

DISTRIBUIÇÃO AMBIENTAL DE POLUENTES ORGÂNICOS ENCONTRADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Aluno: Maria Luisa Nerys de Moraes Carneiro

Orientador: Roberto José de Carvalho

Introdução

Os efluentes industriais liberados no meio ambiente podem conter, além de microrganismos e metais pesados, compostos orgânicos provenientes de diversas fontes. Muitas dessas substâncias orgânicas podem se acumular nos compartimentos ambientais e são tóxicas mesmo em baixas concentrações.

Os modelos matemáticos podem contribuir para prever o destino e a preferência ambiental de substâncias químicas bem como sugerir quais poluentes em quais compartimentos devem ser sistematicamente monitorados.

O modelo de multimeios CEMC Nível I [1] supõe que as fugacidades de uma substância são iguais e constantes em todos os compartimentos e permite o cálculo da distribuição do composto entre os compartimentos por meio de um sistema linear de equações algébricas. A fugacidade descreve a tendência de escape de uma substância de um compartimento, meio ou fase. Esse modelo é recomendado pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) aos países membros como uma das estratégias de análise da exposição ambiental às substâncias químicas.

Neste projeto, foi desenvolvido um banco de dados de compostos orgânicos encontrados efluentes industriais que são potencialmente poluentes do meio ambiente, tais como fenóis, BTEX, HPAs, PCBs, dioxinas e pesticidas. O banco contém, até o momento, 183 substâncias. Nem todas possuem seus dados completos, mas todas possuem os dados básicos para aplicação em diversos *softwares* de modelagem que descrevem o destino de compostos químicos no meio ambiente.

Objetivos

Criar um banco de dados contendo os dados essenciais para obter a distribuição ambiental de substâncias orgânicas encontradas efluentes industriais através de softwares computacionais que utilizam sistemas ambientais hipotéticos. Aplicar os indicadores principais que permitam identificar as características mais importantes do comportamento ambiental destes compostos identificando os compartimentos preferenciais da biosfera onde serão acumulados no estado de equilíbrio.

Metodologia

O projeto inicialmente destinou-se à confecção de uma tabela contendo os dados necessários para a utilização do modelo CEMC Nível I. Para isto, pesquisaram-se as seguintes propriedades de cada composto químico selecionado para estudo:

- Nome completo utilizado pela IUPAC;
- Número no CAS (Chemical Abstracts Service), registro único de controle universal de substâncias químicas;
- Massa molar (g/mol);
- Solubilidade em água (mg/L);

adimensional), que indica a hidrofobicidade do composto e sua tendência a volatilizar. Esses coeficientes foram acrescentados ao banco de dados.

