

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

ANA LAURA PERSON

Compostos Per- e Polifluorálquilicos, uma síntese do conhecimento atual

São Paulo

2022

Compostos Per- e Polifluorquilícos, uma síntese do conhecimento atual

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Paulo Lojkasek Lima

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na publicação

Person, Ana Laura

Compostos Per- e Polifluorossilícos, uma síntese do conhecimento atual
/ A. L. Person -- São Paulo, 2022.
35 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Química.

1.Perfluoroalquil 2.Polifluorossilícos 3.PFAS 3.PFOA 4.PFOS I.Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

Person, Ana Laura. Compostos Per- e Polifluorossilílicos, uma síntese do conhecimento atual. 2022. 35 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Esta dissertação apresentou uma revisão do atual conhecimento sobre compostos Per- e Polifluorossilílicos (PFAS), através de levantamentos de trabalhos científicos e publicações governamentais internacionais, trazendo informações para o entendimento de fontes potenciais, formas de ocorrências e transporte no meio ambiente, apresentar algumas orientações sobre procedimentos de campo recomendados, e trazer a discussão para o contexto nacional, explanando principais conclusões de estudos de casos desenvolvidos no Brasil. Atualmente no Brasil não há uma legislação que defina valores orientadores para nenhum tipo de PFAS, e estudos desenvolvidos ao longo dos últimos anos tem quantificando a presença desses compostos em amostras de água coletadas em rios e em tecidos de animais marinhos. As análises laboratoriais atualmente estão disponíveis apenas para um seleto grupo desses compostos. As principais rotas de exposição humana incluem uso de produtos de consumo, exposição ocupacional de trabalhadores e/ou relacionada ao consumo de alimentos e água contaminada; especial atenção deve ser dada a regiões próximas a indústrias, aterro sanitário, e locais de utilização de alguns tipos de espumas de combate a incêndios, uso ou exposição a produtos contendo PFAS (como embalagens ou produtos antiaderentes, papéis resistentes a oleosidade, tecidos repelentes de manchas e água, impermeabilizantes de carpetes, roupas e calçados impermeáveis, polidores, ceras, tintas, etc.); e até mesmo a exposição fetal ou ao leite materno para os casos de mães expostas à PFAS. Atualmente, ainda existem muitas lacunas nas informações públicas disponíveis sobre a presença de compostos de PFAS em processos e produtos industriais e em bens de consumo. É necessário que haja um maior envolvimento da sociedade nas discussões sobre o tema, e o desenvolvimento de regras e regulamentações ambientais para os compostos com maiores registros de utilização (passada e atual) no Brasil.

Palavras-chave: Perfluoroalquil. Polifluorossilílico. PFAS. PFOA. PFOS.

ABSTRACT

Person, Ana Laura. Per- and Polyfluoroalkyl Compounds, a synthesis of current knowledge. 2022. 35 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

This dissertation presented a review of the current knowledge about Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFAS), through surveys of scientific and international governmental papers, bringing information for the understanding of potential sources, occurrence and transport in the environment, also provide some guidance on recommended field procedures, and bring the discussion to a national context, explaining main conclusions of case studies developed in Brazil. Currently there is no national legislation that defines guiding values for any type of PFAS, and academic studies developed over the last few years have quantified the presence of these compounds in water samples from rivers and in marine animals' tissues. Laboratory analyzes are currently only available for a select group of these compounds. The main routes of human exposure includes the use of consumer products, works occupational exposure and/or related to contaminated food and water consumption; special attention should be given to regions close to industrial facilities, landfills, and places where some types of fire-fighting foams are/were used, use or exposure to PFAS containing products (such as non-stick packaging or products, oil-resistant papers, stain and water repellent fabrics, carpet waterproofing, waterproof clothing and shoes, polishes, waxes, paints, etc.); and even fetal or breast milk exposure for PFAS-exposed mothers. Currently, there are still many gaps in publicly available information on the presence of PFAS compounds used in industrial processes, products and in consumer goods. The society need to have a greater involvement in discussions on the subject, and the development of environmental rules and regulations for compounds with greater records of use (past and current) in Brazil.

Keywords: Perfluoroalkyl. Polyfluoroalkyl. PFAS. PFOA. PFOS.

LISTA DE SIGLAS

AAAS EPI Center – *American Association for the Advancement of Science Center for Scientific Evidence in Public Issues*

ADONA – Ácido 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoico

AFFF – Espuma aquosa de combate a incêndio (*Aqueous Film-Forming Foams*)

DNAPL – *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*

EFSA – Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar

ETFE – Etileno Tetrafluoroetileno

EtFOSA – N-etil perfluorooctano sulfonamida; ou Sulfluramida (nome comercial)

EtFOSAA – Ácido N-Etil Perfluorooctano Sulfonamido Acético

EtFOSE – N-etil perfluorooctano sulfonamidoetanol

FASAA_s – Ácidos perfluoroalcanossulfonamidoacéticos

FASAs – Perfluoroalcanossulfonamidas

FASEs – Perfluoroalcanossulfonamidoetanois

FEP – Etileno-Propileno Fluorado

FOSA/PFOSA – Perfluorooctanossulfonamida

FOSAA – Ácido perfluorooctano sulfonamido acético

FOSE – Perfluorooctano Sulfonamidoetanol

FTCAs – Ácidos carboxílicos fluororoteloméricos

FTOHs – Álcoois fluororoteloméricos

FTSAs – Ácidos sulfônicos fluororoteloméricos

GenX – Tecnologia de processamento de HFPO e seu sal de amônio, ou nome comercial de compostos substitutos de PFOA

HFPO – Ácido de óxido hexafluoropropileno dímero

IARC – *International Agency for Research on Cancer*

ITCR – *Interstate Technology and Regulatory Council*

LDPE – Polietileno de baixa densidade

LNAPL – *Light Non-Aqueous Phase Liquid*

MeFOSA – N-metil perfluorooctano sulfonamida

MeFOSAA – Ácido N-metil perfluorooctano sulfonamido acético

MeFOSE – N-metil perfluorooctano sulfonamidoetanol

MMA – Ministério do Meio Ambiente

OECD – *Organisation for Economic Co-operation and Development*

PFAS – Perfluoroalquil e Polifluorotalquil

PFBA – Ácido perfluorobutanóico

PFBS – Ácido perfluorobutano sulfônico

PFC – Perfluorcarbono; ou Compostos Perfluorados

PFCAs – Ácidos perfluorocarboxílicos

PFDA – Ácido perfluorodecanóico

PFDoDA – Ácido perfluorododecanóico

PFDS – Ácido perfluorodecano sulfônico

PFHpA – Ácido perfluoroheptanóico

PFHpS – Ácido perfluoroheptano sulfônico

PFHxA – Ácido perfluorohexanóico

PFHxS – Ácido perfluorohexano sulfônico

PFNA – Ácido perfluorononanoico

PFNS – Ácido perfluorononano sulfônico

PFOA – Ácido perfluorooctanóico

PFOS – Ácido perfluorooctanossulfônico

PFPeA – Ácido perfluoropentanóico

PFPeS – Ácido perfluoropentano sulfônico

PFSAs – Ácidos perfluorosulfônicos

PFTeDA – Ácido perfluorotetradecanóico

PFTrDA – Ácido perfluorotridecanóico

PFUnA – Ácido perfluoroundecanoíco

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

POSF – Perfluorooctano sulfonilfluoreto

POSF-F – Perfluorooctano Sulfonil Fluoreto

PTFE – Polifluortetraetileno

PTFE – Politetrafluoretileno

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

RSL – *Regional Screening Levels*

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

4:2 FTOH – Álcool fluororotelomérico 4:2

4:2 FTSA – Ácido sulfônico de fluororotelomero 4:2

5:3 FTCA – 5:3 Ácido carboxílico de fluororotelomero

6:2 FTCA – 6:2 Ácido carboxílico de fluororotelomero

6:2 FTOH – Álcool fluororotelomérico 6:2

6:2 FTSA – Ácido sulfônico de fluororotelomero 6:2

8:2 FTOH – Álcool fluororotelomérico 8:2

8:2 FTSA – Ácido sulfônico de fluororotelomero 8:2

9Cl-PF3ONS – Ácido 9-clorohexadecafluoro-3-oxanova-1-sulfônico

10:2 FTOH – Álcool fluororotelomérico 10:2

11Cl-PF3OUdS – Ácido 11-cloroicosafuoro-3-oxaundecano-1-sulfônico

SUMÁRIO

| | | |
|------|--|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2. | OBJETIVOS..... | 11 |
| 3. | JUSTIFICATIVA..... | 11 |
| 4. | METODOLOGIA | 12 |
| 5. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 13 |
| 5.1. | Histórico..... | 13 |
| 5.2. | Terminologia e Informações Químicas..... | 14 |
| 5.3. | Transporte | 22 |
| 5.4. | Toxicidade e Efeitos na Saúde Humana | 24 |
| 5.5. | Amostragem..... | 26 |
| 6. | DISCUSSÃO DE ESTUDOS BRASILEIROS | 28 |
| 7. | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 32 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 34 |

1. INTRODUÇÃO

Perfluoroalquil e Polifluorossilíquilo (PFAS) constituem uma classe de milhares de compostos químicos formados por cadeia carbônica fluorada, apresentando diferentes propriedades químicas, físicas e alta persistência no meio ambiente.

São compostos que atualmente pertencem aos chamados “Contaminantes Emergentes”, que segundo Farto et al. (2021), compreendem uma ampla classe de substâncias de origem tanto antropogênica como natural, relacionados a contaminantes não legislados, mas que podem ser candidatos a regulamentação futura dependendo da pesquisa sobre os efeitos potenciais para a saúde e os resultados do monitoramento da sua ocorrência.

Segundo o AAAS EPI Center (2021), os PFAS são compostos químicos sintéticos que possuem propriedades como resistência à temperatura, redução à fricção, repelência a óleo e água, além de serem projetados para ter estabilidade de longo prazo, não se decompondo naturalmente no meio ambiente, sendo, por esses motivos, também conhecidos como *forever chemicals* (produtos químicos eternos).

