primary data from surveys: A case study of Sao Jose dos Campos, Brazil. **Waste Management**, v. 85, p. 374–384, 15 fev. 2019.

ABDALLAH, M. A. E. et al. A rapid method for the determination of brominated flame retardant concentrations in plastics and textiles entering the waste stream. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 19, p. 3873–3881, 1 out. 2017.

ABDALLAH, M. A. E. et al. Hexabromocyclododecane in polystyrene packaging: A downside of recycling? **Chemosphere**, v. 199, p. 612–616, 1 maio 2018.

ABDI. **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos - Análise de Viabilidade Técnica e Econômica**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.comexresponde.gov.br/portalmdic/arquivos/dwnl_1416934886.pdf> . Acesso em: 10 jan. 2023.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **TOXICOLOGICAL PROFILE FOR POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDEs)** . [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp207.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2023.

ALAEE, M. et al. 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, n. 6, p. 683–689, 1 set. 2003.

ANNUNCIAJAO, D. L. R. et al. POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (PBDE) AS PERSISTENT CONTAMINANTS: ORIGIN, BEHAVIOR IN THE ENVIRONMENT AND ANALYTICAL STRATEGIES. **Quimica Nova**, v. 41, n. 7, p. 782–795, 15 mar. 2018.

A.N.Z., A. Microbial Recovery of Gold Metal From Untreated and Pretreated Electronic Wastes by Wild and Mutated Cyanogenic *Bacillus megaterium*. **American Journal of Microbiological Research, Vol. 6, 2018, Pages 14-21**, v. 6, n. 1, p. 14–21, 3 fev. 2018.

ARCTIC MONITORING AND ASSESSMENT PROGRAMME (AMAP). **POPs and Chemicals of Emerging Arctic Concern: Influence of Climate Change. Summary for Policy-makers | AMAP**. Tromsø: [s.n.]. Disponível em: <https://www.amap.no/documents/doc/pops-and-chemicals-of-emerging-arctic-concern-influence-of-climate-change.-summary-for-policy-makers/3511>. Acesso em: 26 jun. 2022.

AZNAR-ALEMANY, Ò.; ELJARRAT, E. Food contamination on flame retardants. Em: **Comprehensive Analytical Chemistry**. [s.l.] Elsevier B.V., 2020. v. 88p. 141–189.

BALDÉ, C. P. et al. **The global e-waste monitor 2017 : quantities, flows, and resources**. [s.l: s.n.].

BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. **Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 1980 302:1**, v. 302, n. 1, p. 20–31, jan. 1980.

BELYAMANI, I. et al. Toward recycling "unsortable" post-consumer WEEE stream: Characterization and impact of electron beam irradiation on mechanical properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, p. 126300, 20 abr. 2021.

BRASIL. **INSTRUÇÃO NORMATIVA No 01, DE 19 DE JANEIRO DE 2010**. [s.l: s.n.].

BRONSEMA, K. J.; BISCHOFF, R.; VAN DE MERBEL, N. C. Internal standards in the quantitative determination of protein biopharmaceuticals using liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 893–894, p. 1–14, 15 abr. 2012.

CASAS, J. DE J. et al. Priorización multicriterio de un residuo de aparato eléctrico y electrónico. **Ingeniería y Desarrollo**, v. 33, n. 2, p. 172–197, 1 jul. 2015.

CASCAES, M. J. et al. Persistent organic pollutants in liver of Brazilian sharpnose shark (Rhizoprionodon lalandii) from southeastern coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 86, n. 1–2, p. 591–593, 15 set. 2014.

CHANCEREL, P.; ROTTER, S. Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. **Waste Management**, v. 29, n. 8, p. 2336–2352, 1 ago. 2009.

CHRISTIANSSON, A. et al. Identification and quantification of products formed via photolysis of decabromodiphenyl ether. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 16, n. 3, p. 312–321, 10 maio 2009.

CIPRO, C. V. Z. et al. Polybrominated diphenyl ethers in fat samples from White-chinned Petrels (Procellaria aequinoctialis) and Spectacled Petrels (P. conspicillata) off southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 77, n. 1–2, p. 396–399, 15 dez. 2013.