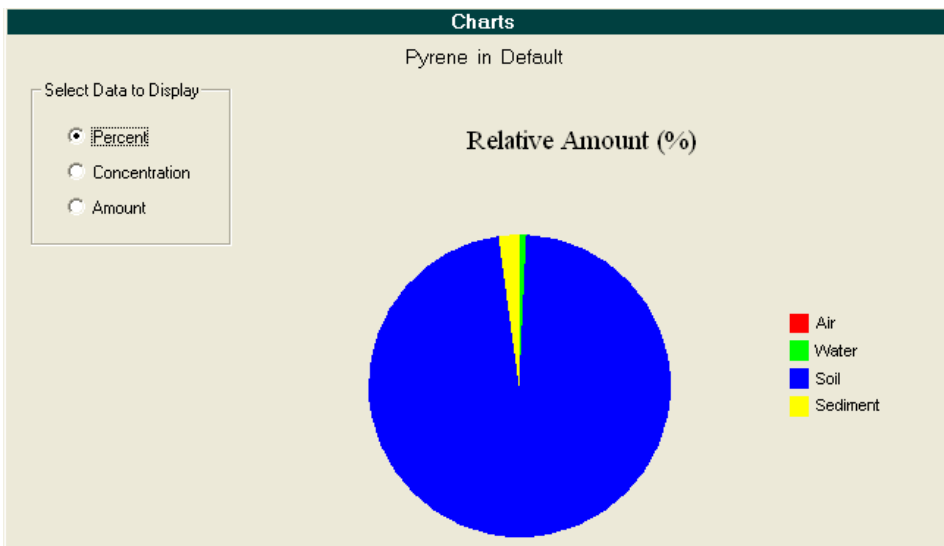


Figura 2. Interface gráfica do modelo CEMC Nível I – gráfico de “pizza” da percentagem de pireno encontrada no ambiente hipotético padrão.

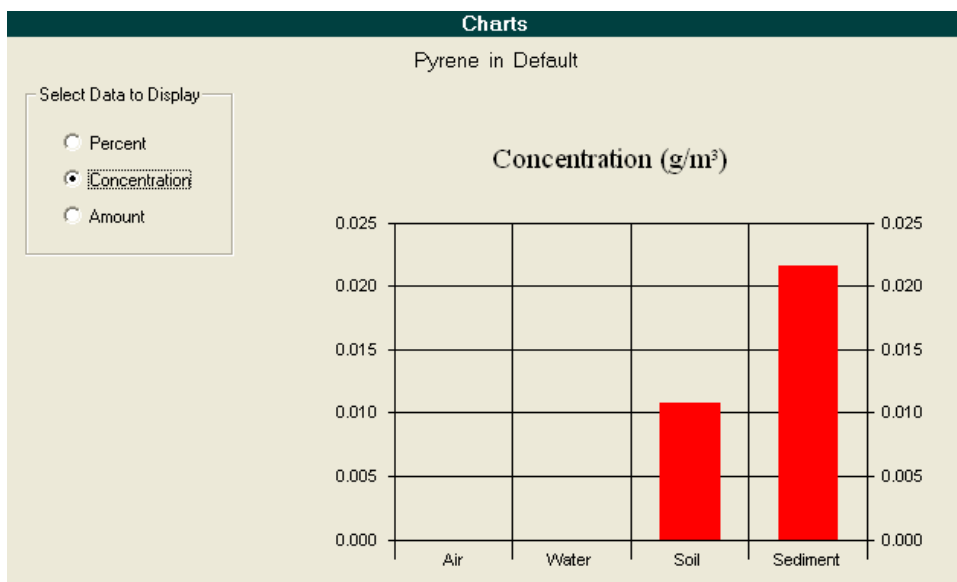


Figura 3. Interface gráfica do modelo CEMC Nível I – gráfico de barras da concentração de pireno encontrada no ambiente hipotético padrão.

A partir dos valores de K_{oc} , calculou-se o $\log(K_{oc})$, que é o parâmetro normalmente empregado nas avaliações da distribuição ambiental do composto. Ele indica a afinidade do composto pela fase orgânica e, portanto, sua tendência de acúmulo em solos orgânicos e sedimentos de fundo de corpo hídrico. Os valores de K_{aw} serão úteis para cálculos da volatilidade do composto e seu acúmulo no ar.

O modelo Nível I forneceu informações para a confecção de gráficos que permitissem a visualização do destino final preferencial da substância no sistema ar, água, solo e sedimento considerado. Tais informações foram levadas ao aplicativo Excel, com o qual foram construídos gráficos de “pizza” dos compostos presentes no banco de dados. Para cada substância foram feitos os gráficos de quantidades (% em massa) e concentrações (mg/L) que mostra o acúmulo da substância nos quatro compartimentos representando sua distribuição no ambiente em equilíbrio. Tomando novamente o pireno para exemplo, os gráficos correspondentes são apresentados na Figura 5.