O conhecimento sobre os impactos desses compostos na saúde humana ainda é desconhecido para a maior parte dos PFAS, porém, dentre os compostos mais estudados (os surfactantes orgânicos fluorados PFOA e PFOS, respectivamente, ácido perfluorooctanóico e ácido perfluorooctanossulfônico) foi identificado que eles podem afetar os sistemas imunológico, endócrino e metabólico, mesmo quando presente em doses traços, além de também estarem associados a problemas de saúde, desde câncer e aumento dos níveis de colesterol até pré-eclâmpsia durante a gravidez (AAAS EPI Center, 2021).

Segundo o ITCR (2021) atualmente os métodos de detecção laboratoriais disponíveis comercialmente, com limites de detecção baixos o suficiente que permitam mensurar níveis potenciais de efeitos na saúde humana, são limitados a identificação de um grupo reduzido de PFAS. A necessidade de melhor compreensão das transformações químicas, biológicas e dos processos de bioacumulação nos indivíduos e meio ambiente, somadas às singularidades nas propriedades físico e químicas dos mais de 3000 mil compostos que constituem os PFAS dificultam e trazem incertezas na quantificação de massa

desses compostos, e consequentemente, na identificação das origens das fontes de contaminações, pois, devido à alta persistência desses compostos, associada a décadas de uso em processos industriais, produtos de uso doméstico, e em espumas de combate a incêndio, os PFAS foram (e continuam sendo) disseminados pelo ar, água e solo de todo o mundo. As inúmeras fontes potenciais de PFAS também dificultam a interpretação de dados do *site*, o que traz a necessidade de adoção e desenvolvimento de métodos de investigação, amostragem, e avaliação química que permitam melhorar a interpretação de dados para diferenciar as detecções de PFAS de fontes locais ou múltiplas (áreas vizinhas).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal apresentar uma revisão bibliográfica com foco no atual conhecimento sobre o tema PFAS, através de levantamentos de trabalhos científicos e publicações governamentais internacionais, apresentando um resumo de tópicos considerados importantes para o entendimento de fontes potenciais, formas de ocorrências e transporte no meio ambiente, bem como fazer uma breve discussão sobre alguns procedimentos de campo atualmente recomendados para amostragem, que auxiliem na identificação e delimitação de fontes de contaminação, além de trazer a discussão para o contexto nacional, apresentando brevemente estudos de caso desenvolvidos no Brasil.

3. JUSTIFICATIVA

O conhecimento sobre contaminantes emergentes como PFAS é um tema ainda em desenvolvimento pelas principais instituições de pesquisa e governos mundiais. Atualmente tem-se conhecimento de inúmeras formas de ocorrência, fontes potenciais de contaminação e disseminação ao meio ambiente.

Porém no Brasil, até o presente momento, não há uma legislação nacional que defina valores orientadores para nenhum tipo de PFAS, nem mesmo para os PFOA ou PFOS, que são compostos amplamente estudados na literatura internacional. Atualmente a CETESB, no Estado de São Paulo, está desenvolvendo pesquisas através de métodos laboratoriais de determinação de PFAS no ar e na água, provenientes de amostras coletadas no Rio Amazonas,

e em amostras coletadas em São Paulo (CETESB, 2018a), e incluiu os compostos PFAS presentes nos RSL (*Regional Screening Levels*) desenvolvidos pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) nas Planilhas de Avaliação de Risco, para avaliação e gerenciamento de risco à saúde humana por exposição em áreas contaminadas.

A sociedade ao redor do mundo está, cada vez mais, tomando ciência da existência dos *forever chemicals*, o que não será diferente para o caso do Brasil que, embora ainda insipientes, já possui estudos nacionais quantificando alguns PFAS em amostras de água coletadas em rios e em tecidos de animais marinhos (Dorneles, 2008; Quinete, 2009; CETESB, 2018a; Gilljam et al., 2016). Em um contexto mais amplo, este trabalho visa contribuir com o aprendizado brasileiro sobre o tema, através de revisões bibliográficas e fazendo um paralelo com estudos de caso nacionais.

4. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho consiste na avaliação de principais publicações internacionais, como manuais, publicações técnicas governamentais, e artigos científicos disponíveis, tendo como principais guias os seguintes documentos:

- Technical Resources for Addressing Environmental Releases of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) (ITCR, 2021)
- PFAS - Per- and Polyfluoroalkyl Substances (EPA, 2021)
- Addressing Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Drinking Water: Guides for Local and State Leaders (AAAS EPI Center, 2021)
- PFAS Action Plan (EPA, 2019)

Serão sumarizados os principais pontos dos trabalhos avaliados, e posteriormente serão escolhidos alguns exemplos de estudos científicos disponíveis na literatura nacional para uma breve discussão dos estudos que foram desenvolvidos sobre o tema.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. Histórico

Segundo o *Science History Institute* (2017) o primeiro composto do grupo dos PFAS foi inventado acidentalmente em 1938 por um químico da DuPont (Roy J. Plunkett) durante pesquisas com gases para refrigeração. Durante os experimentos, o gás tetrafluoretíleno (TFE) sofreu uma reação de polimerização que deu origem a um composto quimicamente inerte, resistente ao calor e com baixa superfície de fricção/aderência. Posteriormente, esse composto foi nomeado comercialmente como Teflon, e foi mundialmente utilizado como revestimento em válvulas, vedação de tubulações, antiaderente em panelas, utensílios domésticos, processos industriais etc.

Segundo Buck et al. (2011), desde 1950 os PFAS vêm sendo utilizados em diversos tipos de indústrias, como aeroespacial, aviação, médica, construção civil, eletrônica, produtos de uso doméstico (roupas, embalagens, carpetes, impermeabilizantes, etc.), e a partir de 1960 (Dorrance, 2017) começaram também a serem incorporados em espumas formadoras de filme aquoso (*Aqueous Film-Forming Foams - AFFF*) para combate a incêndio, amplamente utilizadas em campos de aviação, refinarias, instalações de treinamento de incêndio, e etc.

Segundo o Concawe (2016), antes de 2001 a produção de PFAS foi dominada pelo processo de fluoração eletroquímica pela empresa 3M, processo responsável pela produção majoritária (de 30 a 45%) do composto perfluorooctano sulfonilfluoreto (POSF), além de uma variedade de outros ácidos carboxílicos perfluorados (PFCAs) e ácidos sulfônicos perfluorados (PFSAs). A partir de 2001 a produção por fluoração eletroquímica foi descontinuada devido a preocupações ambientais em torno dos compostos gerados no processo produtivo, e desde então, a principal via para a síntese de PFAS tem sido a fluorotelomerização, que não produz PFOS ou compostos precursores de PFOS.

A partir de meados dos anos 2000, a produção de PFOA, PFOS, e alguns PFAS semelhantes com sete ou mais carbonos pararam de ser produzidos nos Estados Unidos, porém a produção Chinesa continua ativa e em larga escala (Weinberg e Leahy, 2020). Recentemente, um novo grupo de compostos tem ganhado destaque nas discussões ambientais, comercialmente denominados de GenX e que foram desenvolvidos para substituição do PFOA; o termo GenX se refere à tecnologia de processamento dos principais compostos químicos que compõem esse grupo: o ácido de óxido hexafluoropropileno dímero (HFPO) e seu sal de amônio (ITCR, 2021).

Ao longo dos anos, indústrias que produzem ou incorporam produtos contendo PFAS em seu processo produtivo podem ter descartado esses compostos diretamente em rios, ou na rede de drenagem/efluentes que, mesmo quando é direcionada a uma estação de tratamento de água, a estação não é projetada para tratar e remover PFAS (Dorrance, 2017), atingindo, dessa forma, reservatórios urbanos de água e meio ambiente.

Segundo Weinberg e Leahy (2020), os PFAS também podem se acumular em biossólidos (lodo de esgoto) provenientes de estações municipais de tratamento de águas, comumente reaproveitado como fertilizante de solo na agricultura, sendo, portanto, necessários estudos de caracterização dos biossólidos previamente a sua utilização.

5.2. Terminologia e Informações Químicas

A luz do conhecimento atual, devido à estrutura química dos PFAS, acredita-se que não são compostos existentes naturalmente no ambiente, portanto, quaisquer ocorrências dessas substâncias no ambiente são consideradas como de origem antrópica (Dorrance, 2017).

Esses compostos podem ter estrutura de polímeros, como o polifluortetraetileno (PTFE), e não-polímeros, e podem ser agrupados com base no grupo funcional ligado à cadeia carbônica, como por exemplo os ácidos, amidas e álcoois (Raine, 2020). Os compostos do tipo não-polímeros são os focos principais das preocupações ambientais, como por exemplo o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS).

Segundo Dorrance (2017) a estrutura molecular típica de um PFAS transmite características físico químicas singulares a esses compostos, pois suas moléculas apresentam ligações químicas entre átomos de carbono e flúor que, devido à sua estabilidade química são altamente resistentes à degradação, propriedade química que confere a alta persistência dos PFAS no meio ambiente, sendo por esse motivo denominados de *forever chemicals* (Wang et al., 2017). Muitos PFAS possuem também propriedades surfactantes devido às características hidrofóbicas e lipofílicas de suas moléculas, de cadeia carbônica apolar e extremidade polar, conferindo um alto potencial de transporte e habilidades de sorção em diferentes superfícies.

Buck et al. (2011) define PFAS como substâncias alifáticas contendo 1 ou mais átomos de C nos quais todos os átomos de H da substância não fluorinada originária foram substituídos por átomos de F, de modo que contenham estrutura molecular (perfluoroalquil) C_nF_{2n+1-} ". A

definição destaca a presença de pelo menos um átomo de carbono totalmente fluorado nas moléculas de PFAS (ou seja, deve conter pelo menos um $-CF_3$), e ressalta que essa família de compostos deve incluir:

- Substâncias perfluoroalquílicas: definidas como substâncias alifáticas nas quais todos os átomos de H ligados aos átomos de C, da substância não fluorinada originária, foram substituídos por átomos de F, com exceção dos átomos de H pertencentes à grupos funcionais presentes na molécula (por exemplo: hidroxil -OH).
- Substâncias polifluoroalquílicas: substâncias alifáticas nas quais todos os átomos de H ligados a pelo menos um (mas não todos) átomos de C foram substituídos por átomos de F.