COGGAN, T. L. et al. An investigation into per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in nineteen Australian wastewater treatment plants (WWTPs). **Heliyon**, v. 5, n. 8, p. e02316, 1 ago. 2019.

CONGRESSO NACIONAL. DECRETO LEGISLATIVO Nº 204, DE 2004. . 2004.

CRISTALE, J. et al. Occurrence of flame retardants in landfills: A case study in Brazil. **Environmental Research**, v. 168, p. 420–427, 1 jan. 2019.

DA SILVA, S. F. G. et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) and polychlorinated biphenyls (PCBS) in mussels and two fish species from the estuary of the Guanabara Bay, Southeastern Brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 91, n. 3, p. 261–266, 1 set. 2013.

DARNERUD, P. O. et al. Polybrominated diphenyl ethers: Occurence, dietary exposure, and toxicology. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. SUPPL. 1, p. 49–68, 2001.

DE BOER, J. et al. Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers. Em: **Volume 3 Anthropogenic Compounds Part K**. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2000. v. 3p. 61–96.

DE LACERDA, J. P. A.; MORAES, J. M.; DE OLIVEIRA, J. P. Potencial de emissão de bifenilas polibromadas (PBBs) e difenis éteres polibromados (PBDEs) das Indústrias Brasileiras de Eletroeletrônicos. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, v. 5, p. 23–38, dez. 2021.

DENG, M. et al. Organophosphorus flame retardants and heavy metals in municipal landfill leachate treatment system in Guangzhou, China. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 137–145, 1 maio 2018.

DORNELES, P. R. et al. Anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in marine mammals from Brazil. **Environment International**, v. 36, n. 1, p. 60–67, 1 jan. 2010.

DRAGE, D. et al. Halogenated flame retardants in Irish waste polymers: Concentrations, legislative compliance, and preliminary assessment of temporal trends. **Environmental Pollution**, v. 309, p. 119796, 15 set. 2022.

DRAGE, D. S. et al. Brominated flame retardants in Irish waste polymers: Concentrations, legislative compliance, and treatment options. **Science of The Total Environment**, v. 625, p. 1535–1543, 1 jun. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Action Plan**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/pbdes_ap_2009_1230_final.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2022.

ESTRE. **MANUFATURA REVERSA DE ELETROELETRÔNICOS**. Disponível em: <https://www.estre.com.br/solucoes-para-empresas/manufatura-reversa-de-eletroeletronicos/>. Acesso em: 2 mar. 2023.

EUROPEAN COMMISSION. **Commission regulation (EU) 2016/460 of 30 March 2016 amending Annexes IV and V to regulation No 850/2004 of the European Parliament and of the Council on persistent organic pollutants**. 2016.

EUROPEAN UNION. **Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/ad438122-39ee-49d3-a771-a98cad48a20a>. Acesso em: 7 jul. 2022.

FAYIGA, A.; IPINMOROTI, M. Detection of Toxic Flame Retardants in Aquatic and Terrestrial Environment: An Emerging Global Concern. **Electronic Journal of Biology**, v. 13, n. 1, p. 38–55, 2017.

FORTI, V. et al. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. 2 jul. 2020.

GALLEN, C. et al. Towards development of a rapid and effective non-destructive testing strategy to identify brominated flame retardants in the plastics of consumer products. **Science of The Total Environment**, v. 491–492, p. 255–265, 1 set. 2014.

GARCIA IRMA, G. et al. Brominated Flame Retardants (BFRS) Analysis in Leachates and Sludge from a Landfill and Wastewater Plant in the Metropolitan Area of Mexico City. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 07, n. 03, 2017.

GUERRA GÓMEZ, P. **Análisis de retardantes de llama emergentes y su impacto en el medio ambiente y en humanos**. Tesis Doctoral—Barcelona: Universidad de Barcelona, mar. 2011.

