

Apêndice C

Dioxinas - isômeros, congêneres, toxicidade, formação

Apêndice C - Dioxinas - isômeros, congêneres, toxicidade, formação.

C.1. Isômeros, congêneres, toxicidade

“As dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD-polychlorinated-p-dibenzodioxins) e os dibenzofuranos policlorados (PCDF-polychlorinated-p-dibenzofurans), comumente chamadas dioxinas e furanos, são duas classes de compostos aromáticos tricíclicos, de função éter, com estrutura quase planar e que possuem propriedades físicas e químicas semelhantes. Os átomos de cloro se ligam aos anéis benzênicos, possibilitando a formação de um grande número de congêneres: 75 para dioxinas e 135 para os furanos, totalizando 210 compostos, cujas fórmulas estruturais genéricas são mostradas na figura 2.1. Os isômeros com substituições de cloro na posição 2,3,7 e 8 são de interesse especial devido à sua toxicidade, estabilidade e persistência. As PCDD e os PCDF 2,3,7,8-substituídos são encontrados em quase todo o meio ambiente “ (Assunção, 1999).

As seguintes definições são importantes para entender os diversos compostos químicos dentro da família das dioxinas e furanos (Bellin, 1986 citado em Oliveira, 1996, por sua vez citado em Assunção, 1999).

“Congêneres – denominação de um dado composto pertencente a uma classe de substância química. Neste caso, qualquer átomo com 1 a 8 átomos de cloro, pertencente à classe das dioxinas e furanos, corresponde a um congêneres.

Homólogos – denominação dos compostos com o mesmo número de átomos de cloro e pertencentes à mesma classe de substâncias. Há 8 grupos de homólogos das dioxinas policloradas e 8 para os furanos policlorados.

Isômeros – são compostos diferentes com mesma fórmula molecular (moléculas dentro do mesmo grupo homólogo, com diferentes localizações dos átomos de cloro).”

A tabela C.1 (Oliveira , 1996 em Assunção, 1999) mostra os isômeros e os congêneres das dioxinas e furanos.

Tabela C.1 – Isômeros e congêneres das dioxinas e furanos.

Átomos de cloro	Isômeros	
	das dioxinas	dos furanos
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Congêneres	75	135

“Das 210 dioxinas e furanos existentes, 17 compostos com substituições nas posições 2,3,7 e 8 destacam-se sob o ponto de vista toxicológico. A toxicidade aguda mais elevada é para 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD) que é ultrapassada somente por algumas toxinas de origem natural, como mostra a Tabela C.2” (Grossi, 1993 em Assunção, 1999).

Tabela C.2 - Toxicidade de algumas substâncias.

Substância	Massa molecular	Dose letal (micrograma/kg)
Botulinustoxina A	900000	0,00003
Tetanustoxina	150000	0,0001
Ricina	66000	0,02
Crotoxina	30000	0,2
Difteriotoxina	72000	0,3
2,3,7,8-TCDD	320	1
Tetradoxina	319	10
Aflatoxina B1	312	10
Curanina	696	500
Estriquinina	334	500
Nicotina	162	1000
Cianeto de Sódio	49	10000
Fenobarbital	232	100000

“A toxicidade de 2,3,7,8 –TCDD é muito variável para diferentes tipos de animais. Para cobaias, a dose letal (via oral) é cerca de 1 µg/kg de peso corporal, enquanto para hamster a dose tóxica aguda é cerca de 3000-4000 µg/kg de peso corporal” (Grossi, 1993 em Assunção, 1999). “Para seres humanos, em vários estudos epidemiológicos com pessoas expostas à mistura de dioxinas, furanos e outros produtos químicos, tem-se observado o aumento de incidência de câncer em diferentes locais do organismo, mas vários fatores limitam a confiança nesses achados” (IPCS, 1989 em Assunção, 1999). “O único efeito comprovado até o momento é a cloroacne. As TCDDs estão classificadas pela USEPA no grupo B1 (provável carcinogênico humano com base em informação limitada de estudos em humanos assim como em animais)” (USEPA/SAB, 1995 em Assunção, 1999).