Esse mesmo autor cita que as substâncias polifluoroalquílicas têm o potencial, sob condições apropriadas, de serem transformadas biótica ou abioticamente em substâncias perfluoroalquílicas, através de degradação natural que pode ocorrer no meio ambiente.

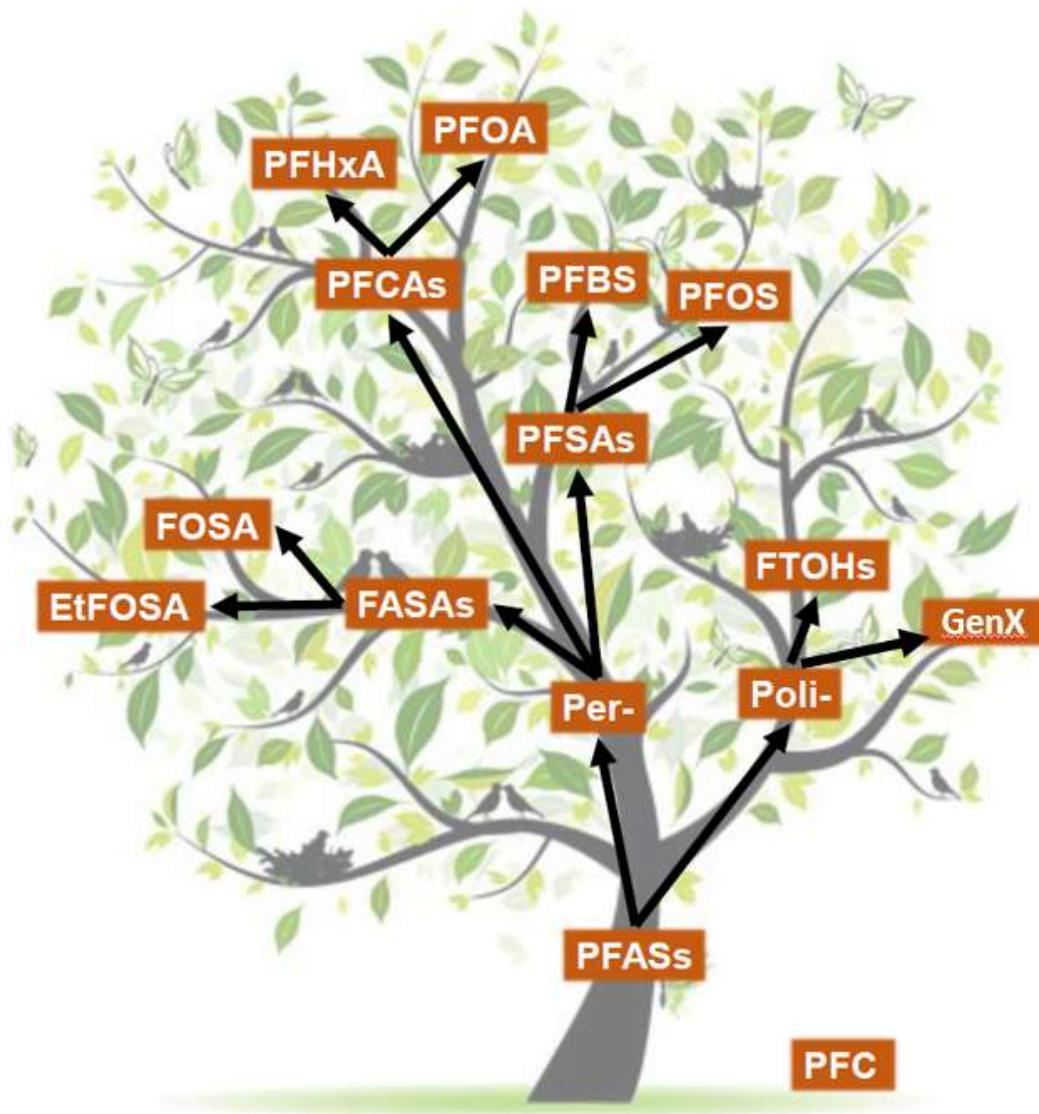
A definição de Buck et al. (2011) também aponta que, no passado, o termo "PFC" (compostos perfluorados) foi amplamente utilizado para se referir a PFAS, e destaca que “PFC” não é um termo adequado por ser inespecífico e abranger produtos químicos perfluorados em geral, além de ser o acrônimo oficialmente utilizado nos documentos do Protocolo de Kyoto, desde 1997, para designar especificamente perfluorocarbonos, que é uma das famílias dos gases do efeito estufa.

Os principais grupos funcionais dos PFAS são os carboxilatos, sulfonatos, sulfatos, fosfatos e aminas, que, quando em solução aquosa sob condições de pH apropriadas, podem se dissociar em cátions ou ânions, e segundo o ITCR (2021) podem ser classificados como:

- Aniônico – contém um ou mais grupos funcionais ácidos, como ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, sulfatos e fosfatos, e pode liberar um íon hidrogênio;
- Catiônico – contém um ou mais grupos funcionais básicos, como aminas, que podem ganhar um íon hidrogênio e formar um cátion, ou ter uma carga permanente;
- Zwitteriônico (do alemão, *zwitter*: híbrido) – contém dois ou mais grupos funcionais, pelo menos um dos quais pode formar um ânion e o outro pode formar um cátion;
- Não iônico – não se dissocia em íons; por exemplo, álcoois.

A **Figura 01** abaixo demonstra esquematicamente as nomenclaturas dos principais subgrupos, após definição de Buck et al. (2011), em substituição do uso do termo “PFC”.

Figura 01 - Exemplo de subgrupos mais conhecidos dentro dos compostos perfluoroalquilicos e polifluoroalquilicos (PFAS)

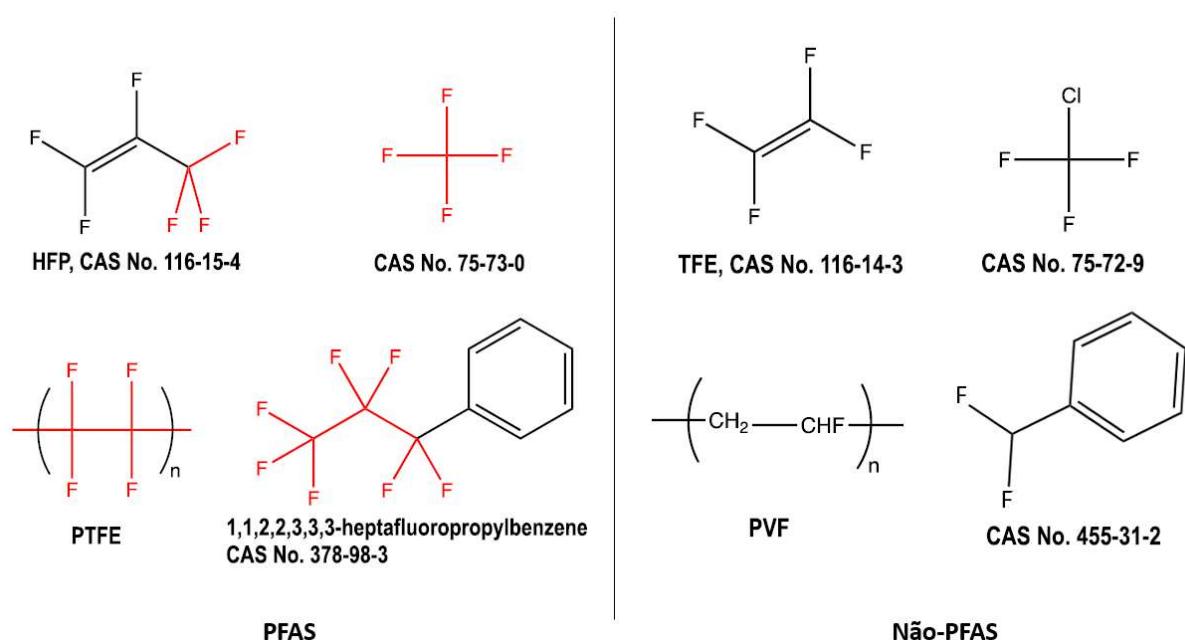


Fonte: Adaptado de Miranda (2021). Lista de siglas: compostos perfluorados (PFC); FTOHs: fluorotelômer álcool; GenX: Sal de amônio do ácido de óxido hexafluoropropileno dímero; FASA: perfluoroalcanossulfonamidas; FOSA: perfluorooctano sulfonamida; EtFOSA: N-Etil perfluoroctano sulfonamida; PFSAs: ácidos perfluoroalquilados sulfônicos; PFBS: ácido perfluorobutanóico sulfônico; PFOS: ácido perfluorooctano sulfônico; PFCAs: ácidos carboxílicos perfluoroalquilados; PFHxA: ácido perfluorohexanóico; PFOA: ácido perfluorooctanóico.

Segundo o Concawe (2016) as substâncias poli e perfluoroalquilicas constituem um grupo com mais de 6.000 compostos, de cadeia alquílica de tamanhos variados, tipicamente entre 2 e 16 átomos de carbono, que podem ser totalmente ou parcialmente fluorinados. De forma geral, quanto maior a cadeia carbônica desses compostos, maior sua toxicidade, comparados aos compostos de cadeia carbônica curta, além de apresentarem maiores resistências a degradação.