GUZZONATO, A.; PUYPE, F.; HARRAD, S. J. Evidence of bad recycling practices: BFRs in children's toys and food-contact articles. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 19, n. 7, p. 956–963, 19 jul. 2017.

HARRAD, S. et al. Perfluoroalkyl Substances in Drinking Water, Indoor Air and Dust from Ireland: Implications for Human Exposure. **Environmental Science and Technology**, 2019a.

HARRAD, S. et al. Evaluation of Hand-held XRF for Screening Waste Articles for Exceedances of Limit Values for Brominated Flame Retardants. **epaResearch**, 2019b.

HARRAD, S. et al. Perfluoroalkyl substances and brominated flame retardants in landfill-related air, soil, and groundwater from Ireland. **Science of The Total Environment**, v. 705, p. 135834, 25 fev. 2020.

HARVEY, D. J. GAS CHROMATOGRAPHY | Mass Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition**, p. 106–116, 1 jan. 2005.

HOUDE, M. et al. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: An updated review. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 19, p. 7962–7973, 1 out. 2011.

HULL, T. R.; LAW, R. J.; BERGMAN, Å. Environmental Drivers for Replacement of Halogenated Flame Retardants. Em: **Polymer Green Flame Retardants**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 119–179.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Fire Safety-Vocabulary**. , 2000. . Acesso em: 28 jun. 2022

JIANG, Y. et al. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and human external and internal exposure in China: A review. **Science of The Total Environment**, v. 696, p. 133902, 15 dez. 2019.

KRAMER, N. E.; BARNETT, L. M. A.; CUMMINGS, B. S. Nephrotoxicity of Flame Retardants: An Understudied but Critical Toxic Endpoint. **Current Opinion in Toxicology**, p. 100359, 27 jun. 2022.

KUANG, J.; ABDALLAH, M. A. E.; HARRAD, S. Brominated flame retardants in black plastic kitchen utensils: Concentrations and human exposure implications. **Science of The Total Environment**, v. 610–611, p. 1138–1146, 1 jan. 2018.

KUKHARCHYK, T.; PŘIBYLOVÁ, P.; CHERNYUK, V. Polybrominated diphenyl ethers in plastic waste of electrical and electronic equipment: a case study in Belarus. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 25, p. 32116–32123, 1 set. 2020.

LA GUARDIA, M. J.; HALE, R. C.; HARVEY, E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 20, p. 6247–6254, 15 out. 2006.

LAVANDIER, R. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenyl ethers (PBDEs) in three fish species from an estuary in the southeastern coast of Brazil. **Chemosphere**, v. 90, n. 9, p. 2435–2443, 1 mar. 2013.

LAVANDIER, R. et al. An assessment of PCB and PBDE contamination in two tropical dolphin species from the Southeastern Brazilian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 2, p. 947–953, 30 dez. 2015.

LAVANDIER, R. et al. PCB and PBDE levels in a highly threatened dolphin species from the Southeastern Brazilian coast. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 442–449, 1 jan. 2016.

LEE, H. J. et al. Distribution, accumulation, and potential risk of polybrominated diphenyl ethers in the marine environment receiving effluents from a sewage treatment plant. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 1, p. 364–369, 1 abr. 2018.

LEGENDRE, P.; LEGENDRE, L. **Numerical Ecology**. 2. ed. [s.l: s.n.]. v. 20

LEO MORF, A. et al. **Selected polybrominated flame retardants PBDEs and TBBPA - Substance flow analysis.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/en/dokumente/chemikalien/uw-umwelt-wissen/ausgewaehlte_polybromierteflammschutzmittelstoffflussanalyse.pdf.download.pdf/selected_polybrominatedflameretardantspbdesandtbbpasubstanceflow.pdf>. Acesso em: 7 jul. 2022.

LEONEL, J. et al. Contamination by chlorinated pesticides, PCBs and PBDEs in Atlantic spotted dolphin (Stenella frontalis) in western South Atlantic. **Chemosphere**, v. 86, n. 7, p. 741–746, 1 fev. 2012.

