



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

DIBENZO-P-DIOXINAS POLICILORADAS E DIBENZOFURANOS POLICILORADOS (PCDD / PCDF)

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

As dibenzo-p-dioxinas policloradas e os dibenzofuranos policlorados (PCDD / PCDF) são um grupo de compostos orgânicos perigosos, emitidos principalmente por fontes antropogénicas, que apresentam efeitos negativos na saúde humana. As PCDD / PCDF (dioxinas / furanos) não são produzidas comercialmente, são subprodutos resultantes da produção de outros produtos químicos e não têm uso conhecido. Nunca foram produzidas intencionalmente (exceto para substâncias puras usadas como referência em pesquisas analíticas e toxicológicas) e nunca tiveram qualquer utilidade. Dioxinas / furanos são formadas como subprodutos indesejados em muitos processos industriais e de combustão. São também formadas naturalmente no meio ambiente por incêndios florestais / erupções vulcânicas e por processos catalisados enzimaticamente. A formação natural é, em geral, de menor importância, em comparação com a formação antropogénica. Dioxinas / furanos podem ser libertadas para o ambiente através da produção de pesticidas e outros compostos orgânicos clorados. Dioxinas / furanos estão relacionadas com reações de incineração e com a síntese e uso de uma variedade de produtos químicos. Os furanos são os principais contaminantes de PCBs. Tanto as dioxinas como os furanos foram detectadas em emissões de incineração de carvão, turfa, madeira tratada com PCP, resíduos hospitalares, resíduos municipais, resíduos de pesticidas, resíduos perigosos, etc. O fumo de cigarro, alguns sistemas de aquecimento de casas e fumos de escape de veículos que utilizam gasolina com ou sem chumbo, bem como combustíveis para motores a diesel, também produzem pequenas quantidades de dioxinas / furanos (EPA, 2013, Dopico et al., 2015). As fontes de contaminação ambiental primárias de dioxinas / furanos no passado foram a produção e uso de produtos químicos orgânicos contendo cloro, pesticidas, processos de alta temperatura como os encontrados na indústria metalúrgica, incineração de resíduos, aquecimento doméstico e outros processos de

produção de energia. Os fatores favoráveis à formação de dioxinas / furanos são temperaturas elevadas, meios alcalinos, presença de luz ultravioleta e de radicais no processo químico (Fiedler, 2007). Uma das principais fontes de dioxinas / furanos foi a produção de pentaclorofenol e o processo de branqueamento na indústria de celulose e papel. Hoje em dia, as mudanças nos processos industriais resultaram numa redução da concentração de dioxinas / furanos nos produtos. Enquanto que, no passado, a indústria química e a indústria de celulose e papel foram as principais fontes de formação de dioxinas e furanos e de muitos locais contaminados, a poluição atual por dioxinas / furanos está correlacionada com processos térmicos (Booth et al., 2013). Dioxinas / furanos também são encontradas em resíduos sólidos de qualquer processo de combustão, como cinzas de fundo, escória e cinzas volantes. Com tecnologia avançada e melhor desgaste das cinzas e escórias, as concentrações de dioxinas / furanos no meio ambiente diminuíram. Uma vez que a formação de dioxinas / furanos depende de fontes antropogénicas, o desenvolvimento da indústria química entre 1920-1970 resultou no aumento das emissões de dioxinas / furanos e níveis de concentração no ar, nos solos e na água correlacionados com a ignorância dos efeitos negativos desses compostos nos organismos vivos (Hites, 2010). A falta de controlo e procedimentos de emergência em instalações industriais da época, foram associados a acidentes em diferentes partes do mundo e efeitos ambientais catastróficos (Seveso, Itália), com dioxinas / furanos também presentes em conflitos armados (gás e Agente Laranja na Guerra do Vietname). Após a década de 1970, devido a legislações mais rigorosas e à introdução de tecnologias industriais verdes mais eficientes, foi registada uma redução nos níveis de emissão e contaminação de dioxinas e furanos de fontes industriais (Kulkarni et al., 2008). Atualmente, considera-se que o principal mecanismo de formação de dioxinas e furanos é a "síntese de novo", que consiste na degradação oxidativa e na transformação de polímeros / estruturas de carbono macromoleculares em compostos aromáticos. As dioxinas / furanos resultantes da síntese de novo permanecem parcialmente na fase sólida e a outra parte

