



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

PENTACLOROFENOL

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro

Traduzido e adaptado por Alexandre Pacheco (alexandre.pacheco.1991@gmail.com) e por Lúcia Guilhermino (lguilher@icbas.up.pt), ICBAS e CIIMAR, Universidade do Porto (Portugal)



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



INTRODUÇÃO

O pentaclorofenol (PCP) é um composto orgânico aromático clorado utilizado como inseticida, fungicida, herbicida, desinfetante e aditivo de tintas antiincrustantes. O principal uso do PCP foi como conservante da madeira, aplicado para proteger a madeira da putrefação provocada por fungos e insetos. O PCP também foi usado como um exfoliante pré-colheita em algodão e como biocida em sistemas de água industriais. O PCP foi liberado para o ambiente como resultado do seu fabrico, armazenamento, transporte ou uso. O seu sal de sódio é usado para fins semelhantes e degrada-se rapidamente em PCP. Antes de 1984 (quando se tornou um pesticida de uso restrito), o PCP foi um dos biocidas mais amplamente utilizados nos EUA (EPA, 2010). A produção de PCP e pentaclorofenato de sódio (NaPCP) cessou na UE em 1992. Apesar de já não se produzir PCP nos EUA, este é ainda um produto químico de elevado volume, sendo importado para os EUA em quantidades de 1 milhão de libras ou mais por ano. Em 2012, existiram pelo menos 6 empresas a nível mundial a fabricar PCP, e a produção e importações nos EUA eram de >1 milhão a 10 milhões de libras (EPA, 2013). De acordo com o “Toxics Release Inventory” (TRI), 54% da libertação ambiental total foi para a atmosfera a partir de instalações de fabrico e processamento nos EUA. O PCP também pode ser formado durante a incineração de resíduos de compostos que contêm cloro. O PCP constituiu 8% dos fenóis policlorados formados nos gases de combustão e 10% dos que se formaram em pilhas de gás durante a incineração de resíduos contendo cloro. O PCP também pode ser libertado em emissões como resultado da pirólise do PVC (UNEP.POPS.POPRC, 2013). No período de 1980 a 1996, cerca de 37 toneladas de PCP por ano foram libertadas de um incinerador de resíduos municipais na Hungria (Kovács, G., 2002). O pentaclorofenol é extremamente tóxico para o Homem por ingestão aguda (de curto prazo) e por inalação (RoC Monograf, 2014).



ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PCP E NAPCP

Durante a produção de PCP, as temperaturas e pressões elevadas usadas nos processos resultam na formação de várias moléculas cloradas adicionais. As concentrações destes subprodutos podem ser alteradas por mudanças nas condições do processo de fabrico, mas todas as formas comerciais de PCP contêm subprodutos da sua síntese em quantidades detetáveis (WHO, 2010). O PCP de grau técnico (86% de pureza) também contém fenóis policlorados (tri e tetra), dioxinas de hexaclorobenzeno (tetra-, hexa- e octoclorodibenzeno-*p*-dioxinas) e furanos de hexa-, hepta- e octaclorodibenzo (Collins, 2013), como subprodutos de fabrico. O PCP também é um dos principais produtos do metabolismo do hexaclorobenzeno em mamíferos.

Fórmula do pentaclorofenol (C_6HCl_5O).

Número do registo CAS: 87-86-5.

Fórmula de pentaclorofenato de sódio (C_6Cl_5ONa).

Número do registo CAS: 131-52-2

Na Figura 1 são apresentadas a estrutura química do pentaclorofenol e do pentaclorofenato de sódio.

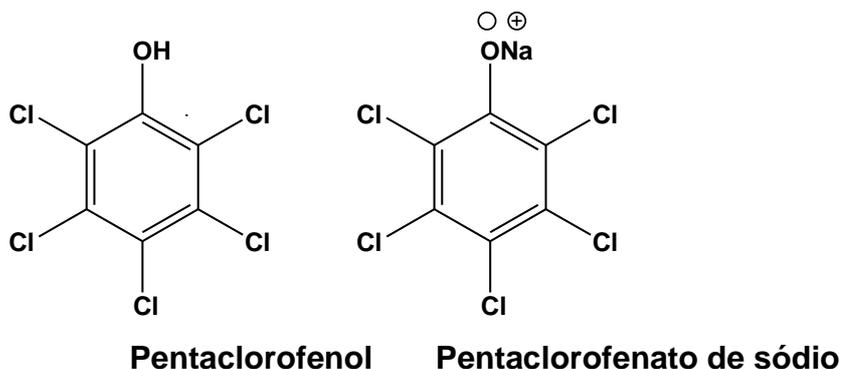


Figura 1. Estrutura química do pentaclorofenol e pentaclorofenato de sódio.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades físicas do PCP.