Chemical Parameters		
Pyrene		
Chemical Properties	Partition Coefficients	
	Dimensionless	L/kg
log Octanol-Water (log Kow)	5.18	-
Octanol-Water (Kow)	1.51E+05	-
Organic Carbon-Water (Koc)	-	62056
Air-Water (Kaw)	3.71E-04	-
Soil-Water	2979	1241
Sediment-Water	5957	2482
Suspended Particles-Water	18617	12411
Fish-Water (Kfw)	7568	7568
Aerosol-Air	5.06E+08	-

Figura 4. Coeficientes de partição do pireno calculados pelo modelo CEMC Nível I.

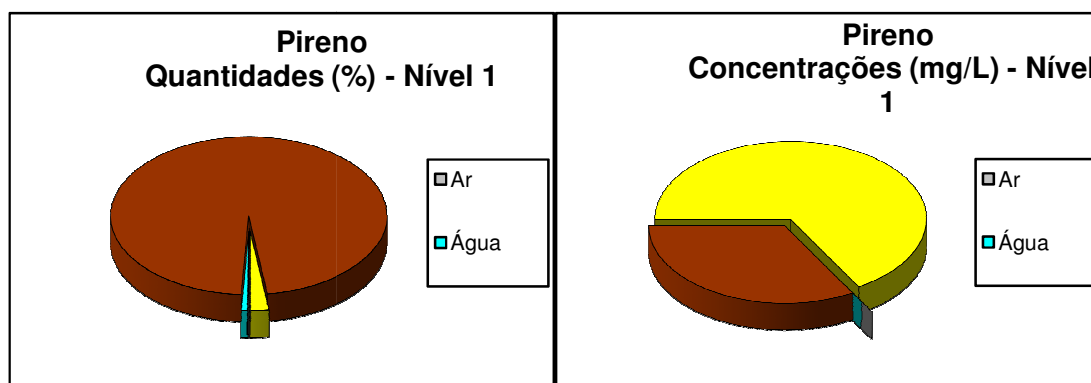


Figura 5. Distribuição ambiental em equilíbrio do pireno.

A segunda etapa da construção do banco de dados deu-se pela pesquisa do parâmetro “tempo de meia vida” dos compostos tabelados no ar, água, solo e sedimento. Esses dados são muito úteis em cálculos de diversos índices e também para o uso dos demais níveis (II, III e

IV) do modelo CEMC. De fato, estes dados são os mais difíceis de serem encontrados na literatura e muitas vezes são arbitrados pelos próprios autores em publicações da área. As principais fontes para a sua obtenção foram sites da internet e a referência [1].

Um último parâmetro foi adicionado ao banco de dados e avaliar o índice de toxicidade das substâncias. Coletaram-se dados do parâmetro LD50 o qual diz respeito à dose oral letal para metade de uma população de ratos (mg/kg). Quanto menor o LD50, mais tóxico é o composto.

A terceira etapa do projeto consistiu do cálculo dos índices ambientais mais importantes concernindo os compartimentos objetos do estudo. Para isto, buscaram-se na literatura os índices referentes à:

1 - Distribuição no ar

Este índice é calculado diretamente a partir do valor de K_{aw} e é dado por:

$$K_{aw} = \frac{H}{RT}$$

onde: H é a constante da lei de Henry (Pa.m³/mol) para o composto; R é a constante dos gases (Pa.m³/mol.K) e T é a temperatura absoluta (K).

Compostos com $K_{aw} \leq 4,0.10^{-6}$ não são voláteis e apresentam baixos percentuais de distribuição no ar. Compostos com $4,0.10^{-6} < K_{aw} < 4,0.10^{-4}$ têm a volatilização controlada por difusão gasosa e dependente da temperatura e da umidade, apresentando baixos percentuais de distribuição no ar. Compostos com $K_{aw} \geq 4,0.10^{-4}$ são provavelmente voláteis e podem apresentar altos percentuais de distribuição no ar [2].