Recentemente o OEDC (2021) propôs uma revisão da terminologia proposta por Buck et al. (2021) devido a identificação de algumas lacunas na definição do universo dos PFAS, como alguns compostos perfluoroalquilicos que não atendem a estrutura molecular $-C_nF_{2n+1}$ (**Figura 02**), a revisão também foi feita de forma a ter uma definição mais abrangente do ponto de vista da estrutura química e de fácil distinção (entre PFAS e não-PFAS) também por diferentes *stakeholders*, especialistas ou não-especialistas. Segundo OEDC (2021), PFAS são substâncias fluoradas que contêm pelo menos um átomo de carbono saturado (apenas ligações simples) totalmente fluorado no grupo metil ($-CF_3$) ou metíleno ($-CF_2-$), e sem a presença de qualquer átomo de H/Cl/Br/I ligado a ele. Segundo OEDC (2021), o termo “alifático” foi retirado da definição porque anéis aromáticos também podem estar presentes como parte do grupo funcional conectado à porção de metil ou metíleno totalmente fluorado.

Figura 02 - Exemplos de PFAS e não-PFAS, com destaque em vermelho (à esquerda) para o grupo metil ($-CF_3$) ou metíleno ($-CF_2-$), totalmente fluorado



Fonte: Adaptado de OEDC (2021).

A maioria desses compostos são sólidos em temperatura ambiente, no entanto, compostos de cadeia mais curta tendem a assumir a forma líquida. Os compostos que se apresentam em forma líquida possuem a tendência de migração para baixo devido as suas densidades serem maiores que a da água. Os dados disponíveis sobre os pontos de fusão e ebulação, propriedades que determinam se um composto puro específico existirá em forma gasosa, sólida ou líquida sob temperatura ambiente, indicam que, conforme ocorre com demais compostos orgânicos de carbono, os pontos de fusão e ebulação tendem a aumentar à medida que a cadeia fluorada aumenta de comprimento (ITCR, 2021).

Com relação a solubilidade em água, apenas alguns dos compostos mais estudados, como PFCAs, PFOS, FTSAs e álcoois fluorotelômeros possuem dados experimentalmente medidos, e os valores podem variar dependendo de fatores como o método de análise utilizado, a estrutura do composto em forma de sal ou de ácido, o pH, a salinidade e se o valor é empírico ou obtido por meio de modelagem (ITCR, 2021). A pressão de vapor é uma propriedade que indica a tendência de uma substância particionar para a fase gasosa, sendo que quanto maior a pressão de vapor de um composto, maior a volatilidade, e os compostos com menores pressões de vapor tendem a permanecer na forma sólida ou líquida; atualmente existem poucos dados disponíveis sobre pressão de vapor dos PFAS, e muitos desses dados são provenientes de extrapolações ou modelagem. A **Tabela 01**, abaixo, sumariza as principais características químicas disponíveis atualmente, de acordo com o ITCR, onde é possível observar variações significativas nos valores de temperaturas de fusão e ebulação, pressão de vapores e solubilidade, para um mesmo composto, e essa variação pode se dar devido ao reporte de dados ambíguos na literatura, e de dados obtidos por estimativas e modelagens.

Tabela 01 – Principais propriedades químicas conhecidas

| Acrônimo | Nome do composto | CAS Nº | Fórmula Molecular | Peso molecular médio (g/mol) | Densidade (g/cm³) | T _f (°C) | T _e (°C) | p ^a (Pa) | S ^a (mg/L) |
|---|----------------------------------|------------|--|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---|
| PFCAs Ácidos perfluorocarboxílicos | | | | | | | | | |
| PFBA | Ácido perfluorobutanóico | 375-22-4 | C ₃ F ₇ COOH | 214,0 | 1.651 | -17,5 | 120 - 121 | <u>132 - 3890</u> | <u>447 (25°C)</u> |
| PFPeA | Ácido perfluoropentanóico | 2706-90-3 | C ₄ F ₉ COOH | 264,1 | 1.713 | <u>6,98 - 25,3</u> | 124 - 148 | <u>339 - 1349</u> | <u>120 (25°C)</u> |
| PFHxA | Ácido perfluorohexanóico | 307-24-4 | C ₅ F ₁₁ COOH | 314,1 | 1,762 | 11,6 - 51,6 | 143-168 | <u>120 - 457,1</u> | 29,5 (25°C) |
| PFHpA | Ácido perfluoroheptanóico | 375-85-9 | C ₆ F ₁₃ COOH | 364,1 | 1.792 | -0,077 - 54,4 | 89 - 185 | 17,3 - 158,5 | 118000 (21,6°C) 6,6 (25°C) |
| PFOA | Ácido perfluorooctanóico | 335-67-1 | C ₇ F ₁₅ COOH | 414,1 | 1,8 | -8,69 - 65,7 | 188 - 204 | 4,2 - 53,7 | 4340 (24,1°C) 0,01 - 9524 (25°C) |
| PFNA | Ácido perfluorononanoico | 375-95-1 | C ₈ F ₁₇ COOH | 464,1 | <u>1,75 - 1,80</u> | 4,71 - 73 | 190 - 222 | 1,3 - 18,6 | <u>0,18 (25°C)</u> |
| PFDA | Ácido perfluorodecanóico | 335-76-2 | C ₉ F ₁₉ COOH | 514,1 | 1.707 | 5,98 - 88 | 205 - 239 | 0,2 - 6,6 | 260 (22,4°C) 0,03 - 5141 (25°C) |
| PFUnA | Ácido perfluoroundecanóico | 2058-94-8 | C ₁₀ F ₂₁ COOH | 564,1 | <u>1,76 - 1,85</u> | -2,31 - 100,3 | 160 - 256 | 0,1 - 2,2 | 92,3 (21,9°C) 0,001 - 0,597 (25°C) |
| PFDoDA | Ácido perfluorododecanóico | 307-55-1 | C ₁₁ F ₂₃ COOH | 614,1 | <u>1,77 - 1,87</u> | -0,4 - 110 | 222 - 272 | 0,01 - 0,7 | 0,52 (25°C) 0,00008 (25°C) |
| PFTrDA | Ácido perfluorotridecanóico | 72629-94-8 | C ₁₂ F ₂₅ COOH | 664,1 | <u>1,92</u> | 0,264 - 123 | <u>224 - 261</u> | <u>0,02 - 0,27</u> | 0,000003 (25°C) |
| PFTeDA | Ácido perfluorotetradecanóico | 376-06-7 | C ₁₃ F ₂₇ COOH | 714,1 | <u>1,78 - 1,94</u> | 52,3 - 135 | 218 - 301 | <u>0,1</u> | 0,3 (25°C) |
| PFSAs Ácidos perfluorosulfônicos | | | | | | | | | |
| PFBS | Ácido perfluorobutano sulfônico | 375-73-5 | C ₄ F ₉ SO ₃ H | 300,1 | <u>1,81 - 1,85</u> | <u>20,4 - 70,4</u> | 80 - 214 | <u>631</u> | <u>510 - 30010</u> |
| PFPeS | Ácido perfluoropentano sulfônico | 2706-91-4 | C ₅ F ₁₁ SO ₃ H | 350,1 | <u>1,81 - 1,84</u> | <u>10,7 - 78,4</u> | 198 - 225 | <u>0,4 - 10,9</u> | <u>8,1 - 1719</u> |
| PFHxS | Ácido perfluorohexano sulfônico | 355-46-4 | C ₆ F ₁₃ SO ₃ H | 400,1 | 1.841 | <u>26,7 - 73,2</u> | 218 - 452 | 0,61 - 58,9 | <u>6,2 (25°C)</u> |
| PFHpS | Ácido perfluoroheptano sulfônico | 375-92-8 | C ₇ F ₁₅ SO ₃ H | 450,1 | <u>1,814 - 1,89</u> | <u>24,9 - 73,1</u> | <u>206 - 250</u> | <u>0,3 - 2,7</u> | <u>0,04 - 562,6</u> |