LEONEL, J. et al. PBDE levels in franciscana dolphin (Pontoporia blainvillei): Temporal trend and geographical comparison. **Science of The Total Environment**, v. 493, p. 405–410, 15 set. 2014.

LESLIE, H. A. et al. Propelling plastics into the circular economy — weeding out the toxics first. **Environment International**, v. 94, p. 230–234, 1 set. 2016.

LI, W. L. et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soils across five asian countries: Levels, spatial distribution, and source contribution. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 23, p. 12779–12788, 6 dez. 2016.

LI, Y. et al. Transfer of POP-BFRs within e-waste plastics in recycling streams in China. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 135003, 15 maio 2020.

MACH JITKA STRAKOVÁ, V. et al. **Contamination of water bodies with perfluorinated substances and brominated flame retardants in the Prague area FOREVER CHEMICALS ROUND AND ROUND Contamination of water bodies with perfluorinated substances and brominated flame retardants in the Prague area FOREVER CHEMICALS ROUND AND ROUND 4 5 Obsah**. [s.l: s.n.].

MAGALHÃES, C. A. et al. PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides in crabs Hepatus pudibundus and Callinectes danae from Santos Bay, State of São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 662–667, 1 mar. 2012.

MAGALHÃES, C. A. et al. Organochlorine pesticides, PCBs, and PBDEs in liver and muscle tissues of Paralonchurus brasiliensis, Trichiurus lepturus and Cathorops spixii in Santos Bay and surrounding area, São Paulo, Brazil. **Regional Studies in Marine Science**, v. 16, p. 42–48, 1 nov. 2017.

MA, J. et al. State of polybrominated diphenyl ethers in China: An overview. **Chemosphere**, v. 88, n. 7, p. 769–778, 1 ago. 2012.

MANCINI, S. D. et al. Circular Economy and Solid Waste Management: Challenges and Opportunities in Brazil. **Circular Economy and Sustainability 2021 1:1**, v. 1, n. 1, p. 261–282, 26 mar. 2021.

MARTINEZ, G. et al. A review on the analytical procedures of halogenated flame retardants by gas chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry and their levels in human samples. **Environmental Pollution**, v. 285, p. 117476, 15 set. 2021.

MATSUKAMI, H. et al. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, 2012–2014. **Chemosphere**, v. 167, p. 291–299, 1 jan. 2017.

MENDES CAMPOLINA, J. et al. A study on the environmental aspects of WEEE plastic recycling in a Brazilian company. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 12, p. 1957–1968, 1 dez. 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Análise e revisão da legislação nacional referente aos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) - Convenção de Estocolmo**. Brasilia: [s.n.].

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Inventario Nacional de Novos Poluentes Orgânicos Persistentes (Novos POPs) de uso Industrial - Convenção de Estocolmo**. Brasilia: [s.n.].

MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano de Ação para a gestão dos Novos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) de uso industrial - Convenção de Estocolmo**. 2015: [s.n.].

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Orientações sobre melhores técnicas disponíveis e melhores práticas ambientais para a reciclagem e descarte de resíduos contendo éteres difenílicos polibromados (PBDEs) listados sob a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes**. 2017. Disponível em: <http://diretoriopre.mma.gov.br/index.php/category/16-gef-gfl232827604989-desenvolvimento-de-um-plano-nacional-de-implementacao-como-primeira-etapa-da-implementacao-da-convencao-de-estocolmo-sobre-poluentes-organicos-persistentes-pops?download=1982:orientacoes-sobre-melhores-tecnicas-disponiveis-e-melhores-praticas-ambientais-para-a-reciclagem-e-descarte-de-residuos-contendo-eteres-difenilicos-polibromados-pbdes-listados-sob-a-convencao-de-estocolmo-sobre-poluentes-organicos-persistentes>. Acesso em: 3 jan. 2023

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **GEF-POPs - Revisão e atualização do Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil**. Disponível em: <http://diretoriopre.mma.gov.br/index.php/category/117-gef-pops-revisao-e-atualizacao-do-plano-nacional-de-implementacao-da-convencao-de-estocolmo-sobre-poluentes-organicos-persistentes-pops-no-brasil?doc=2>. Acesso em: 5 jan. 2023.