2 - Potencial de lixiviação (Índice GUS ou de Gustafson)

O potencial de lixiviação de um composto orgânico é frequentemente estimado com o auxílio do índice de Gustafson [3] a partir da seguinte correlação:

$$GUS = [4 - \log(10^3 K_{oc})] \cdot \log(t_{1/2}^{sl})$$

onde: K_{oc} é o coeficiente de sorção (m³/kg) e $t_{1/2}^{sl}$ é tempo de meia-vida da substância no solo (dias). O valor 10^3 na expressão do índice GUS é consequência da unidade de K_{oc} no modelo Nível I ser L/kg. O coeficiente de sorção, em m³/kg¹, foi estimado pela relação:

$$K_{oc} = 10^{[0,411 \cdot \log(K_{ow}) - 3,0]}$$

onde: K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água (adimensional).

De acordo com o valor numérico do índice GUS, o composto é um potencial lixiviante ($GUS \geq 2,8$), de lixiviação média ($1,8 \leq GUS \leq 2,8$), ou não lixiviante ($GUS \leq 1,8$).

3 - Fator de bioconcentração na biota aquática (BCF)

O fator de bioconcentração em organismos aquáticos (BCF) foi estimado pela relação:

$$BCF = 10^{[0,76 \cdot \log(K_{ow}) - 0,5]}$$

Apresenta-se a seguir uma amostra do banco de dados desenvolvido, contendo os índices ambientais calculados para algumas substâncias.

Composto	Classe	K_{oc} (L/kg)	K_{aw}	Distribuição no ar	BCF	GUS	Potencial de lixiviação
fenol	fenóis	11,8	$2,13 \cdot 10^{-5}$	Controlada	4,07	-	-
p-cresol	fenóis	35,7	$2,96 \cdot 10^{-5}$	Controlada		0,88	Não lixivante
4-clorofenol	fenóis	100,6	$2,55 \cdot 10^{-5}$	Controlada	9,43	2,72	Médio
2,4- diclorofenol	fenóis	470,7	$1,75 \cdot 10^{-4}$	Controlada	20,72	1,81	Médio
benzeno	BTEX	55,30	0,225	Volátil	13,15	3,07	Lixivante
tolueno	BTEX	220,1	0,267	Volátil	37,57	3,07	Lixivante
etilbenzeno	BTEX	579,1	0,323	Volátil	78,34	2,29	Médio

Resultados e discussão

Houve dificuldade na obtenção dos tempos de meia vida devido à forte dependência destes parâmetros em relação aos diversos fatores considerados durante sua determinação experimental em laboratório. Por exemplo, o tempo de meia vida na água varia significativamente quando a água é considerada parada (lagos) ou em movimento (rios), doce ou salgada, com ou sem luminosidade, etc. Tempos de meia vida em solo e em sedimento dependem do tipo de solo/sedimento considerado. Com isto, classificar tempos de meia vida somente segundo o meio (ar, água, solo ou sedimento) não é suficiente para se ter certeza da compatibilidade de informações entre as condições consideradas nos experimentos que originaram o dado e suas condições de aplicação. O índice ambiental GUS e, conseqüentemente, o potencial de lixiviação só pôde ser calculado para os compostos que possuíam valores de tempos de meia vida.

A aplicação do modelo CEMC Nível I para os compostos tabelados permitiu estimar tendências de acumulação das substâncias orgânicas, as quais foram similares com respeito às classes.

Os resultados de comparações entre 10 substâncias pertencentes a 5 classes para a distribuição no ar e potencial de lixiviação são apresentados nas Figuras 6 a 10.