Tabela 01 – Principais propriedades químicas conhecidas

| Acrônimo | Nome do composto | CAS Nº | Fórmula Molecular | Peso molecular médio (g/mol) | Densidade (g/cm³) | T _f (ºC) | T _e (ºC) | p ^a (Pa) | S ^a (mg/L) |
|--|---|-------------|--|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|
| PFOS | Ácido perfluoroctanossulfônico | 1763-23-1 | C ₈ F ₁₇ SO ₃ H | 500,1 | <u>1,84 - 1,85</u> | <u>15,2 - 73,5</u> | 219 - 262 | 0,27 - 6,8 | <u>910 (25°C)</u> <u>0,2 - 570</u> |
| PFNS | Ácido perfluorononano sulfônico | 68259-12-1 | C ₉ F ₁₉ SO ₃ H | 550,1 | <u>1,84 - 1,88</u> | <u>13,4 - 76,5</u> | <u>224 - 272</u> | <u>0,02 - 1,5</u> | <u>0,0002 - 222,2</u> |
| PFDS | Ácido perfluorodecano sulfônico | 335-77-3 | C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H | 600,1 | <u>1,83 - 1,93</u> | <u>11,6 - 85,2</u> | <u>224 - 284</u> | 0,7 | 2,4 |
| FTCAs Ácidos carboxílicos fluororoteloméricos | | | | | | | | | |
| 5:3 FTCA | 5:3 Ácido carboxílico de fluororotelomero | 914637-49-3 | C ₅ F ₁₁ (CH ₂) ₂ COOH | 342,1 | | <u>42,4 - 57,3</u> | <u>181</u> | <u>10,1</u> | <u>71,8</u> |
| 6:2 FTCA | 6:2 Ácido carboxílico de fluororotelomero | 53826-12-3 | C ₆ F ₁₃ CH ₂ COOH | 378,1 | <u>2,235</u> <u>1,64 - 1,67</u> | <u>13,7 - 66,4</u> | <u>175 - 193</u> | <u>5,75 - 10,47</u> | <u>444 - 559</u> |
| FTSAs Ácidos sulfônicos fluororoteloméricos | | | | | | | | | |
| 4:2 FTSA | Ácido sulfônico de fluororotelomero 4:2 | 757124-72-4 | C ₄ F ₉ (CH ₂) ₂ SO ₃ H | 328,2 | | <u>107</u> | <u>216</u> | <u>0,3</u> | <u>27934</u> |
| 6:2 FTSA | Ácido sulfônico de fluororotelomero 6:2 | 27619-97-2 | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ H | 428,2 | <u>1,64 - 1,71</u> | <u>18,7 - 80,7</u> | <u>219 - 272</u> | <u>0,1</u> | <u>1323</u> |
| 8:2 FTSA | Ácido sulfônico de fluororotelomero 8:2 | 39108-34-4 | C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₂ SO ₃ H | 528,2 | <u>1,69</u> | <u>16,8 - 91,1</u> | <u>224 - 293</u> | <u>0,01</u> | <u>57,9</u> |
| FASAs Perfluoroalcanossulfonamidas | | | | | | | | | |
| FOSA/PFOSA | Perfluoroctanossulfonamida | 754-91-6 | C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂ | 499,1 | <u>1,78 - 1,79</u> | 30,1 - 155 | <u>194 - 253</u> | 0,09 - 0,25 | <u>0,2 - 4,45</u> |
| MeFOSA | N-metil perfluoroctano sulfonamida | 31506-32-8 | C ₈ F ₁₇ SO ₂ NHCH ₃ | 513,2 | <u>1,62 - 1,71</u> | <u>21,2 - 92,6</u> | <u>198 - 261</u> | <u>0,3</u> | <u>0,2</u> |
| EtFOSA | N-etil perfluoroctano sulfonamida | 4151-50-2 | C ₈ F ₁₇ SO ₂ NHCH ₂ CH ₃ | 527,2 | <u>1,60 - 1,67</u> | 23,3 - 98,1 110 - 196 197 - 259 | | <u>0,16 (20°C)</u> | <u>0,06</u> |
| FASEs Perfluoroalcanossulfonamidoetanois | | | | | | | | | |
| FOSE | Perfluoroctano Sulfonamidoetanol | 10116-92-4 | C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(CH ₂) ₂ O _H | 543,2 | | <u>90,9</u> | <u>221</u> | <u>0,004</u> | <u>0,9</u> |
| MeFOSE | N-metil perfluoroctano sulfonamidoetanol | 24448-09-7 | C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)(CH ₂) ₂ OH | 557,2 | <u>1,69 - 1,76</u> | 29,1 - 95 | <u>186 - 300</u> | <u>0,002 - 0,7</u> | <u>0,72 - 0,81 (25°C)</u> |
| EtFOSE | N-etil perfluoroctano sulfonamidoetanol | 1691-99-2 | C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₂ OH | 571,3 | 1,71 | 32,2 - 102 | <u>193 - 317</u> | <u>0,5 (20°C)</u> | <u>0,87 - 0,89 (25°C)</u> |

Tabela 01 – Principais propriedades químicas conhecidas

| Acrônimo | Nome do composto | CAS Nº | Fórmula Molecular | Peso molecular médio (g/mol) | Densidade (g/cm³) | T _f (ºC) | T _e (ºC) | p ^a (Pa) | S ^a (mg/L) |
|---|---|---|--|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|---|
| FASAAs | | Ácidos perfluoroalcanossulfonamidoacéticos | | | | | | | |
| FOSAA | Ácido perfluoroctano sulfonamido acético | 2806-24-8 | C ₈ F ₁₇ SOONHCH ₂ CO ₂ H | 557,2 | <u>1,69 - 1,79</u> | <u>54,8 - 191</u> | <u>263 - 319</u> | <u>0,0002 - 1,9</u> | <u>0,5 - 75,2</u> |
| MeFOSAA | Ácido N-metil perfluoroctano sulfonamido acético | 2355-31-9 | C ₈ F ₁₇ SOON(CH ₃)CH ₂ CO ₂ H | 571,2 | <u>1,75 - 1,82</u> | <u>66,8 - 135</u> | <u>204 - 327</u> | <u>0,004 - 2,4</u> | <u>0,7 - 147,4</u> |
| EtFOSAA | Ácido N-Etil Perfluoroctano Sulfonamido Acético | 2991-50-6 | C ₈ F ₁₇ SOON(C ₂ H ₅)CH ₂ CO ₂ H | 585,2 | <u>1,71 - 1,81</u> | <u>64,9 - 129</u> | <u>204 - 343</u> | <u>0,0003 - 1,7</u> | <u>0,00007 - 244,6</u> |
| FTOHs | | Álcoois fluoroteloméricos | | | | | | | |
| 4:2 FTOH | Álcool fluororotelomérico 4:2 | 2043-47-2 | C ₄ F ₉ (CH ₂) ₂ OH | 264,1 | 1,59 | <u>-43,7 - 3,96</u> | 102 - 137,5 | <u>204 - 1670</u> | 974 (22,5°C) 87,1 - 1076 |
| 6:2 FTOH | Álcool fluororotelomérico 6:2 | 647-42-7 | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₂ OH | 364,1 | 1,651 | -35 - 31,5 | 90 - 174 | 18 - 876 | 18,8 (22,5°C) |
| 8:2 FTOH | Álcool fluororotelomérico 8:2 | 678-39-7 | C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₂ OH | 464,1 | <u>1,54 - 1,63</u> | -0,998 - 61,6 | 154 - 203 | 3 (21°C) | 0,162 - 0,226 (22,3°C) 0,084 - 0,19 (25°C) |
| 10:2 FTOH | Álcool fluororotelomérico 10:2 | 865-86-1 | C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₂ OH | 564,1 | <u>1,66 - 1,68</u> | -2,65 - 95 | 179 - 238 | 0,1 - 144 | 0,011 (22,5°C) |
| Químicos de Substituição de PFAS | | | | | | | | | |
| HFPO-DA ^c | Ácido de óxido hexafluoropropileno dímero | 13252-13-6 | C ₃ F ₇ O(CF ₂) ₂ COOH | 330,19 | <u>1,69 - 1,85</u> (20°C) | <u>30,9</u> <u>< -40</u> | <u>129 - 145</u> | <u>100 - 300</u> | <u>165,1</u> |
| ADONA | Ácido 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoico | 919005-14-4 | CF ₃ O(CF ₂) ₃ OC ₂ HF ₃ COOH | 378,1 | | <u>44,5</u> | <u>183</u> | <u>23,44</u> | <u>3145</u> |
| 11Cl-PF3OUdS | Ácido 11-cloroecosafluoro-3-oxaundecano-1-sulfônico | 763051-92-9 | Cl(CF ₂) ₈ O(CF ₂) ₂ SO ₃ H | 632,6 | | <u>74,1</u> | <u>224</u> | <u>1,9</u> | <u>3</u> |
| 9Cl-PF3ONS | Ácido 9-clorohexadecafluoro-3-oxanona-1-sulfônico | 756426-58-1 | Cl(CF ₂) ₆ O(CF ₂) ₂ SO ₃ H | 532,6 | | <u>72,1</u> | <u>224</u> | <u>1,3</u> | <u>1</u> |

T_f = Temperatura de fusão

T_e = Temperatura de ebulição

p = Pressão de vapor em estado líquido, a 25°C

S = Solubilidade

CMC = Concentração Micelar Crítica

O sublinhado indica que o valor é calculado ou baseado em modelagem

5.3. Transporte

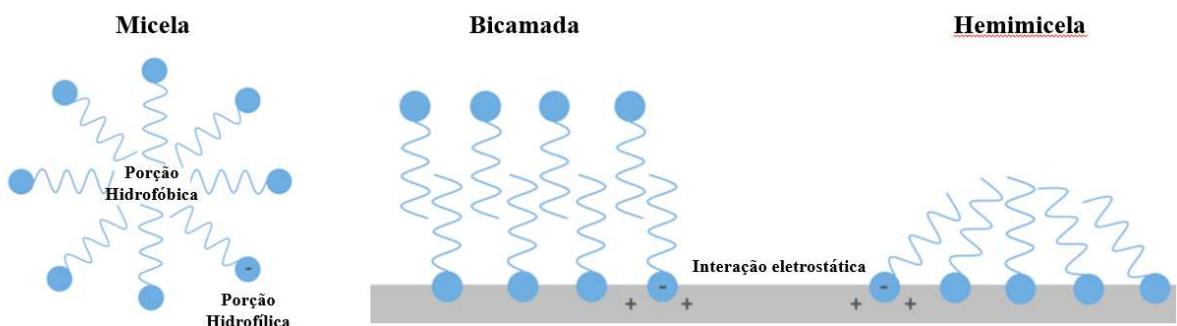
As propriedades físico-químicas e a interação com o meio ambiente irão definir como esses compostos se comportam após serem liberados.

Segundo o ITCR (2021) a estrutura molecular dos PFAS mais comumente detectados no ambiente possuem uma cauda de carbono-flúor com característica hidrofóbica e geralmente lipofóbica, que não é atraída pela água e nem pela matéria orgânica apolar, e uma cabeça formada por grupo funcional, que pode ser polar e hidrofílico (atraído pela água). Essas duas tendências concorrentes dos dois trechos da molécula associadas a heterogeneidade do solo subsuperficial, como diferentes cargas superficiais, variação no conteúdo de carbono orgânico do solo, a interface entre água e ar, e interação com outros contaminantes, podem levar a uma ampla distribuição e de forma desigual no ambiente.

Segundo o ITCR (2021) devido à alta solubilidade aquosa desses compostos, não é comum a ocorrência de PFAS no ambiente como uma fase separada (por exemplo, PFAS sólido, LNAPL PFAS ou DNAPL PFAS).

Muitos compostos possuem propriedade de surfactante, que é a tendência de reduzir a tensão superficial da água e formar espumas. De acordo com o ITCR, essa propriedade, associada a característica lipofóbica/hidrofóbica da cauda de carbono-flúor, pode contribuir para a agregação desses compostos nas interfaces ar-água, retardando a migração de PFAS na subsuperfície. Quando esses compostos estão presente em altas concentrações, pode haver a formação de agregados em forma de micelas, hemimicelas ou estruturas de bicamadas (**Figura 03**), onde as porções hidrofóbicas interagem entre si e as porções hidrofílicas interagem com a fase aquosa, formando um líquido de fase separada visível que flutua na superfície da água, devido à redução da tensão superficial, e ainda segundo o ITCR, esse comportamento contribui para o enriquecimento de PFAS na micro camada de superfície da água (interface ar-água) que, combinado com fatores ambientais como ventos, ondas ou outras forças turbulentas que introduzem ar na água, podem levar à formação de espumas acima da superfície da água.