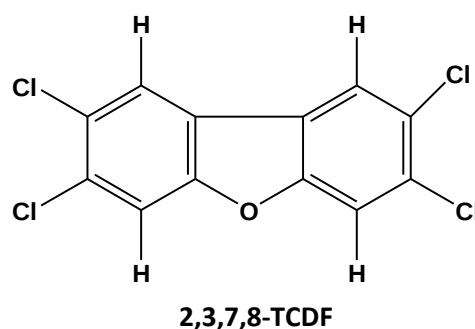
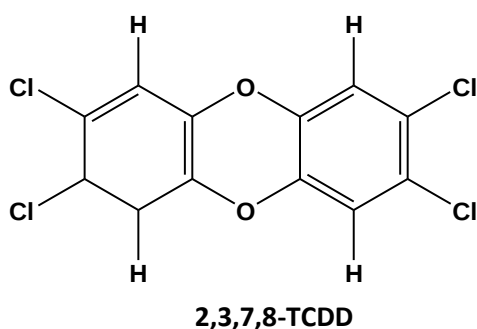
desloca-se para a fase gasosa e é transportada pelo fluxo de gás. Atualmente, as emissões de fontes não industriais (como o aquecimento residencial e a combustão de resíduos residenciais), que permaneceram mais ou menos constantes, representam a principal fonte de proliferação de dioxinas / furanos (Booth et al., 2013, Dopico et al., 2015). A produção anual global de dioxinas / furanos é de 17,226 kg. A partir da taxa de emissão anual total de dioxinas para a atmosfera, apenas 9 kg (3%) permanecem no ar, parte do restante (57%) é depositado em áreas terrestres (163 kg) e a parte restante (40%) (354 kg / ano) é absorvida pelas águas dos oceanos (Morales et al., 2014). O continente europeu é um dos principais produtores de dioxinas a nível mundial. As emissões provêm tanto de atividades industriais como de processos de combustão não industriais e a concentração ambiental varia dependendo do clima, das atividades residenciais e do grau de desenvolvimento e conscientização social dos habitantes dos respectivos países (Dopico et al., 2015). Dioxinas / furanos e compostos relacionados são geralmente libertados em concentrações relativamente baixas (por exemplo, partes por trilhão ou partes por quadrilhão), mas porque são muito persistentes, permanecem no ambiente e podem acumular-se nos tecidos de animais (EPA, 2013).

ESTRUTURA QUÍMICA DE DIOXINAS E FURANOS

Dioxinas / furanos são um grupo de hidrocarbonetos aromáticos, com propriedades químicas e físicas semelhantes, formadas por uma estrutura de três anéis com dois anéis de benzeno interligados por um terceiro anel oxigenado. Dependendo da sua configuração estrutural, principalmente no que se refere às posições / ligações dos átomos de cloro, podem ser formadas diferentes formas e congêneres de dioxinas / furanos. Teoricamente, são possíveis 75 congêneres de dioxinas e 135 de furanos, com propriedades físicas e químicas determinadas pelo número de átomos de cloro e pelas suas posições no núcleo molecular. A toxicologia das dioxinas / furanos é controlada pela presença de átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8 dos diferentes congêneres. Existem 7 dioxinas e 10 furanos com o padrão do composto

2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), o congénere mais tóxico e importante de toda a classe de dioxinas, com um fator de equivalência tóxica (TEF) de 1,0 (OMS, 2010), classificado como carcinogénico (grupo 1) pelo IARC (Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro). Todos os PCDD substituídos com 2,3,7,8 (sem substituição de cloro nas posições orto) mostram o mesmo tipo de atividade biológica e tóxica. Os equivalentes tóxicos (TEQs) são usados para descrever a toxicidade de outras 16 formas em relação à 2,3,7,8-TCDD. As diferenças entre a atividade tóxica dos congêneres são inferiores a 28% (EPA Dioxine, 2013).

Fórmulas de dioxinas e furanos



PROPRIEDADES DAS DIOXINAS E FURANOS

Os Dioxinas / furanos são insolúveis em água, lipofílicos e muito persistentes. Como as propriedades químicas de cada um dos isómeros não foram elucidadas, a discussão sobre suas propriedades deve ter em consideração a correlação com o número de átomos de cloro presentes na molécula. Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades de dioxinas e furanos selecionados.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de dioxinas e furanos selecionados.

	TEF	P_L Pa	S mg/m ³ (ng/L)	log Kow	H (Pa m ³ / mol)	log Koa
1-CDD	0	0.075	417	4.75	6.288	7.34
2,3,7,8-TCDD	1	1.18×10^{-4}	0.0193	6.80	3.337	9.67
OCDD	0.001	9.53×10^{-7}	0.000074	8.20	0.684	11.8
2,8-CDF	0	1.46×10^{-2}	14.5	5.44	6.377	8.03
2,3,4,7,8-PCDF	0.5	1.72×10^{-5}	0.236	6.5	0.505	10.2
OCDF	0.001	1.01×10^{-7}	0.00116	8.00	0.191	12.1

Pressão do líquido sub-arrefecido (P_L), solubilidade em água (S), coeficiente de partição octanol / água (Kow), constante de Henry (H), coeficiente de partição octanol / ar (Koa., de Mackay et al., 1991 determinado a 25° C).

