

AValiação DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL CAUSADA POR POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Glaucia Maria F. Pinto*

Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Rod. Dom Pedro I, km 136,13086-900 Campinas – SP, Brasil

Jefferson Ferreira Pinto e Rubens Maciel Filho

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6066, 13081-970 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 8/2/06; aceito em 16/8/06; publicado na web em 22/2/07

EVALUATION OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION BY PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS UTILIZING SIMULATION OF LEACH PROCESSES. Environmental concern is growing in the current days and there is global agreement to banish production and use of persistent organic pollutants (POP). The synthetic insecticides chlordecone and mirex, classified as POPs, have similar structures and they are potentially toxic. This work uses properties and physicochemical constants related to the pesticides and computational simulation to evaluate the leach phenomenon and persistency in soil. The largest tendency of persistence of the compound is found to be in the surface of soil, but even low concentration in water represents a high risk due to bioaccumulation in adipose tissue.

Keywords: environmental; computational simulation; pesticides.

INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental vem crescendo nos dias atuais, seja entre a comunidade científica, seja entre a população em geral. A Convenção de Estocolmo estabeleceu um acordo legal, obrigatório e global, para banir a produção, o uso e a disponibilidade de poluentes orgânicos persistentes (POP).

Muitos dos POP são pesticidas, extremamente tóxicos e de longa permanência e persistência no meio ambiente, e mesmo se banidos hoje, resíduos destes compostos poderão ser encontrados durante muitos anos.

Os inseticidas sintéticos mirex e clordecona apresentam estruturas parecidas, que mostram a potencialidade tóxica devido à existência dos cloros presentes nos arranjos cíclicos.

O mirex é considerado um dos pesticidas mais estáveis e persistentes no solo e sedimentos; é pouco solúvel em água, mas se liga facilmente às partículas de solo de tal forma que só dificilmente é lixiviado para as águas subterrâneas e pode se bioacumular. Foi anteriormente usado como um inseticida para matar formigas, lagartas, térmitas e vários outros insetos. Ainda é utilizado com estes fins em alguns países e também é largamente usado como retardador de chama em plásticos, borracha, tinta, papel e equipamentos elétricos e eletrônicos^{1,2}.

A clordecona é um inseticida ciclodieno, também conhecido como Kepone, utilizado em hortaliças, bananeiras, tabaco e frutas e degrada-se lentamente no meio ambiente^{1,2}.

A Tabela 1 apresenta um resumo de características do mirex e clordecona, incluindo as estruturas químicas¹⁻⁴.

Como muitos compostos organoclorados, os pesticidas mirex e clordecona são, em geral, não reativos, apresentando uma degradação reduzida. Mirex e clordecona não evaporam, mas se ligam fortemente a sedimentos e partículas do solo. A principal via de degradação é a fotoquímica, por exposição à luz ultravioleta. O produto fotolítico primário do mirex é o 8-monoidro mirex ou fotomirex, o

qual é também não reativo e é mais tóxico que o próprio mirex. O mirex não é metabolizado pela maioria dos organismos e sofre uma biomagnificação na cadeia alimentar, isto é, sua concentração aumenta a cada etapa da cadeia alimentar. A clordecona também tem uma degradação pouco significativa e os produtos desta não foram identificados. A degradação microbiológica da clordecona não a tira do meio ambiente, porém a *Pseudomonas aeruginosa* transforma clordecona em monoidroclordecona. Mirex e clordecona praticamente não são metabolizados^{1,2}.

Os riscos à saúde humana causados por estes compostos são variados e dependem de alguns fatores relacionados à exposição (como dose, duração e rota), além de sofrer em influência de acordo com idade, sexo, saúde, estilo de vida e nutrição do indivíduo exposto. Os efeitos da exposição podem ir desde comprometimento do fígado até ataque ao sistema nervoso e sistema reprodutor.

A persistência e lixiviação dos compostos contaminantes podem ser simuladas via software para avaliar tendências futuras⁵⁻¹¹.

O software VLEACH, utilizado neste trabalho, descreve o movimento do poluente orgânico através e entre três diferentes fases: como um soluto dissolvido em água; como um gás na fase vapor e, como um composto adsorvido na fase sólida⁵ (Figura 1).