Tabela 1: Propriedades físicas do PCP

Propriedade	PCP
Peso molecular	266.35
Ponto de fusão	188°C
Ponto de ebulição	310°C
Pressão de vapor (mm Hg)	0.0003 a 25°C
Densidade de vapor relativamente ao ar = 1	1.98
Densidade	1.978 g/cm ³ a 22°C
Solubilidade em água	14 mg/l a 20°C
Coefficiente de partição octanol/água (pKow)	5.12
Constante da lei de Henry a 25 °C	2.45 10 ⁻⁸ atm/m ³ /mole a 22°C

Fonte: ChemIDplus 2013

O PCP puro ocorre como cristais brancos em forma de agulha à temperatura ambiente. Também conhecido como clorofeno, penchlorol e penta, o composto é relativamente volátil, praticamente insolúvel em água ao pH gerado pela sua dissociação (pKa = 4.7) e solúvel na maioria dos solventes orgânicos (WHO, 2010). Os sais de PCP, tais como pentaclorofenato de sódio, são facilmente solúveis em água. O PCP de qualidade técnica consiste em flocos castanhos; o PCP de sódio de grau técnico consiste em grânulos de cor creme. As propriedades físicas e químicas do PCP sugerem evaporação limitada para a atmosfera, miscibilidade limitada em água e associação com partículas do solo. O movimento de PCP nos solos depende da acidez destes.

PERSISTÊNCIA NA ÁGUA, SOLO E SEDIMENTO

O PCP esteve distribuído de forma ubíqua no ambiente no passado, como evidenciado pelos níveis medidos relatados para águas superficiais, águas subterrâneas, água potável, ar ambiental e interior, poeira, solo, sedimentos e alimentos de vários países e períodos (EPA, 2013). O PCP é rapidamente

degradado no ambiente com estimativas de tempo de semivida ambiental de menos de 4 semanas na água; menos de 20 semanas em sedimentos e menos de 10 semanas no solo. PCP é hidroliticamente estável em água a valores de entre 4 e 9. A degradação química de PCP na água ocorre principalmente por foto-degradação. Nas águas superficiais, o PCP degrada-se rapidamente quando exposto à luz solar direta. A fotólise do PCP na água é um processo dependente do pH (EPA, Office of Water 2010). A degradação rápida ocorre com o aumento do pH, quando o composto é dissociado. A forma ionizada é mais sensível à fotodegradação do que a forma protonada. Uma degradação de 90% após 10 horas em águas superficiais a pH = 7,3, respetivamente, foi relatada uma degradação de 40% a pH = 3 após 90 horas (Zheng, 2011). A fotólise em água determina a formação de compostos orgânicos tóxicos, como ácido 2,3-dicloromaleico, 2,3,5,6- e 2,3,4,6-tetraclorofenol, tetraclororresorcinol, tetraclorocatecol, benzoquinonas e dioxinas (PNUMA. POPS. POPRC, 2013). No solo, a madeira tratada com PCP (usada como solução em produtos à base de petróleo ou como o seu sal de sódio numa solução à base de água) pode libertar compostos tóxicos através de volatilização ou lixiviação. O PCP pode ser foto-degradado na superfície da madeira, tornando os compostos degradados disponíveis para lixiviação. Em solo húmido, a fotólise pode produzir 55% de fotodegradação de PCP durante 14 dias. Foi relatada uma degradação máxima de 0,3-0,5 mg / kg por dia em solos contendo 30 mg / kg de PCP e uma taxa de degradação de 82% após 7 meses. O PCP libertado para a atmosfera a partir de madeira tratada pode ser transportado de volta para águas superficiais e solos através de deposição húmida e seca. O PCP atmosférico é transformado via fotólise, por oxidação de radicais livres, com um tempo de semivida de 2 meses, na ausência de água. A fotólise de PCP adsorvido ou em forma de película em presença de oxigênio foi também observada. Os produtos da reação foram semelhantes aos encontrados na fotólise aquosa. A adsorção de PCP a matéria particulada atenuará a taxa deste processo na atmosfera. O PCP libertado para o ar pode ser transportado

ao longo de distâncias substanciais (1.500 a 3.000 km), com tempo de semivida no ambiente de cerca de 1,5 meses (Borysiewicz, 2008).