MORIN, N. A. O. et al. The presence and partitioning behavior of flame retardants in waste, leachate, and air particles from Norwegian waste-handling facilities. **Journal of Environmental Sciences**, v. 62, p. 115–132, 1 dez. 2017.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **PBDE**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=pbde>. Acesso em: 8 jul. 2022.

NORWEGIAN ENVIRONMENT AGENCY. **DecaBDE in waste streams. Final Report**. [s.l: s.n.].

OGUCHI, M. et al. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. **Waste Management**, v. 31, n. 9–10, p. 2150–2160, 1 set. 2011.

OGUCHI, M.; SAKANAKURA, H.; TERAZONO, A. Toxic metals in WEEE: Characterization and substance flow analysis in waste treatment processes. **Science of The Total Environment**, v. 463–464, p. 1124–1132, 1 out. 2013.

OLIVEIRA DE CARVALHO, G. **Éteres difenílicos polibromados (PBDEs-Polybrominated Diphenyl Ethers; pentaBDE e octaBDE)**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <http://diretoriopre.mma.gov.br/index.php/category/117-gef-pops-revisao-e-atualizacao-do-plano-nacional-de-implementacao-da-convencao-de-estocolmo-sobre-poluentes-organicos-persistentes-pops-no-brasil?download=3759:inventario-final-pbdes>. Acesso em: 1 jan. 2023.

PAPACHLIMITZOU, A. et al. A review of the analysis of novel brominated flame retardants. **Journal of Chromatography A**, v. 1219, p. 15–28, 6 jan. 2012.

PARAJULY, K.; WENZEL, H. Potential for circular economy in household WEEE management. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 272–285, 10 maio 2017a.

PARAJULY, K.; WENZEL, H. Potential for circular economy in household WEEE management. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 272–285, 10 maio 2017b.

PARK, J. E. et al. Emission of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in use of electric/electronic equipment and recycling of e-waste in Korea. **Science of The Total Environment**, v. 470–471, p. 1414–1421, 1 fev. 2014.

PIERONI, M. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Química Nova**, v. 40, p. 317–326, 29 set. 2017a.

PIERONI, M. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de chama bromados: uma revisão. **Quimica Nova**, v. 40, n. 3, p. 317–326, 29 set. 2017b.

POTRYKUS, A.; MILUNOV, M.; WEISSENBACHER, J. **Identification of potentially POP-containing Wastes and Recyclates – Derivation of Limit Values | Umweltbundesamt**. [s.l: s.n.]. Disponível em:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/identification-of-potentially-pop-containing-wastes>. Acesso em: 2 jan. 2023.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Decreto nº 5472 de 2005. 20 jun. 2005.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Lei 12305. 2 ago. 2010.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA DE BRASIL. DECRETO Nº 10.240, DE 2020. 12 fev. 2020.

PUYPE, F. et al. Evidence of waste electrical and electronic equipment (WEEE) relevant substances in polymeric food-contact articles sold on the European market. **http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2015.1009499**, v. 32, n. 3, p. 410–426, 4 mar. 2015.

QUINETE, N. et al. 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, n. 2, p. 440–446, 1 fev. 2011.

RAUERT, C. et al. Test chamber and forensic microscopy investigation of the transfer of brominated flame retardants into indoor dust via abrasion of source materials. **Science of The Total Environment**, v. 493, p. 639–648, 15 set. 2014.

RAUERT, C.; HARRAD, S. Mass transfer of PBDEs from plastic TV casing to indoor dust via three migration pathways — A test chamber investigation. **Science of The Total Environment**, v. 536, p. 568–574, 1 dez. 2015.

RICHARDSON, R. J.; MAKHAEVA, G. F. Organophosphorus Compounds. **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition**, p. 714–719, 1 jan. 2014.

ROSS, M.; NOLAN, R. P. History of asbestos discovery and use and asbestos-related disease in context with the occurrence of asbestos within ophiolite complexes. Em: DILEK, Y.; NEWCOMB, S. (Eds.). **Ophiolite concept and the evolution of geological thought**. [s.l.] Geological Society of America, 2003. v. 373p. 447–470.