“Estudos realizados em várias espécies animais, primariamente roedores, mas também cobaias, coelhos, macacos e gado são suficientes para demonstrar que o sistema imunológico é alvo para as dioxinas e furanos. O efeito desses compostos no sistema reprodutivo tem sido reconhecido há vários anos, considerando-se inclusive que este pode estar entre os “end points” mais sensíveis da dioxina. Os estudos em animais de laboratório têm demonstrado que a dioxina é carcinógeno em vários pontos do organismo, em ambos os sexos e em diversas espécies. Vários estudos indicam que, em grande parte, os humanos parecem responder semelhantemente aos animais submetidos a teste, no que diz respeito aos efeitos bioquímicos e carcinogênicos” (Usepa, 1994 em Assunção, 1999).

“Toxicidade equivalente (TEQ) tem sido utilizada para correlacionar a toxicidade dos diversos compostos do grupo das dioxinas e dos furanos, com aquela considerada mais tóxica, ou seja, a 2,3,7,8 - TCDD, tomada como valor 1 (um). Assim, cada composto deve ter sua participação absoluta multiplicada pelo fator de equivalência, e a soma desses valores para todos os PCDD e PCDF presentes resultará na toxicidade total relativa à 2,3,7,8-TCDD.

Os fatores de equivalência foram introduzidos por órgãos competentes de diversos países, existindo divergências entre os valores de conversão adotados. Em 1988, o Comitê de Desafios da Sociedade Moderna da Organização do Tratado do Atlântico Norte (OTAN/CCMS) estabeleceu fatores de equivalência internacionais (I-TEF) com o objetivo

de eliminar diferenças entre os valores de conversão empregados por diversos países (Oliveira, 1996). Na tabela C.3 são apresentados os fatores de conversão adotados pela USEPA e pela OTAN/CCMS” (Assunção, 1999).

Tabela C.3 – Fatores de equivalência de toxicidade adotados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) e pelo Comitê da Sociedade Moderna da Organização do Tratado Atlântico Norte (NATO/CCMS) (I_TEF) (Assunção, 1999 adaptado com CONAMA 316).

Composto			CONAMA
Congêneres 2,3,7,8 - substituídos	Usepa	I_TEF	316
2,3,7,8-TetraCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCD	0	*0,01	0,001
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,1	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,1	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF	0	0,001	0,001
Congêneres 2,3,7,8 - substituídos	Usepa	I_TEF	CONAMA
outros TetraCDD	0,001	0	0
outros PentaCDD	0,005	0	0
outros HexaCDD	0,0004	0	0
outros HeptaCDD	0,00001	0	0
outros TetraCDF	0,001	0	0
outros PentaCDF	0,001	0	0
outros HexaCDF	0,0001	0	0
outros HeptaCDF	0,00001	0	0

OBS: CDD e CDF significam clorodibenzodioxina e clorodibenzofurano respectivamente.

“**” indica provável erro de digitação no original.

C.2. Combustão e formação de dioxinas e furanos

Pouco ainda se sabe sobre a formação e geração de dioxinas e furanos. Há estudos que falam que elas aparecem durante a queima de plantaço de cana de açúcar (Assunção, 2000). Acredita-se que dioxinas e furanos são formados durante a queima de fogos de artifício (Sindicic, 2002). Muito se fala também sobre a síntese De Novo, onde dioxinas são formadas durante resfriamento dos gases de combustão. A seguir, uma explicação sobre combustão de líquidos (seção C.2.1) e sólidos (seção C.2.2) e formação de dioxinas e furanos.

C.2.1. Combustão de líquidos (Huang e Buekens, 1995; tradução nossa)

“Em combustão de combustíveis líquidos, o combustível sofre uma combinação de vaporização e pirólise, seguida das reações na fase gasosa. As emissões de particulado consistem em partículas de fuligem formadas no processo e substância mineral ou presença de cinzas no combustível (e coque vindo da fase de craqueamento para óleos pesados). A proporção de fuligem e partículas de cinzas depende do tipo de combustível e das condições de combustão. Para combustão em sprays em motores de combustão interna fuligem é sempre produzida e a zona de chama sempre apresenta uma luminosidade amarela.”