Os Dioxinas / furanos são caracterizadas pela sua lipofilicidade, semi-volatilidade e resistência à degradação química e bioquímica. A fotodegradação de dioxinas / furanos em partículas do ar foi considerada insignificante, o que as predispõe a serem persistentes no ambiente e a sofrerem transporte de longo alcance (LRT). Estas substâncias podem ser bioconcentradas e biomagnificadas em condições ambientais típicas, potencialmente atingir concentrações toxicologicamente relevantes (OMS, 2010). Os PCDD tetra-octa têm pressões de vapor mais baixas do que os PCBs e, portanto, não se espera que sofram LRT na mesma extensão, mas há evidências de deposição em solos e sedimentos no Ártico (AMAP, 2014). A toxicidade das dioxinas / furanos pode ser expressa de diferentes formas (N-TEQ, I-TEQ e OMS-TEQ), dependendo dos Fatores de Equivalência de Toxicidade (TEF) utilizados para a sua estimativa (EPA, 2013). Para comparar a toxicidade das misturas de dioxinas / furanos, foram atribuídos a dioxinas / furanos individuais Fatores Internacionais de Equivalência de Toxicidade (TEFs), com base na comparação da sua toxicidade com a da 2,3,7,8-tetra-clorodibenzodioxina (2,3,7,8-TCDD), que mostrou ter um décimo da toxicidade do 2,3,7,8-TCDD em testes com animais, tendo TEF de 0,1. Os TEFs são considerados ferramentas de gestão de risco e tendem a sobrestimar a toxicidade das misturas. Dioxinas / furanos geralmente são libertadas em

concentrações relativamente baixas (por exemplo, partes por trilhão ou partes por quadrilhão), mas por serem muito persistentes permanecem no ambiente e podem acumular nos tecidos de animais (Dopico et al., 2015).

PERSISTÊNCIA DE DIOXINAS / FURANOS NO AR, ÁGUA, SOLO E SEDIMENTO

As concentrações de dioxinas / furanos na água potável e nas águas superficiais são muito reduzidas, uma vez que são pouco solúveis em água. A baixa pressão de vapor, a baixa solubilidade em água e a forte capacidade de aderência às partículas garantem a imobilidade das dioxinas / furanos nos solos e sedimentos e a sua acumulação em tecidos contendo gordura (EPA, 2013). Dioxinas / furanos provenientes de "fontes primárias" (formadas em processos industriais ou de combustão) são transferidas e entram no ambiente. Dioxinas / furanos provenientes de "fontes secundárias" (reservatórios no ambiente) já estão presentes no meio ambiente, ou como produtos químicos em aterros sanitários, lixeiras, solos contaminados e sedimentos (Fiedler, 2007, Dopico et al., 2015). Devido à sua natureza persistente e lipofilicidade, após entrarem no ambiente, as dioxinas / furanos permanecem por muito tempo, assim como muitos outros compostos aromáticos halogenados (Booth et al., 2013). A adsorção de dioxinas / furanos ao carbono orgânico em solos e partículas de sedimentos determina sua mobilização, por lixiviação, em camadas mais profundas de solos e águas subterrâneas ou por lixiviação da camada superficial do solo. Durante a degradação fotoquímica, a semi-vida das dioxinas / furanos no solo é de 10 a 12 anos. As dioxinas / furanos altamente clorados são mais resistentes à degradação comparativamente àqueles com poucos átomos de cloro. O ar é um compartimento significativo para a distribuição ambiental de dioxinas / furanos que podem ser ligados a partículas, estando a parte restante na fase gasosa podendo estar sujeito a LRT até milhares de quilômetros. A monitorização de concentrações do ar ambiental representa uma importante fonte de informação sobre a evolução de poluentes, localização, variáveis meteorológicas, mecanismos de transporte, deposição, dispersão (EPA, 2013; Gunes, 2014). A concentração de dioxinas / furanos no

ar ambiente é maior durante os meses de inverno (AMAP, 2014). Na fase particulada, estes processos são de menor importância e o transporte da fase particulada dependerá principalmente do tamanho da partícula. As dioxinas / furanos são extremamente resistentes à oxidação química e hidrólise, e estes processos não são significativos no ambiente aquático. A fotodegradação e a transformação microbiana são as vias de degradação mais importantes nas águas superficiais e nos sedimentos (Onofrio et al., 2011). Para a fração de dioxinas / furanos que é depositada ou absorvida em solos e águas, os níveis de concentração mais baixos são encontrados na Antártida e Oceania, enquanto que a Europa apresenta as maiores concentrações nos solos. Por outro lado, o norte do Oceano Pacífico e o Mar Mediterrâneo mostram os maiores níveis de dioxinas na água (Booth et al., 2013).

BIOACUMULAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS

As libertações de dioxinas / furanos para o ar a partir de incineração inadequada e de locais de resíduos, solo contaminado e sedimentos aquáticos, determinam a sua bioacumulação e bioconcentração nas cadeias tróficas. As dioxinas / furanos com maior teor de cloro e os congéneres com posições específicas de cloração, persistem mais tempo no ambiente e apresentam maior bioacumulação (Booth et al., 2013). Os Dioxinas / furanos têm baixa solubilidade em água e elevada solubilidade em gordura, o que pode resultar em maiores concentrações em alimentos ricos em gordura, como produtos lácteos, alguns peixes, carne e mariscos. A maior parte da exposição humana é através da ingestão de alimentos contaminados. Estes compostos persistem no tecido adiposo, com tempos de semi-vida superiores a 7 anos no Homem (WHO, 2010; EPA, 2013). As propriedades físico-químicas das dioxinas / furanos e dos seus metabolitos permitem que esses compostos sejam absorvidos facilmente pelos organismos vivos. As taxas de acumulação em organismos vivos variam consoante a espécie, a duração da exposição, a concentração de dioxinas / furanos e as condições ambientais. A elevada

retenção de dioxinas / furanos e dos seus metabolitos implica que podem ocorrer efeitos tóxicos em organismos que se encontrem espacial e temporalmente longe do seu local de emissão (Ding et al., 2013), sendo a semi-vida de cerca de 1 ano em macacos e de 7-10 anos no Homem. Os níveis de dioxinas em ovos de aves, expressos como TEQ, diminuíram de 3,3 ng / g de lipídios para cerca de 1 ng / g entre 1969 e 1990, observando-se a mesma tendência em peixes.

EXPOSIÇÃO A DIOXINAS / FURANOS

Atualmente, a principal fonte de exposição a dioxinas / furanos no ambiente em geral, parece ser a redistribuição de compostos previamente introduzidos. Dioxinas / furanos são hoje encontradas em quase todos os compartimentos do ecossistema global, em quantidades, pelo menos, vestigiais. Estão presentes no solo, nos sedimentos e no ar. Excluindo exposições ocupacionais ou acidentais, a maior parte da exposição humana basal a dioxinas / furanos ocorre através da dieta, sendo os alimentos de origem animal a principal fonte, uma vez que estes compostos são persistentes no ambiente e acumulam-se na gordura animal (Dopico et al., 2015). A exposição humana no passado e no presente a dioxinas / furanos resulta principalmente da transferência destes agentes ao longo do seguinte percurso: emissões atmosféricas → ar → deposição → cadeia alimentar terrestre / aquática → dieta humana. Dados sobre inquéritos alimentares em países industrializados indicam uma ingestão diária de dioxinas / furanos de 50-200 pg para um adulto de 60 kg (OMS, 2010). Estudos recentes em países que começaram a implementar medidas para reduzir as emissões de dioxinas / furanos mostram a diminuição dos níveis de dioxinas / furanos nos alimentos e, consequentemente, uma menor ingestão dietética desses compostos nos últimos 10 anos. O nível de dioxinas / furanos acumulados em tecidos adiposos humanos reflete a história da sua ingestão (Srogi, 2006). O leite materno representa a matriz mais útil para avaliar tendências temporais de dioxinas / furanos e outros POPs. Fatores que afetam o teor de dioxinas / furanos no leite materno humano são a idade das

mães, a duração da amamentação e o teor de gordura do leite. Estudos de 21 países estabeleceram que a população é principalmente exposta a dioxinas / furanos através de alimentos ricos em gordura de origem animal, carne, certos peixes e produtos lácteos e marisco. No corpo, as dioxinas / furanos acumulam-se nos tecidos adiposos e são lentamente libertados. A lactação ou perda de peso aumenta a libertação das substâncias para o sangue. As dioxinas / furanos podem atravessar a placenta (transferência da mãe para o feto) e são excretados no leite materno, resultando em concentrações no leite humano geralmente superiores aos do leite de vaca ou outros alimentos para bebés. Como resultado, os lactentes amamentados sofrem maior exposição dietética do que aqueles que não são amamentados, particularmente para lactentes de mulheres cuja dieta é baseada em peixes de rios e lagos altamente contaminados (como os Grandes Lagos da América do Norte e o Mar Báltico). As concentrações de dioxinas / furanos no leite humano diminuíram significativamente nos países que tomaram medidas contra essas substâncias (EPA, 2013, OMS, 2010).