SALHOFER, S.; SPITZBART, M.; MAURER, K. **Recycling of LCD screens in Europe - State of the art and challenges**. Glocalized Solutions for Sustainability in Manufacturing - Proceedings of the 18th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering. **Anais**...Springer Science and Business Media, LLC, 2011.

SALTHAMMER, T.; FUHRMANN, F.; UHDE, E. Flame retardants in the indoor environment -- Part II: release of VOCs (triethylphosphate and halogenated degradation products) from polyurethane. **Indoor air**, v. 13, n. 1, p. 49–52, 1 mar. 2003.

SANTOS, S. M.; OGUNSEITAN, O. A. E-waste management in Brazil: Challenges and opportunities of a reverse logistics model. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102671, 1 nov. 2022.

SCHLUMMER, M. et al. Recycling of Flame Retarded Waste Polystyrene Foams (EPS and XPS) to PS Granules Free of Hexabromocyclododecane (HBCDD). 2017.

SECRETARIAT OF THE STOCKHOLM CONVENTION. **Listing of POPs in the Stockholm Convention**. Disponível em: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>. Acesso em: 6 jul. 2022.

SEEBERGER, J. et al. E-Waste Management in the United States and Public Health Implications. **Journal of Environmental Health**, v. 79, n. 3, p. 8–17, 2016.

SHARKEY, M. et al. Phasing-out of legacy brominated flame retardants: The UNEP Stockholm Convention and other legislative action worldwide. **Environment International**, v. 144, p. 106041, 1 nov. 2020.

SHAW, S. D. et al. Brominated Flame Retardants and Their Replacements in Food Packaging and Household Products: Uses, Human Exposure, and Health Effects. **Molecular and Integrative Toxicology**, p. 61–93, 2014.

SHITTU, O. S.; WILLIAMS, I. D.; SHAW, P. J. Global E-waste management: Can WEEE make a difference? A review of e-waste trends, legislation, contemporary issues and future challenges. **Waste Management**, v. 120, p. 549–563, 1 fev. 2021.

SINDIKU, O. et al. Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-waste polymers in Nigeria. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 19, p. 14489–14501, 1 out. 2015.

SINGH, N. et al. Characterizing the Materials Composition and Recovery Potential from Waste Mobile Phones: A Comparative Evaluation of Cellular and Smart Phones. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 10, p. 13016–13024, 1 out. 2018.

SJÖDIN, A. Occupational and dietary exposure to organohalogen substances, with special emphasis on polybrominated diphenyl ethers. 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10. ed. [s.l.] John Wiley & Sons: Hoboken, 2009.

STENVALL, E. et al. An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE). **Waste Management**, v. 33, n. 4, p. 915–922, 1 abr. 2013.

STUBBINGS, W. A.; HARRAD, S. Leaching of TCIPP from furniture foam is rapid and substantial. **Chemosphere**, v. 193, p. 720–725, 1 fev. 2018.

TANGE, L.; DROHMANN, D. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants – from legislation to separate treatment – thermal processes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 1, p. 35–40, 1 abr. 2005.

TANIGUCHI, S. et al. Spatial variability in persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons found in beach-stranded pellets along the coast of the state of São Paulo, southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, n. 1–2, p. 87–94, 15 maio 2016.

TAURINO, R.; POZZI, P.; ZANASI, T. Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2601–2607, 1 dez. 2010.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. **DIRECTIVE 2003/11/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromo-diphenyl ether)**. Official Journal of the European Union, 15 fev. 2003. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2003/11/oj>. Acesso em: 26 jun. 2022

TRANSPORTATION RESEARCH BOARD AND NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Fires in Mass Transit Vehicles: Guide for the Evaluation of Toxic Hazards**. [s.l.] National Academies Press, 1991.