Figura 03 - Ilustração da formação de Micelas, Bicamadas e Hemimicelas em PFAS



Fonte: ITCR, 2021.

Segundo Miranda (2021), a maior parte dos PFAS mais persistentes apresentam como característica comum a baixa volatilidade, o que torna o ambiente aquático uma importante via de transporte para esses compostos. Ao entrar em corpos d'água, seja por fontes diretas ou indiretas (por exemplo, através da degradação de seus compostos precursores), os PFAS podem ser transportados por longas distâncias, até adentrarem no ambiente marinho, se espalhando através das correntes oceânicas e até mesmo pelo *spray* marinho, além de se acumularem em solos, sedimentos e/ou na biota.

O particionamento para a fase sólida de solos e sedimentos pode ocorrer, na zona saturada, principalmente por adsorção ao carbono orgânico (através de interações hidrofóbicas), ou através de interações eletrostáticas. Segundo ITCR (2021), os compostos de cadeia longa tendem a adsorver mais no carbono orgânico presente em solos e sedimentos do que os compostos de cadeia curta, tendo seu transporte mais retardado no ambiente.

O transporte para a atmosfera pode se dar através de emissões atmosféricas provenientes de chaminés industriais, atividades de combate a incêndios, incineração ou combustão de materiais. Além do particionamento direto para a fase gasosa através da volatilização, o transporte desses compostos para o ar ambiente também pode se dar através da associação com aerossóis e outras pequenas partículas, que podem transportar esses contaminantes por longas distâncias.

As fontes de exposição no ambiente e as características dos compostos vão determinar as vias de entrada e acumulação desses compostos nas diferentes matrizes ambientais, segundo

Miranda (2021), e os organismos podem assimilar os PFAS através do contato direto com sedimento e/ou solo contaminado, contato com a água contaminada (bioconcentração), ingestão de alimentos (bioacumulação), contribuindo para a biomagnificação desses compostos em diferentes níveis tróficos.

5.4. Toxicidade e Efeitos na Saúde Humana

A principal forma de exposição da população aos compostos citados no presente trabalho se dá através da ingestão de alimentos ou de água contaminada, entretanto outras vias de exposição também exercem contribuição significativas, como o contato dérmico e a inalação desses compostos.

Atualmente, os compostos mais estudados com relação aos efeitos na saúde humana são os PFOS e PFOA. Segundo CETESB (2018b), estudos toxicológicos mostram que os PFOS não se acumulam nas células de gorduras, entretanto esse composto tem afinidade para a ligação com as proteínas, que faz com esses compostos sejam encontrados ligados à albumina em diferentes tecidos de animais e no sangue humano, e se acumulam em órgãos como fígado, que sofre aumento de tamanho como resposta a altas doses de exposição a esses compostos, e também na vesícula biliar.

Ainda segundo CETESB (2018b), alguns estudos com seres humanos mostram que a exposição ao PFOS e outros compostos perfluorossilicados podem causar hipertensão arterial durante a gravidez (pré-eclâmpsia), ultrapassar a barreira placentária, ser encontrado no leite materno, além de possuir a capacidade influenciar na diminuição do peso corpóreo de recém-nascidos. Como efeitos adversos na saúde humana são observadas interferências na fertilidade e nos hormônios naturais corpóreos, como disfunção da tireoide e outras implicações relacionados a desregulação endócrina, aumento dos níveis de colesterol no sangue, incidência de câncer nos rins e em testículos de adultos, além de afetarem o sistema imunológico.

O PFOA é classificado como pertencente ao grupo de compostos possivelmente cancerígenos pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), com base em evidências de carcinogenicidade limitadas em seres humanos (câncer de testículo e rins) e em animais de experimentação (CETESB, 2018).

O maior estudo realizado até o momento sobre os efeitos da exposição a PFOA (Ácido Perfluoroctanóico, também conhecido como C8) à saúde humana foi realizado pelo *C8 Science Panel*, através de entrevistas e coletas de amostras de sangue de 69 mil pessoas (entre 2005 e 2006), em comunidades afetadas por lançamentos, desde 1950, no ar e no Rio Ohio, provenientes da fábrica da *Washington Works* (antiga DuPont) em *Parkersburg, West Virginia* - Estados Unidos. A principal conclusão desse estudo (*C8 Science Panel*, 2013) foi a provável correlação entre a exposição à PFOA e seis categorias de doenças: colesterol alto, colite ulcerosa, doença da tireoide, câncer testicular, câncer renal e hipertensão induzida pela gravidez.

Segundo o ITCR (2021) de uma forma geral, os compostos de cadeia curta são excretados mais rapidamente do que os de cadeia longa em humanos e outras espécies de mamíferos, e as taxas de excreção podem variar substancialmente entre as espécies e, em alguns casos, também variar entre machos e fêmeas da mesma espécie.

Ainda segundo o ITCR, embora muitos estudos relevantes para os efeitos na saúde tenham sido desenvolvidos nos últimos anos, ainda existem diversas lacunas no conhecimento que são importantes para a compreensão desses efeitos, a saber:

- Dados de meias-vidas humanas e dados toxicocinéticos inexistentes para alguns PFAS encontrados na água potável e em outros meios ambientais.
- Ausência de dados epidemiológicos de comunidades expostas a compostos como AFFF (utilizados em espumas de combate a incêndio), PFOS (amplamente utilizados em indústrias e bens de consumo) e/ou outros PFAS na água potável.
- Necessidade de estudos toxicológicos sobre os efeitos das misturas de PFAS.
- Necessidade de estudos multigeracionais dos efeitos reprodutivos e no desenvolvimento humano.
- Grande parte dos milhares de PFAS possuem limitados ou inexistentes dados de toxicidade, incluindo compostos atualmente em uso comercial.
- Estudos de toxicidade crônica e carcinogenicidade estão atualmente disponíveis para apenas quatro PFHxA, PFOA, PFOS e GenX. São necessários os desenvolvimentos de estudos para os compostos PFHxS, PFNA, ADONA e outros PFAS aos quais humanos podem ser expostos.

5.5. Amostragem

Locais que possuem potenciais fontes de PFAS e precisam de atividades de investigação e/ou remediação ambiental, são todos os tipos de indústrias relacionadas a produção primária de PFAS ou relacionadas a bens de consumo, como produtos antiaderentes, resistentes ao calor, manchas, impermeabilizantes, locais de treinamentos e de aplicações históricas de espumas de combate a incêndios, aterros sanitários, etc.

A amostragem de PFAS é desafiadora devido as fontes potenciais a substancia estarem presentes em diversos tipos de produtos comumente utilizados, como protetores solares, embalagens de comida, alguns tipos de tecidos de roupas, além da presença de fluoropolímeros e de Teflon em equipamentos e materiais utilizados durante atividades de amostragens (como bailers, mangueiras, bombas, amostradores passivos, etc.). Tanto a amostragem, quanto as análises laboratoriais desses compostos exigem um elevado nível de rigor, visando mitigar as diversas fontes de interferências de contaminação cruzada, para que os resultados obtenham um nível satisfatório de exatidão e precisão necessários para o desenvolvimento do Modelo Conceitual da Área e para embasar as decisões de projeto.

Segundo o ITCR (2021), as informações sobre a coleta de amostras para análises de PFAS são escassas, com poucos documentos de orientação disponíveis para referência de um profissional, e poucos estudos sobre o potencial de contaminação cruzada proveniente dos materiais de amostragem comumente usados, portanto, a maioria dos documentos de orientação adotam uma abordagem conservadora na implementação das medidas de prevenção de contaminação cruzada, como por exemplo, a seleção de equipamento de proteção individual (EPI) adequados, documentação de protocolos para manuseio de amostras e procedimentos de descontaminação, tipo de material utilizado que possam entrar em contato com a amostra e implementação de protocolos de garantia/controle de qualidade (QA/QC).

Embora a amostragem de água, solo, sedimento, ar, biota, e outros meios seja semelhante à amostragem de outros compostos químicos, a amostragem para análise de PFAS deve ser precedida de várias considerações e protocolos específicos. A acurácia do Modelo Conceitual da Área é de fundamental importância para o entendimento de informações como histórico de usos atuais e anteriores do local, histórico de fabricação e/ou utilização de PFAS e de outros possíveis contaminantes, e até mesmo de atividades de remediação realizadas no local (devido

a possíveis interferências geoquímicas) são importantes para determinar todas as possíveis fontes de PFAS que possam ocorrer.

Segundo o ITCR (2021) a comunicação com o laboratório é um ponto muito importante durante o planejamento e execução do projeto. As amostras coletadas em áreas com suspeitas de possuírem altas concentrações de PFAS devem ser comunicadas ao laboratório para que os procedimentos necessários de preparação de amostras sejam implementados visando evitar a contaminação de seus equipamentos e consequentemente das demais amostras analisadas. Outro ponto importante é a água utilizada para a coleta dos brancos de campo (brancos de campo e de descontaminação de equipamentos) que deve ser fornecida pelo laboratório junto com uma documentação que comprove que a água fornecida para utilização em campo é livre de PFAS – ou seja, possuir concentrações menores que o limite de detecção ou menores que a metade do limite de quantificação laboratorial, visando garantir que água utilizada para a coleta dos brancos não introduza um viés inaceitável nas amostras coletadas.