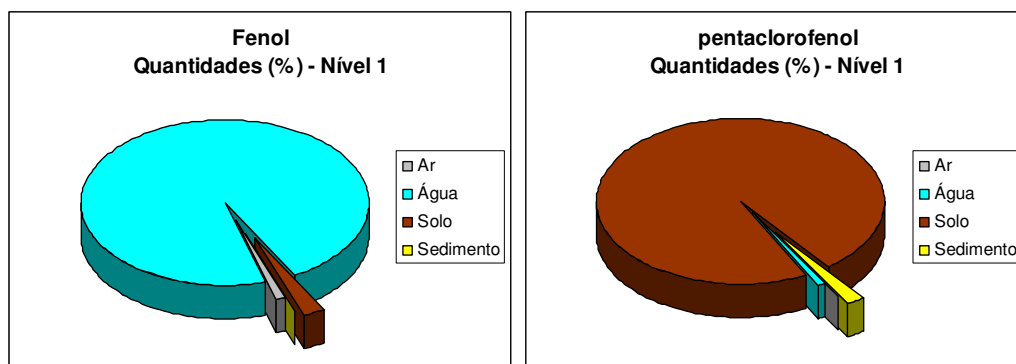


Figura 6. Tendências de acumulação do fenol e pentaclorofenol (fenóis) - escolha pela água ou solo, lixiviação varia de pequena a média, contribuição no ar pouco importante.

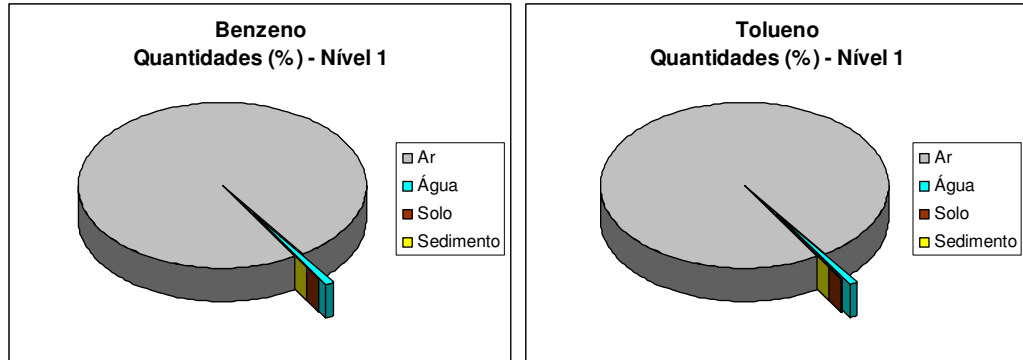


Figura 7. Tendências de acumulação do benzeno e tolueno (BTEX) - preferência nítida pelo ar, logo, são muito voláteis, na água seus potenciais de lixiviação são altos.

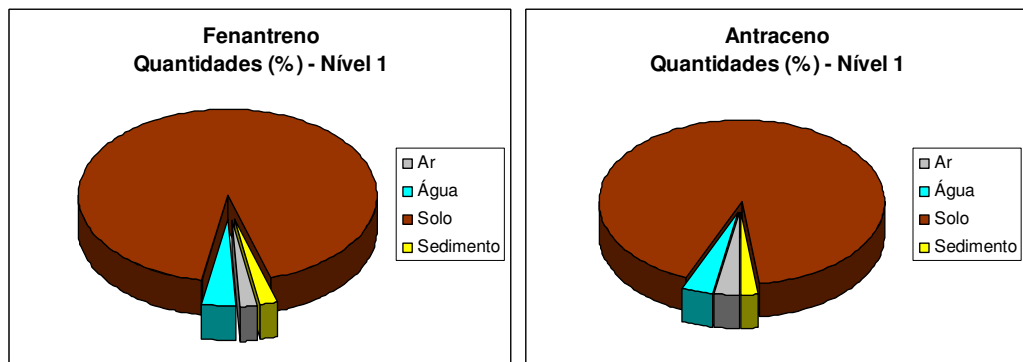


Figura 8. Tendências de acumulação do fenantreno e antraceno (HPAs) - preferência pelo solo, logo não lixiviantes, podendo ser voláteis.