BIOACUMULAÇÃO DE PCP

A bioacumulação de PCP nos organismos aquáticos é efelavada. Fatores de bioconcentração de 100-1000 foram relatados e dependem do pH, aumentando com a diminuição do pH. A toxicidade também depende do pH do substrato testado. A investigação da toxicidade aguda de PCP a pH = 4, 6 e 9 em organismos vivos mostrou que a toxicidade era máxima a pH = 4 e mínima a pH = 9. A diferença de toxicidade foi atribuída a variações no grau em que o PCP penetrou no organismo testado, uma vez que a pH = 4 o PCP está na forma protonada e, portanto, lipofílico. A pH = 9, o PCP é totalmente ionizado, o que reduz tanto o potencial de penetração nos organismos como o potencial para efeitos tóxicos (UNEP.POPS.POPRC, 2013). Relativamente à bioacumulação de PCP em plantas, não foram encontrados dados sólidos. As propriedades físicas e químicas do PCP sugerem evaporação limitada para a atmosfera, movimentação de PCP para água e associação com partículas orgânicas do solo. A mobilidade e a volatilização de PCP no ambiente a partir de madeira tratada dependem da acidez do meio e aumentam com a temperatura. No ar, solo e águas superficiais, o PCP é submetido a degradação fotolítica, com tempos de semivida atmosférica variando de horas a semanas. A bioconcentração de PCP em organismos aquáticos e o valor de BCF aumentam com a diminuição do pH.

FONTES DE EXPOSIÇÃO

A exposição atual ou passada ao PCP pode ser correlacionada com a sua libertação durante a produção e particularmente durante o processamento e uso, resultando em exposição ocupacional de trabalhadores e do público em geral. No passado, fontes de exposição dos trabalhadores incluíram (1) instalações de produção do agente, (2) instalações de tratamento de madeira e (3) contacto durante o uso ou eliminação da madeira tratada, por contato

dérmico com a substância ou com madeira / produtos tratados e por inalação de ar afetado no local de trabalho. A exposição ocupacional ao PCP ainda ocorre em trabalhadores que tratam a madeira ou entraram em contato com madeira tratada durante as suas atividades de trabalho e contacto durante o uso ou eliminação da madeira tratada ou de resíduos. Foi observada eliminação / redução dos tempos de semividas do PCP entre 4 e 72 dias (UNEP, 2016.). Os subprodutos de síntese do PCP têm tempos de semivida (eliminação) de até 10 anos (Collins, 2013). A exposição das pessoas ao PCP é generalizada devido à sua presença e persistência no ambiente. Esta exposição foi determinada por medidas de níveis de PCP no sangue, fígado, cérebro, rins, baço e gordura corporal e refletem sobretudo exposição a longo prazo (RoC Monograf, 2014). A diminuição da exposição durante um período de 30 a 40 anos (ou mais) até o presente, é consistente com as ações tomadas pela EPA para restringir o uso de PCP como conservante de madeira, cancelando e restringindo usos não-madeireiros em 1987. As principais vias de exposição do público em geral são através da inalação de ar, ingestão de alimentos e exposição a outras potenciais fontes. As libertações de PCP podem resultar da presença de madeira tratada no ambiente, assim como das emissões que ocorrem durante a produção, processamento e uso no tratamento de produtos de madeira. Em alimentos, o PCP foi encontrado em níveis variando de 0,01 a 0,02 ppm em presunto (curado ou assado), peito de frango assado no forno (pele removida), carnes, peixe, produtos lácteos, grãos e vegetais. Também foram identificados altos níveis de exposição em pessoas que vivem em casas de madeira ou outras casas tratadas com PCP e exposição do público em geral através de poeira e locais de resíduos perigosos (FDA, 2006). O PCP foi detetado em fontes de água potável, assim como em águas subterrâneas e de superfície (Zheng, 2011). No ar, solo e água de superfície, o PCP pode permanecer entre horas a dias. A cloração de compostos fenólicos durante o tratamento da água produziu níveis detetáveis de PCP e, adicionalmente, sabe-se que pesticidas comuns, tais como lindano, HCHs, PCB, etc., são metabolizados em PCP por plantas, animais e

microorganismos. O PCP é um importante contaminante ambiental mesmo nos países onde o seu uso foi abandonado porque é importado através de materiais tratados com PCP. A população também pode ser exposta ao PCP a partir de tecidos tratados, produtos de couro e papel e, sobretudo, por inalação de ar interior contaminado. O PCP é metabolizado em outras moléculas e, portanto, a sua ausência em tecidos animais não é conclusiva; por outro lado, é um dos principais produtos do metabolismo de HCHs e outros pesticidas comuns em mamíferos. Estudos em seres humanos e animais experimentais mostram que o PCP é absorvido após exposição oral, inalação ou exposição dérmica. Embora o PCP seja amplamente distribuído, a acumulação em tecidos parece ser limitada pela ligação extensiva a proteínas plasmáticas em ratos e seres humanos (RoC Monograf, 2014). Estudos de distribuição em tecidos em animais experimentais mostram que as concentrações mais altas são encontradas em órgãos associados ao metabolismo e excreção e incluem o fígado, vesícula biliar, rins e trato gastrointestinal. O PCP é principalmente excretado na urina, tanto inalterado como na forma de metabolitos. Nos EUA, os níveis são geralmente inferiores comparativamente a três ou quatro décadas atrás (antes do uso de PCP ser restringido na década de 1980). O PCP, a concentrações entre 10s a 100s de microgramas por litro no sangue e geralmente a cerca de 10 mg / L na urina foram reportados para habitantes dos EUA em estudos publicados durante os anos 1960 e 1980 (Zheng, 2011).