De acordo com o ITCR (2021) os materiais que deve ser evitados durante a coleta de amostras para análises de PFAS, devido a possíveis interferências nos resultados das análises incluem (e não estão limitados a) os seguintes: Revestimentos impermeáveis contendo PFAS, Teflon - politetrafluoretileno (PTFE), etileno-propileno fluorado (FEP), etileno tetrafluoroetileno (ETFE), polietileno de baixa densidade (LDPE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), compostos de rosca de tubo e fita. Algumas vezes não será viável a total exclusão de materiais que possam causar interferências nas amostras coletadas (como por exemplo a eventual necessidade de utilização de trajes de *Tyvek* como EPI específico), porém é necessário que os riscos de contaminação cruzada sejam conhecidos em cada projeto e avaliados caso a caso.

As recomendações com relação às frascarias para coleta de amostras dependem do método analítico que será utilizado pelo laboratório, e, assim como a água para utilização na coleta de brancos, a frascaria deve ser fornecida pelo laboratório juntamente com documentação de comprovação como sendo livres de PFAS. De acordo com o ITCR, para minimizar os efeitos da sorção do analito nos recipientes de amostra, o laboratório deve analisar a amostra como um todo, incluindo o água de enxágue do frasco de amostra, entretanto se a amostra coletada for conhecida por conter altas concentrações (intervalo de ppm) de PFAS, a perda devida à adsorção no frasco torna-se insignificante e, portanto, a amostra não precisaria ser analisada por inteiro.

Segundo o ITCR, atualmente as orientações e métodos analíticos emitidos pela USEPA contemplam apenas a matriz água potável (USEPA 537.1 e 533), contendo informações específicas que incluem amostragem, preservação, transporte, armazenamento, entre outras; porém orientações e métodos para água não potável e para outras matrizes devem ser publicadas em um futuro próximo.

Com relação aos procedimentos de descontaminação, todo o equipamento de amostragem deve ser completamente descontaminado antes da mobilização para cada área e entre os locais de amostragem; é importante ressaltar que os detergentes ou sabões utilizados em campo não contenham fluorosurfactantes em sua composição. Equipamentos grandes como perfuratrizes podem ser lavados com água potável utilizando uma lavadora de alta pressão, e na medida do possível, também serem enxaguados com a água livre de PFAS (por exemplo, as partes que entram em contato direto com as amostras a serem coletadas).

6. DISCUSSÃO DE ESTUDOS BRASILEIROS

Em 2009, os PFOS foram incluídos no Anexo B da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), o que significa que medidas de restrição produção e uso de PFOS devem ser tomadas. Atualmente três grupos estão sob regulamentação pela Convenção de Estocolmo (i.e., PFOA, PFOS, perfluorooctano sulfônico fluoreto (POSF-F) e seus sais).

O Brasil apesar de estar de acordo com a Convenção de Estocolmo sobre POPs desde 2001, o que inclui a identificação e gestão de áreas contaminadas por PFOS (MMA, 2018), ainda não estabeleceu valores orientadores para solo e água subterrâneas impactados pelo composto.

O PFOA e seu sal de amônio estão entre as chamadas “substâncias consideradas de grande preocupação”. A Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA) publicou diferentes pareceres científicos sobre estas substâncias e recomendou a monitorização da sua presença e a investigação detalhada sobre os efeitos em humanos.

Atualmente não existe legislação comunitária sobre PFAS na água, consequentemente, cada país adotou os seus próprios limites de referência. No Brasil, o CONAMA, ou a CETESB, não estabeleceram valores orientadores para solo e água subterrâneas impactados por PFAs. Nos Estados Unidos, o órgão ambiental ainda não adotou um valor formal de referência, portanto cada estado americano adotou um valor de referência distinto que variam entre 1 a 70

ng/L. Na Europa também já existem países que estabeleceram valores de referência para alguns compostos do grupo PFAS.

Os primeiros estudos com avaliação de PFAS no Brasil datam de meados dos anos 2000. Kannan et al. (2004), avaliou a presença de PFAS no sangue humano e os resultados apontam que os PFOS foram os principais compostos encontrados nas amostras de sangue avaliadas, porém em concentrações relativamente menores em comparação aos outros países estudados. Os próximos estudos que se tem registro avaliaram as presenças de compostos do grupo dos PFAS na biota da região sul e sudeste do Brasil, identificando a presença de PFOS em amostras de tecidos hepáticos de golfinhos da Baía de Guanabara – RJ (Dorneles et al., 2008), e golfinhos do Rio Grande de Sul (Leonel et al., 2008). A presença de PFOS e PFOA foi identificada em amostras de tecido hepático de golfinhos da região da Foz do Rio Paraíba do Sul, em amostras de água marinha costeira da Baía de Guanabara (Quinete et al., 2009), e em amostras de água estuarina da Baía de Todos os Santos – BA (Gilljam et al., 2016). Em 2018 esses compostos também foram identificados na região Sul da Bahia, em solo, sedimentos, amostras de água marinha costeira, e também em folhas de eucalipto – esta última devido ao manejo da cultura através da utilização de um formicida a base de PFAS, o Sulfluramida (Nascimento et al., 2018).

A **Tabela 2** sumariza as concentrações e tipo de PFAS identificados nos estudos citados.

Tabela 2 - Sumário dos resultados de perfluorooctano sulfônico (PFOS) e ácido perfluorooctanóico (PFOA) dos estudos avaliados

| Referência | Matriz | Local | PFOS | PFOA | Num. de PFAS |
|--------------------------|----------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Dorneles et al. (2008) | Golfinho Tecido hepático | Baía de Guanabara | 43,0 - 2431 ng g ⁻¹ | < 7,3 ng g ⁻¹ | 4 |
| Leonel et al. (2008) | Lobos marinhos - Tecido hepático | Rio Grande do Sul | < 0,10 - 21,6 ng g ⁻¹ | < 0,20 ng g ⁻¹ | 10 |
| | Golfinhos - Tecido hepático | Rio Grande do Sul | 3,60 - 42,0 ng g ⁻¹ | < 0,20 ng g ⁻¹ | 10 |
| Quinete et al. (2009) | Ostra | Baía de Guanabara - RJ | < 0,95 - 4,46 ng g ⁻¹ | < 0,84 - 6,02 ng g ⁻¹ | 10 |
| | Peixes - Tecido hepático | Baía de Guanabara/rio Paraíba do Sul - RJ | < 0,62 - 28,9 ng g ⁻¹ | < 0,46 - 1,42 ng g ⁻¹ | 10 |
| | Golfinho - Tecido hepático | Rio Paraíba do Sul- RJ | 25,9 - 149 ng g ⁻¹ | 0,70 - 1,86 ng g ⁻¹ | 10 |
| | Água marinha costeira | Baía de Guanabara - RJ | 0,40 - 0,92 ng L ⁻¹ | 0,77 - 3,25 ng L ⁻¹ | 10 |
| | Água marinha costeira | Foz do rio Paraíba do Sul - RJ | < 0,10 - 0,69 ng L ⁻¹ | < 0,09 - 1,22 ng L ⁻¹ | 10 |
| Gilljam et al. (2016) | Água estuarina | Baía de Todos os Santos - BA | 63,0 - 1061 ng L ⁻¹ | 92,0 - 298 ng L ⁻¹ | 21 |
| Nascimento et al. (2018) | Folha de eucalipto | Sul da Bahia | 226 - 322 pg g ⁻¹ | < 26,0 pg g ⁻¹ | 19 |
| | Água marinha costeira | Sul da Bahia | 186 - 2850 pg g ⁻¹ | 141 - 3310 pg g ⁻¹ | 19 |
| | Solo | Sul da Bahia | 297 - 3770 pg g ⁻¹ | < 26,0 pg g ⁻¹ | 19 |
| | Sedimento | Sul da Bahia | 7,00 - 37,0 pg g ⁻¹ | 14,0 - 58,0 pg g ⁻¹ | 19 |

A coluna “Num. de PFAS” está relacionada ao número de compostos do grupo analisados em cada estudo.

As presenças de PFOS e PFOA também foram encontrados em amostras de água engarrafada e de água de torneira (Schwanz et al., 2016) da região sul do país.

Apesar de a tendência na Europa e Estados Unidos ser de redução na produção e utilização de PFAS de cadeia longa, segundo Miranda (2021) alguns desses compostos (por exemplo, EtFOSA, POSF e PFOS) ainda são amplamente utilizados no Brasil, podendo representar riscos para o meio ambiente e para a população humana através da ingestão de água e organismos contaminados.

Segundo Gilljam et al. (2016), o Sulfluramida (N-Etil perfluorooctano sulfonamida, EtFOSA), composto precursor de PFOS com utilização banida em diversos lugares do mundo, é um formicida fluorado largamente utilizado na silvicultura no Brasil, para combater formigas de corte principalmente em plantações de Eucalipto e de Pinus desde 1993, como sendo uma alternativa menos tóxica e persistente do que o pesticida organoclorado Mirex.

Segundo Gilljam et al. (2016), apesar dos esforços globais para eliminar gradualmente as substâncias relacionadas com os PFOS, no Brasil os registros públicos de importação e exportação existentes apontam para um aumento expressivo de sua utilização no país. Os dados apresentados mostram que de 2003 a 2013, a fabricação brasileira de Sulfluramida aumentou de 30 para 60 toneladas/ano. Durante esse período, os registros de importação mostram que menos de 1,3 toneladas/ano foram importadas, e as exportações brasileiras aumentaram de aproximadamente 0,3 para 2 toneladas/ano. De acordo com os dados cumulativos de 2004 a 2015, as maiores exportações de EtFOSA produzida no Brasil foram exportadas para Argentina (7,2 toneladas), Colômbia (2,07 toneladas), Costa Rica (1,13 toneladas), Equador (2,16 toneladas) e Venezuela (2,4 toneladas).

Com relação às vendas internas, o autor aponta que entre 2004 e 2013 houve um crescimento nas vendas internas de 23 para 58 toneladas por ano, e desse montante, aproximadamente 87% das vendas ocorreram nos estados de Minas Gerais (33,6 toneladas), Mato Grosso do Sul (25,6 toneladas), São Paulo (22 toneladas), Bahia (11,7 toneladas) e Espírito Santo (8 toneladas).