EFEITOS NA SAÚDE HUMANA

O principal risco das dioxinas / furanos para a saúde humana é o seu potencial para alterar o desenvolvimento de muitas células e podem ser a causa de doenças como cancro, disrupção do sistema endócrino ou problemas de reprodução e desenvolvimento (Srogi, 2008; Booth et al., 2013).

A exposição a curto prazo a níveis elevados de dioxinas / furanos em ambientes ocupacionais ou após acidentes industriais pode causar lesões cutâneas conhecidas como cloracne que é persistente.

A exposição ambiental a longo prazo provoca imunotoxicidade, efeitos no desenvolvimento e neurodesenvolvimento e efeitos nas hormonas esteróides e da tiróide, e na função reprodutiva. O período de vida considerado mais sensível é o feto ou recém-nascido. Estudos epidemiológicos em animais e ambientes ocupacionais indicam carcinogenicidade humana em múltiplos

locais. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro (IARC) classificou dioxinas / furanos no Grupo 1 (carcinogénico para humanos) e algumas outras dioxinas no Grupo 3 (não classificáveis quanto à sua carcinogenicidade para humanos). O IARC recentemente classificou o 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano e o 3,3',4,4',5-pentaclorobifenilo no Grupo 1. Muitos países e organizações intergovernamentais tomaram medidas para prevenir a formação e libertação de dioxinas / furanos, tendo também proibido / restringido a produção, o uso, manipulação, transporte e eliminação de dioxinas / furanos. Como resultado, a libertação de dioxinas / furanos para o ambiente diminuiu em muitos países desenvolvidos. No entanto, a análise de alimentos e leite materno mostra que ainda estão presentes nestes produtos, embora em níveis inferiores aos determinados nas décadas de 1960 e 1970 (EPA, 2013, OMS, 2010).

REFERÊNCIAS

1. [AMAP Technical Report](#) No.7 Trends in Stockholm Convention on POPS in Arctic Air, Human media and Biota. (AMAP 2014).
2. [Booth, S.](#), J. Hui, Z. Alojado, V. Lam, W. Cheung, D. Zeller, D. Steyn, and D. Global deposition of airborne dioxin. [Mar Pollut Bull.](#) 2013.
3. [Ding, L.](#), Y. Li, P. Wang, X. Li, Z. Zhao, T. Ruan, and Q. Zhang. 2013. Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of dioxins/furans and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China. *Chinese Sci. Bull.* (2013).
4. [Dopico Miguel & Gómez Alberto](#) (2015) Review of the current state and main sources of dioxins around the world, *Journal of the Air & Waste Management Association*, (2015).
5. [EPA, 2013](#). Use of Dioxin TEFs in Calculating Dioxin TEQs at CERCLA and RCRA Sites.
6. [Fiedler, H.](#), 2007. National dioxins/furans release inventories under Stockholm Convention on POPS. *Chemosphere*, 67(9), (2007).

7. Gunes, G., and Saral. A., 2014. Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. Environ. Sci. Pollut. Res. (21), 2014.
8. Hites, R.A. 2010. Dioxins: An overview and history†. Environ. Sci. Technol. 45(1). (2010).
9. Kulkarni, P.S., J.G. Crespo, and C.A. Afonso. 2008. Dioxins sources and current remediation technologies a review. Environ. Int. 34(1). 2008.
10. Morales, L., J. Dachs, B. Gonzalez-Gaya, G. Hernan, M. Abalos, and E. Abad. 2014. Background concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and biphenyls in the global oceanic atmosphere. Environ. Sci. Technol, (2004).
11. Onofrio, M., R. Spataro, and S. Botta. 2011. The role of a steel plant in northwest Italy to the local air concentrations of PCDD/Fs. Chemosphere, (82)
12. Srogi, K. 2008. Levels and congener distributions of dioxins/furans and PCBs in environmental and human samples: A review. Environ. Chem. Lett. 6(1), 2008.
13. WHO, 2010 Preventing disease through healthy environments. Exposure to dioxins and dioxin-like substances: a major public health concern.



**VNiVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA 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