PERIGO PARA A SAÚDE

Toxicocinética. O PCP é absorvido de forma rápida e completa através do trato digestivo. Depois de entrar no sangue, onde combina, pelo menos em parte, com proteínas plasmáticas, as maiores concentrações de PCP estão no fígado, rins e cérebro, mas a tendência para a bioacumulação permanece muito baixa. Os resultados de estudos em humanos e animais indicam que o PCP não é amplamente metabolizado. Para diferentes espécies (incluindo humanos) e vias de exposição, a principal via de eliminação do PCP é a urina. O PCP tem uma semivida de 30 horas no plasma (RoC Monograph, 2014).

Em relação aos efeitos na saúde humana, os dados experimentais relativos ao PCP estão bem documentados para as exposições crônicas a doses baixas por via oral e indicam impacto no fígado, caracterizado por alterações bioquímicas, funcionais e histopatológicas; impacto no sistema imunitário; alteração significativa dos níveis de hormonas da tiroide em exposições de 1 ou 2 mg / kg de peso corporal por dia (RoC Monograf, 2014). Os dados relativos a trabalhadores expostos ocupacionalmente confirmam os efeitos no sistema imunitário e no fígado. A caracterização do PCP indica um potencial para uma série de efeitos na saúde humana associados à exposição crônica a níveis baixos por vi oral, como resultado de exposição ocupacional. O PCP introduzido no ambiente tem potencial para LRTAP e pode atingir alimentos humanos e água potável (UNEP, 2016.) O PCP é extremamente tóxico para seres humanos após ingestão aguda (de curto prazo) e exposição por inalação. A exposição aguda por inalação em humanos resultou em efeitos neurológicos, sanguíneos e hepáticos e irritação ocular. A exposição crônica (a longo prazo) ao PCP por inalação em seres humanos resultou em efeitos no sistema respiratório, sangue, rins, fígado, sistema imunitário, olhos, nariz e pele. Estudos em humanos relativamente a efeitos do PCP na reprodução são inconclusivos. Estudos em humanos sugerem uma associação entre a exposição ao PCP e cancro. A EPA classificou o PCP e NaPCP como prováveis carcinogénicos para o Homem e incluiu-os no Grupo B2 (EPA, 2010). Em geral, os dados de monitorização de PCP em matrizes abióticas (ar, solo e água) mostram uma tendência decrescente, provavelmente devido a ações de regulamentação globais (proibições, restrições e regulamentos) que foram implementadas (UNEP, 2016.).

REFERÊNCIAS

1. [Borysiewicz, M. 2008](#). Risk Profile of PCP. Institute of Environmental Protection, Poland. Dossier prepared in support of a proposal of PCP to be considered as candidate for inclusion in the Annex I to the Protocol to



- the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on POPs. (LRTAP Protocol on POPs).
2. [Collins J.J. 2013](#). Occupational studies of workers in PCP production.
 3. [EPA, 2010](#). Toxicological Review of PCP in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA Report No. EPA/635/R-09/004F. Washington, DC: U.S.
 4. [EPA, Office of Water 2010](#). U.S. Environmental Protection Agency. *Drinking Water Glossary: Surface Water*. U.S. EPA, Office of Water.
 5. [EPA, 2013](#). TRI Explorer Chemical Report. U.S. EPA. Last updated: 7/8/13. <http://www.epa.gov/triexplorer> and select Pentachlorophenol.
 6. [FDA, 2006](#). Total Diet Study Market Baskets 1991-3 through 2003-4. U.S. Food and Drug Administration.
 7. [Kovács, G. \(2002\)](#) Monitoring and releases of POPs. 2002. (http://irptc.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/slovenia/KOVACS.html).
 8. Report on Carcinogens ([RoC Monograph](#)) on PCP and By-Products of Its Synthesis. National Toxicology Program. National Institute of Environmental Health Sciences U.S. Department of Health and Human Services, 2014.
 9. [UNEP. POPS. POPRC 2013](#). Stockholm Convention on POPs. PCP and its salts and esters. (2013).
 10. [UNEP, 2016](#). Draft technical guidelines on the environmentally management of wastes consisting of, containing or contaminated with PCP and its salts and esters, 2016.
 11. [WHO, 2010](#). Pentachlorophenol, Geneva, World Health Organization, Environmental Health Criteria.
 12. [Zheng W, Wang X, Yu H, Tao X, Zhou Y, Qu W., 2011](#). Global trends and diversity in PCP levels in the environment and in humans: a meta-analysis. *Environ Sci. Technol* 45(11), 2011.



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665