Segundo Miranda (2021), o Brasil está entre os maiores importadores do inseticida Sulfluramida no mundo. Além da utilização de PFAS como formicida, outras fontes de PFAS para o meio ambiente também devem ser consideradas, visto que os resíduos industriais e

domésticos também são responsáveis por grandes quantidades das emissões desses compostos para o meio ambiente no Brasil,

Além do estudo de Nascimento et al. (2018), o uso de Sulfluramina no Sul da Bahia como fonte de PFAS também foi avaliada no estudo de Miranda (2021), através do estudo da degradação deste composto em solos de mangues contaminados, biomagnificação ao longo da cadeia trófica na Baía de Todos os Santos, e avaliação de padrões de ocorrência de PFAS associados à circulação do Oceano Atlântico Tropical.

Com relação a bioacumulação em estuário tropical, todos os organismos analisados (bivalves, crustáceos, *polychaeta* e peixes) apresentaram detecções, e conclui que os compostos PFOS, PFNA e EtFOSA foram considerados bioacumuladores nesta cadeia alimentar, embora a bioacumulação deste último tenha sido encontrada em menores detecções, todas as detecções são consideradas preocupantes, dado o potencial de exposição a riscos à saúde humana para humanos via consumo desses organismos.

Com relação ao padrão de distribuição de PFAS associado à circulação oceânica, Miranda (2021) conclui que a menor ocorrência de PFOS ao norte do Atlântico Tropical refletem restrições na utilização e produção desses compostos pela Europa e Estados Unidos, e em contraponto, o uso de Sulfluramida no Brasil pode ter contribuído para a presença de FOSA e PFOS no Atlântico Sul, particularmente, na costa do Rio de Janeiro – e esta possui um fenômeno de ressurgência costeira que também contribui para o espalhamento dos PFAS em profundidade, e atua trazendo compostos de massas d'água intermediárias para a superfície.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve por objetivo principal apresentar e discutir informações atualizadas sobre o conhecimento de PFAS no país e no mundo, através de uma revisão bibliográfica de publicações científicas e governamentais, apresentando um resumo de tópicos necessários para o entendimento de questões que afetam a sociedade, como informações sobre as fontes potenciais, formas de ocorrências e transporte no meio ambiente, bem como fazer uma breve discussão sobre alguns procedimentos de campo atualmente recomendados, além de apresentar brevemente estudos de casos nacionais, visando contribuir com o aprendizado brasileiro sobre o tema.

De acordo com as publicações apresentadas neste trabalho, é notável a necessidade de desenvolvimento de novas pesquisas científicas sobre o tema, envolvendo principalmente estudos que avaliem efeitos na saúde humana, o desenvolvimento de métodos analíticos para correta quantificação desses compostos e o desenvolvimento de valores orientadores para os principais compostos PFAS utilizados no país, necessários para o gerenciamento adequado de sites contaminados, e para o gerenciamento de riscos de exposição populacional a esses contaminantes.

As informações disponibilizadas pela EPA (2019) sobre as rotas de exposição humana incluem uso de produtos de consumo, exposição ocupacional de trabalhadores e/ou relacionada ao consumo de alimentos e água contaminada; especial atenção deve ser dada às seguintes vias de exposição: consumo de água, mesmo que proveniente de sistemas de tratamento da rede pública ou privada, que estejam no raio de influência de liberações de PFAS no meio ambiente (como por exemplo regiões próximas a indústrias, aterro sanitário, e locais de utilização de alguns tipos de espumas de combate a incêndios); consumo de vegetais ou carne de animais que foram expostos a liberações desses compostos no ambiente; alimentos embalados com produtos contendo PFAS (por exemplo, embalagens de fast-food, sacos de pipoca para micro-ondas, papéis resistentes a oleosidade, etc.); uso ou exposição a produtos domésticos ou poeira contendo PFAS, incluindo tecidos repelentes de manchas e água (como impermeabilizantes de carpetes, roupas e calçados), produtos antiaderentes (por exemplo, utensílios de cozinha), polidores, ceras, tintas e produtos de limpeza; e até mesmo exposição fetal através do útero ou contato de recém-nascidos com leite materno para os casos de mães expostas à PFAS.

As análises laboratoriais atualmente estão disponíveis apenas para um seletº grupo de compostos de PFAS, seja pela ausência de métodos analíticos, falta de tecnologia disponível no momento que permita a quantificação desses compostos, e também pelo custo de desenvolvimento de pesquisa e de acesso à tecnologia, como equipamentos modernos – que é mais difícil em países subdesenvolvidos, e que, por sua vez, concentram a produção industrial e utilização dos compostos citados, devido aos custos produtivos menores e a leis ambientais mais brandas.

Atualmente, ainda existem muitas lacunas nas informações públicas disponíveis sobre a presença de compostos de PFAS em processos e produtos industriais e em bens de consumo, e essa informação é crucial não só para o entendimento de questões ambientais mas também porque a população tem o direito de saber o que está consumindo, e de decidir pela utilização, ou não, de produtos que contenham em sua formulação, ou incorporem esses compostos em alguma parte de sua cadeia produtiva, visto serem compostos químicos ainda pouco estudados e que muitas vezes conferem riscos à saúde humana. É necessário que haja um maior envolvimento da sociedade na discussão desse tema, e que órgãos ambientais competentes desenvolvam, junto com o poder público, regras e regulamentações para utilização, registro de inventários de uso (com especificações técnicas, volumes utilizados, subprodutos gerados, etc.), comercialização, descarte, além do desenvolvimento de valores orientadores para os compostos com maiores registros de utilização (passada e atual) no país.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAAS - American Association for the Advancement of Science Center for Scientific Evidence in Public Issues 2021. Addressing Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Drinking Water: Risk Communications for Local and State Leaders. Washington, D.C.: AAAS Center for Scientific Evidence in Public Issues. aaas.org/programs/epi-center/pfas-risk-communications

Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P.J., 2011. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>

CETESB, 2018a. Relatório de viagem - Oficina intermediária do Projeto UNEP/GEF “Continuação do Apoio Regional à Implementação do Plano de Monitoramento Global de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) nos Países da América Latina e Caribe”.

CETESB, 2018b. Ficha de Informação Toxicológica: PFOS, PFOS-F e PFOA.

C8 Science Panel. 2013. The Science Panel Website. Disponível em: <http://www.c8sciencepanel.org/>. Acessado em 02/set/2021.

Concawe 2016. Environmental Fate and Effects of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS). Report No. 8/16.

EPA, 2019. EPA’s Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Action Plan.

EPA, 2021. U.S. Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/pfas>.

Farto, C. D., Athayde Júnior, G. B., Sena, R. F., & Rosenhaim, R. (2021). Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 18, e6. <https://doi.org/10.21168/rega.v18e6>

Dorrance, L. R., Kellogg, S., & Love, A. H. (2017). What You Should Know About Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) for Environmental Claims. *Environmental Claims Journal*, 29(4), 290–304. doi:10.1080/10406026.2017.1377015

Dorneles, P.R., Lailson-Brito, J., Azevedo, A.F., Meyer, J., Vidal, L.G., Fragoso, A.B., Torres, J.P., Malm, O., Blust, R., Das, K., 2008. High accumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in marine tucuxi dolphins (*Sotalia guianensis*) from the Brazilian coast. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5368–5373. <https://doi.org/10.1021/es800702k>

Gilljam, J.L., Leonel, J., Cousins, I.T., Benskin, J.P., 2016. Is Ongoing Sulfluramid Use in South America a Significant Source of Perfluorooctanesulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, and Local Occurrence. *Environ. Sci. Technol.* 50, 653–659. <https://doi.org/10.1021/acs.est5b04544>

ITCR, 2021. Interstate Technology and Regulatory Council. <https://pfas-1.itrcweb.org/>

Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K.S., Loganathan, B.G., Mohd, M.A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J.H., Aldous, K.M., 2004. Perfluorooctanesulfonate

and related fluorochemicals in human blood from several countries. Environ. Sci. Technol. 38, 4489–4495. <https://doi.org/10.1021/es0493446>

Leonel, J., Kannan, K., Tao, L., Fillmann, G., Montone, R.C., 2008. A baseline study of perfluorochemicals in Franciscana dolphin and Subantarctic fur seal from coastal waters of Southern Brazil. Mar. Pollut. Bull. 56, 778–781. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.01.012>

Ministério do Meio Ambiente (MMA), 2018. Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes.

Miranda, D.A., Benskin, J.P., Awad, R., Lepoint, G., Leonel, J., Hatje, V., 2021. Bioaccumulation of Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a tropical estuarine food web. Sci. Total Environ. 754, 142146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142146>

Nascimento, R.A., Nunoo, D.B.O., Bizkarguenaga, E., Schultes, L., Zabaleta, I., Benskin, J.P., Spanó, S., Leonel, J., 2018. Sulfuramid use in Brazilian agriculture: A source of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to the environment. Environ. Pollut. 242, 1436–1443. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.07.122>

OECD (2021), Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance, OECD Series on Risk Management, No. 61, OECD Publishing, Paris.

Quinete, N., Wu, Q., Zhang, T., Yun, S.H., Moreira, I., Kannan, K., 2009. Specific profiles of perfluorinated compounds in surface and drinking waters and accumulation in mussels, fish, and dolphins from southeastern Brazil. Chemosphere 77, 863–869. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.079>

Schwanz, T.G., Llorca, M., Farré, M., Barceló, D., 2016. Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. Sci. Total Environ. 539, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.034>

Science History Institute. 2017. Historical Biography: Roy J. Plunkett. Last Modified December 14 2017. accessed 2021. <https://www.sciencehistory.org/historical-profile/roy-j-plunkett>.

Wang, Z., Dewitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T., 2017. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? Environ. Sci. Technol. 51, 2508–2518. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806>

Raine, T. 2020. What Are Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)? The Magazine for Environmental Managers.

Weinberg, N., Leahy, M., 2020. Sources and Exposures to PFAS. The Magazine for Environmental Managers.