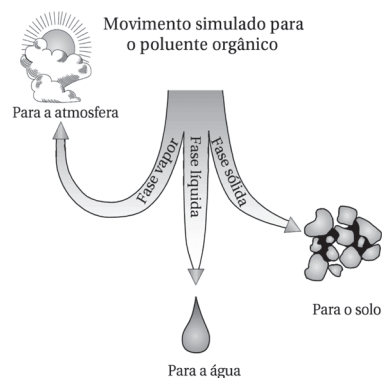
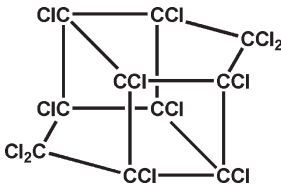
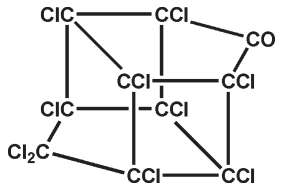


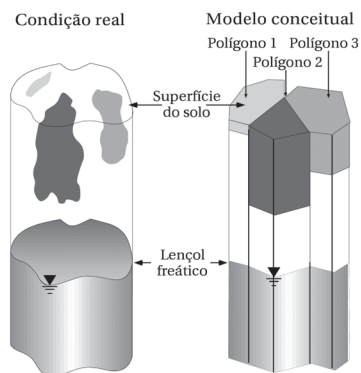
Figura 1. Movimento do poluente em três fases: vapor, líquida e sólida

*e-mail: gla-jef@uol.com.br

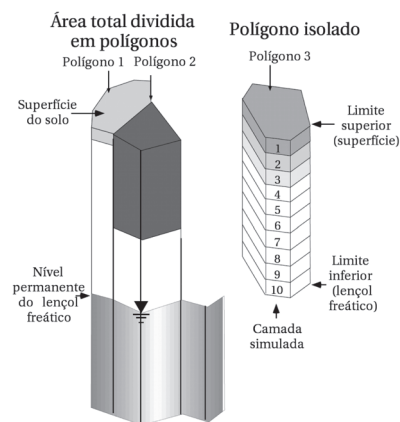
Tabela 1. Informações de mirex e clordecona¹⁻⁴

| Características | Mirex | Clordecona |
|---|--|---|
| Nome químico | 1,1a,2,2,3,3a,4,5,5a,5b, 6-dodecacloroocetaidro-1,3,4-meteno- 1H-ciclobuta[cd]-pentaleno | 1,1a,2,2,3,3a,4,5,5a,5b, 6-dodecacloroocetaidro-1,3,4-meteno- 2H-ciclobuta[cd]-pentalen-2-ona |
| Fórmula química | C ₁₀ Cl ₁₂ | C ₁₀ Cl ₁₀ O |
| Estrutura química |  |  |
| Massa molar | 545,49 | 490,68 |
| Cor | Branco neve | Branco pardo |
| Estado físico | Sólido cristalino | Sólido cristalino |
| Ponto de fusão | 485 °C (decompõe) | 350 °C (decompõe) |
| Odor | Inodoro | Inodoro |
| Solubilidade em solventes | Dioxano, benzeno, metil etil cetona | Hidrocarbonetos, álcoois e cetonas |
| Pressão de vapor a 25 °C | 3 x 10 ⁻⁷ | < 3 x 10 ⁻⁷ |
| Coefficiente de partição de carbono orgânico - K _{oc} (mg/L) | 2399 | 5794 |
| Constante da lei de Henry - K _H (adimensional) | 1,016x10 ⁻⁶ | 0,021 |
| Solubilidade aquosa - C _{sol} (mg/L) | 3,0 | 0,60 |
| Coefficiente de difusão em ar - D _{ar} (m ² /dia) | 0,7 | 0,7 |

O equilíbrio entre as fases ocorre de acordo com a distribuição de coeficientes definidos pelo usuário. Em particular, o VLEACH simula o transporte vertical pela advecção na fase líquida e pela difusão gasosa na fase de vapor. Estes processos são contextualizados como ocorrendo em um número distinto de polígonos, definido pelo usuário, sendo estes polígonos divididos verticalmente em uma série de células, também definidas pelo usuário. Os polígonos podem diferir de acordo com as propriedades do solo, taxa de re-carga e profundidade da água⁵, o que está esquematizado na Figura 2.