“Fuligem de queimadores de óleo domésticos mostraram que o mecanismo da síntese de novo parece ser ativo em experimentos devido a presença de partículas de fuligem nos atuais sistemas de combustão. Portanto o mecanismo da síntese de novo é esperado de ocorrer na queima de líquidos, nas partículas de fuligem, nos atuais sistemas de combustão. Isto explica porque são encontradas dioxinas emitidas por veículos movidos à gasolina e em fornalhas de resíduos de óleo.”

C.2.2. Combustão de sólidos (Huang e Buekens, 1995; tradução nossa)

“Na combustão de combustíveis sólidos, o combustível passa primeiramente por pirólise e decompõe em carvão e voláteis. Em seguida, os produtos formados na fase

gasosa são queimados e por último são queimados os produtos da fase sólida. As emissões de particulado consistem em partículas de fuligem formadas nas reações de fase gasosa e cinzas com carbono residual formadas na combustão de fase sólida. A proporção de fuligem e de partículas de cinzas depende da quantidade de voláteis e cinzas do combustível e das condições de combustão. Quanto maior a quantidade de voláteis, maior é a tendência de fuligem.

Provavelmente, para carbono amorfo, os produtos de oxidação são apenas CO e CO₂. Para grafite, porque a estrutura grafítica é ordenada e sofre tensão devido às forças de Van der Waals, a baixas temperaturas, o ataque por oxidação ocorre apenas nos sites periféricos, porém não nas superfícies das camadas (folhas) de grafite, portanto os produtos formados também são CO e CO₂. Já nas estruturas degeneradas de carbono grafite, incluindo fuligem, carvão ativo, e carvão negro, as camadas de grafite estão em desordem e desordenadas, permitindo que as imperfeições da superfície possam ser atacadas na superfície, especialmente com metais catalisadores presentes. No plano basal, o ataque de alguns anéis hexagonais de carbono pode fazer com que estes anéis não abram e sejam a fonte de formação de compostos aromáticos de classes que incluem os PCDD/Fs. Isto explica porque a morfologia do carbono é importante para a formação de dioxinas.

A catálise metálica no mecanismo da síntese de novo é provavelmente um facilitador do ataque oxidativo na superfície das camadas de grafite, o que causa um drástico aumento da taxa de gaseificação do carbono a baixas temperaturas e leva à transformação de estruturas grafíticas em compostos orgânicos.

Seguindo as discussões acima é possível descrever a formação de dioxinas em sistemas de combustão em um processo de dois estágios:

- (1) Formação de carbono: partículas de carbono constituídas de estrutura degenerada grafítica são formadas na zona de combustão.*
- (2) Oxidação do carbono: as partículas de carbono não queimado continuam a ser oxidadas a baixa temperatura na zona de pós combustão e PCDD/Fs são formados como produtos secundários de degradação oxidativa da estrutura grafítica de*

partículas de carbono. São várias as etapas e reações químicas envolvidas em cada um dos estágios. Para a formação de partículas de carbono, há pelo menos três estágios: nucleação, crescimento de partícula e aglomeração. Para a oxidação de carbono, quatro etapas: adsorção oxidativa, formação de complexo intermediário com íons metálicos catalisadores, interação com estrutura grafítica de carbono e produtos de dessorção. As reações químicas envolvidas são extremamente complexas e heterogêneas. Os detalhes necessitam de futuras elucidações e mais estudos teóricos e experimentais.

A formação de dioxinas na combustão de todos combustíveis orgânicos pode ser descrita usando o esquema geral de formação de dioxinas. Por exemplo, em um incêndio na floresta, as partículas de carbono estão presentes na densa fumaça preta que passam para uma zona de oxidação de baixa temperatura em atmosfera aberta e pode gerar dioxinas.”