THOMPSON, M. et al. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY ANALYTICAL, APPLIED, CLINICAL, INORGANIC AND PHYSICAL CHEMISTRY DIVISIONS INTERDIVISIONAL WORKING PARTY FOR HARMONIZATION OF QUALITY ASSURANCE SCHEMES FOR ANALYTICAL LABORATORIES* IUPAC/ISO/AOAC INTERNATIONAL/EURACHEM HARMONISED GUIDELINES FOR THE USE OF RECOVERY INFORMATION IN ANALYTICAL MEASUREMENT held under the sponsorship of IUPAC, ISO and AOAC INTERNATIONAL Prepared for publication by. p. 4–5, 1996.

TURNER, A. Black plastics: Linear and circular economies, hazardous additives and marine pollution. **Environment International**, v. 117, p. 308–318, 1 ago. 2018.

UENO, D. et al. Global pollution monitoring of PCBs and organochlorine pesticides using skipjack tuna as a bioindicator. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 45, n. 3, p. 378–389, 2003.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Technical Review of the Implications of Recycling Commercial Pentabromodiphenyl**

Ether and Commercial Octabromodiphenyl Ether. Geneva: [s.n.]. Disponível em: <http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/POPRC6/UNEP-POPS-POPRC.6-2.English.pdf>. Acesso em: 7 jul. 2022.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Guidance for the inventory of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://chm.pops.int/Implementation/NIPs/Guidance/GuidancefortheinventoryofPBDEs/tabid/3171/Default.aspx>. Acesso em: 26 jun. 2022.

VAZQUEZ, Y. V.; BARBOSA, S. E. Recycling of mixed plastic waste from electrical and electronic equipment. Added value by compatibilization. **Waste Management**, v. 53, p. 196–203, 1 jul. 2016.

WANG, L. C.; CHANG-CHIEN, G. P. Characterizing the emissions of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from municipal and industrial waste incinerators. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 4, p. 1159–1165, 15 fev. 2007.

WANG, R.; XU, Z. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. **Waste Management**, v. 34, n. 8, p. 1455–1469, 1 ago. 2014.

WANG, T. et al. Perspectives on the inclusion of perfluorooctane sulfonate into the Stockholm convention on persistent organic pollutants. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 14, p. 5171–5175, 15 jul. 2009.

WEBER, R.; KUCH, B. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated–chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. **Environment International**, v. 29, n. 6, p. 699–710, 1 set. 2003.

WEIL, E. D.; LEVCHIK, S. V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Textiles: **http://dx.doi.org/10.1177/0734904108089485**, v. 26, n. 3, p. 243–281, 1 maio 2008.

WILKIE, C. A.; MORGAN, A. B. **Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition**. 2. ed. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2010.

WINCHELL, L. J. et al. Analyses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through the urban water cycle: Toward achieving an integrated analytical workflow across aqueous, solid, and gaseous matrices in water and wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 774, p. 145257, 20 jun. 2021.

WYPYCH, G. INTRODUCTION. **Handbook of Flame Retardants**, p. 1–2, 1 jan. 2021.

XIONG, P. et al. A Review of Environmental Occurrence, Fate, and Toxicity of Novel Brominated Flame Retardants. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 23, p. 13551–13569, 3 dez. 2019.

YOGUI, G. T. et al. PBDEs in the blubber of marine mammals from coastal areas of São Paulo, Brazil, southwestern Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 12, p. 2666–2670, 1 dez. 2011.

ZHANG, Q. et al. Chapter 4 Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers in China. Em: **Developments in Environmental Science**. [s.l.] Elsevier, 2007. v. 7p. 213–236.

ZHOU, X. et al. Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246–247, p. 96–102, 15 fev. 2013.

ZHU, Z. M.; WANG, L. X.; DONG, L. P. Influence of a novel P/N-containing oligomer on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame-retardant epoxy resin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 162, p. 129–137, 1 abr. 2019.

ZUIDERVEEN, E. A. R.; SLOOTWEG, J. C.; DE BOER, J. Novel brominated flame retardants - A review of their occurrence in indoor air, dust, consumer goods and food. **Chemosphere**, v. 255, p. 126816, 1 set. 2020.