**Figura 2.** Representação dos polígonos utilizados na simulação

Entretanto, assumi-se que cada polígono esteja sob condições homogêneas, exceto para a concentração do poluente, a qual pode variar entre as camadas da célula. A representação da divisão em células⁵ é mostrada na Figura 3.

**Figura 3.** Divisão do polígono em células

A duração de cada espaço de tempo de migração do poluente dentro e entre as células é calculada. Assim, o VLEACH pode considerar a heterogeneidade lateral mas é limitado para simulações de heterogeneidade vertical. Inicialmente, o software calcula a distribuição de equilíbrio da massa de poluente entre as fases líquida, gasosa e sorvida e os processos de transporte são então simulados. O transporte de líquido advectivo é calculado baseado em valores definidos pelo usuário para a infiltração e o conteúdo de água do solo. O poluente na fase vapor migra para dentro ou para fora da célula adjacente baseado no gradiente de concentração calculado. Depois de a massa ser trocada entre as células, a massa total em cada célula é re-calculada e re-equilibrada entre as diferentes fases. Estes passos são conduzidos para cada espaço de tempo e cada

polígono é simulado independentemente. Ao final da simulação do modelo, os resultados de cada polígono são compilados para se determinar o maior impacto total na água na área modelada⁵.

Quando a simulação é desenvolvida, é importante entender as implicações da conceitualização do VLEACH: isotermas lineares descrevem a partição do poluente entre as fases líquidas, vapor e sólida. Equilíbrios locais ou instantâneos entre estas fases são assumidos dentro de cada célula; a zona de vadose está em uma condição de estado estacionário em relação ao movimento da água. Mais especificamente, o perfil de conteúdo de umidade na zona de vadose é constante. Esta aproximação raramente irá ocorrer no campo. Além disso, o gradiente de umidade não pode ser simulado, o usuário pode estimar o impacto de vários conteúdos de umidade pela comparação de resultados oriundos de diferentes simulações que cobrem as faixas de umidade do solo mais comuns ou possíveis⁵.

Neste trabalho, propriedades e constantes físico-químicas relacionadas aos compostos mirex e clordecona e o software de modelagem computacional VLEACH foram utilizados para calcular, avaliar e prever o fenômeno de lixiviação e permanência dos poluentes clordecona e mirex no solo.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados os valores da constante de Henry adimensional, da solubilidade, da constante de distribuição em carbono orgânico e da difusividade em ar.

O software utilizado para a simulação foi o VLEACH, da “Environmental Protection Agency (EPA)”, versão 2.2a. Este software considera três formas de movimento do contaminante orgânico: dissolvido em água; soluto em fase vapor (ar); e adsorvido na fase sólida (solo), mas omite reações de degradação. O solo considerado na simulação foi do tipo franco-siltoso (“silt loam”) em regime hídrico típico do estado de São Paulo.

O modelo implementado no programa VLEACH foi desenvolvido inicialmente para o EPA, em 1990, como parte do projeto “Phoenix-Goodyear Airport Superfund”, onde foi usado para avaliar o impacto em águas subterrâneas e na volatilização de contaminantes orgânicos voláteis. Desde então já foi utilizado em inúmeros locais com estes mesmos propósitos⁵.

Tabela 2. Parâmetros do solo, ambientais e computacionais utilizados na simulação

| Parâmetros do solo | |
|---|---------------------------------|
| Classificação: | “Silt Loam” (franco siltoso) |
| Densidade - ρ (g/mL) | 1,47 |
| Porosidade - ϕ | 0,485 |
| Conteúdo volumétrico de água - θ | 0,078 |
| Fração de carbono orgânico - f_{co} (%) | 0,58 |
| Condutividade hídrica de saturação (cm/h) | 1,62 – 2,59 |
| Parâmetros Ambientais | |
| Taxa de recarga hídrica - q (pés/ano) | 14 |
| Concentração em água e ar atmosférico | Nula |
| Parâmetros Computacionais | |
| Período simulado (anos) | 500 |
| Intervalo de cada passo de cálculo (anos) | 10 |
| Altura de cada célula (pés) | 1 |
| Número de células | 50 |

A Tabela 2 apresenta os dados de entrada utilizados na simulação, como parâmetros do solo, ambientais e computacionais, sendo que os parâmetros necessários referentes aos poluentes estão na Tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de saída da simulação realizada no VLEACH foram organizados em tabelas e foram feitos gráficos para facilitar a visualização dos resultados. A Figura 4 apresenta um resumo dos resultados, que mostram a concentração do poluente orgânico sorvido no solo diferencialmente através da profundidade, para diferentes tempos decorridos.