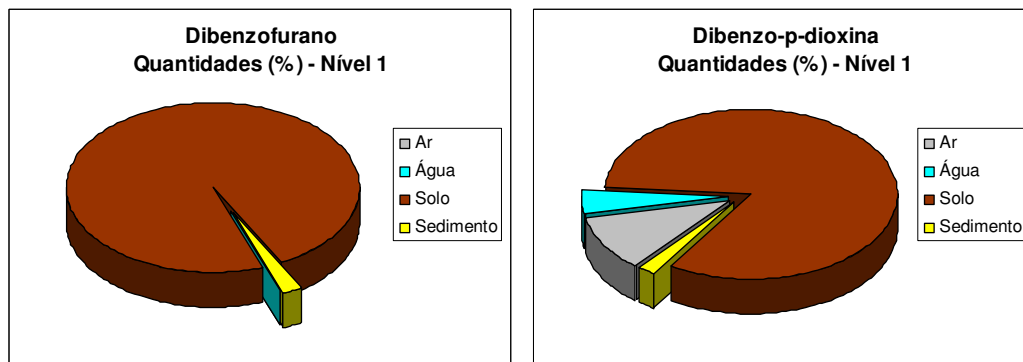


Figura 9. Tendências de acumulação do dibenzofurano e dibenzo-p-dioxina (dioxinas e furanos) - escolha pelo solo, logo não lixiviantes, podem ser voláteis.

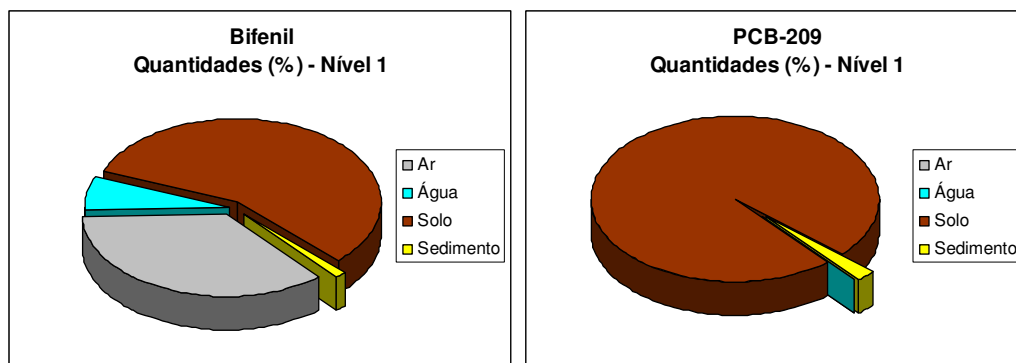


Figura 10. Tendências de acumulação do bifenil e PCB-209 - preferências pelo solo e ar, logo não lixiviantes e voláteis.

Uma tabela de índices ambientais por classes de substâncias orgânicas também é apresentada.

	Fenóis	BTEX	HPAs	Dioxinas	PCBs
Preferência	solo e água	ar	solo	solo	solo e ar
Distribuição no ar	baixa	alta	média a alta	média a alta	alta
Lixiviação	baixa a média	alta	baixa	baixa	baixa

Na literatura consultada, o índice BCF normalmente não é acompanhado de nenhuma classificação de periculosidade, mas poder-se-ia criar uma e estabelecer o potencial de bioacumulação, por exemplo, “perigosa”, “média” e “não perigosa”. Isto não foi feito, pois, até o momento, não foi encontrada nenhuma referência para valores limites de BCF.

Conclusões

Foram determinados índices importantes para a avaliação do comportamento de poluentes orgânicos encontrados em efluentes industriais na biosfera. Concentrações e quantidades finais em equilíbrio no ar, água, solo, sedimento e organismos vivos foram estimadas, visando uma ampla caracterização da história do composto uma vez descartado no meio ambiente. As tendências de acumulação das substâncias foram similares com respeito às classes a que pertencem.

Referências

- 1 - MACKAY, D. **Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach**. 2nd.ed. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 2001. 261p.
- 2 - TRAPP, S.; MATTHIES, M. **Chemodynamics and environmental modeling**. Heidelberg: Springer, 1998. 285p.
- 3 - GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, p.339-357, 1989.