A Figura 4 mostra que a tendência da clordecona e do mirex, quando introduzidos no meio ambiente no solo, é permanecer na superfície do solo. Este fato é explicado pela baixa solubilidade em água dos dois compostos (o que dificulta a lixiviação) e pela alta afinidade dos compostos pelo solo. Os gráficos da Figura 4 demonstram que após 500 anos o solo contaminado ainda poderá ter sua superfície comprometida pela presença dos pesticidas, o que inviabiliza a utilização do terreno para plantio ou criação de animais, que serão contaminados por contato com o solo. A concentração média superficial e à 50 cm de profundidade de solo sofre uma redução de $10,0 \times 10^{-4}$ para $3,45 \times 10^{-9}$ g de mirex por kg de solo e de $9,53 \times 10^{-4}$ para $4,03 \times 10^{-7}$ g de clordecona por kg de solo, considerando um tempo simulado de 500 anos.

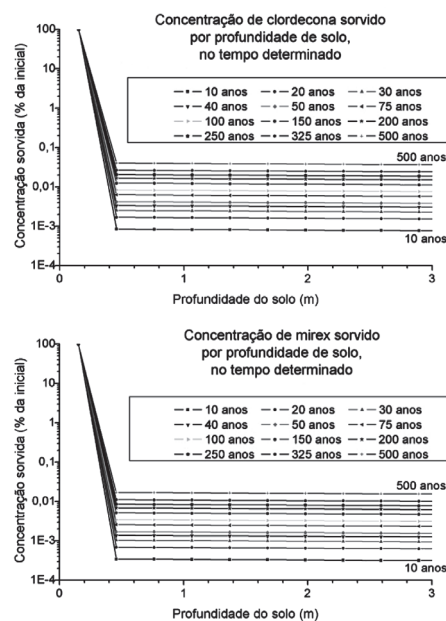


Figura 4. Gráficos de concentração de clordecona e mirex sorvidos por profundidade de solo, em diferentes tempos

Após 50 cm de profundidade a concentração sorvida aumenta lentamente ao longo do tempo simulado, devido a infiltração de água saturada com os POP estudados e adsorção destes pelo solo. Por ex., em uma profundidade de 1 m a concentração de mirex no solo será elevada de $3,38 \times 10^{-9}$ em 10 anos para $1,66 \times 10^{-7}$ g/kg em 500 anos, enquanto a concentração de clordecona será elevada de $8,24 \times 10^{-9}$ para $3,94 \times 10^{-7}$ g/kg, para o mesmo intervalo de tempo.

A simulação demonstra que a área poderá apresentar contaminação praticamente constante até 500 anos após o contato do meio ambiente com o poluente. Deve-se lembrar também que a forma de aplicação destes pesticidas é sólida, pois as formulações são feitas em grãos, o que dificulta ainda mais a mobilidade dos poluentes na superfície do solo, uma vez que a primeira barreira a ser rompida

seria a solubilização dos compostos em água para iniciar a lixiviação dos mesmos, o que não é favorecida pela baixa solubilidade. A simulação apresentada concorda com estas observações, uma vez que em tempos menores os poluentes apresentam menor concentração em diferentes profundidades e conforme os tempos vão ficando maiores, maior concentração do poluente vai sendo arrastada para profundidades maiores, conforme a Figura 4.

A Figura 5 apresenta os gráficos resultantes da simulação de perfil de permanência dos compostos no solo em relação ao percentual do poluente que atinge os lençóis freáticos, devido à lixiviação, considerando-se até 500 anos.

Os resultados da Figura 5 mostram que após 500 anos somente 3,1% de clordecona e 1,0% de mirex terão deixado o solo para atingir os lençóis freáticos, em relação à concentração inicial de contaminação. 96,9% de clordecona e 99,0% de mirex ainda poderão estar contaminando a região inicialmente afetada.

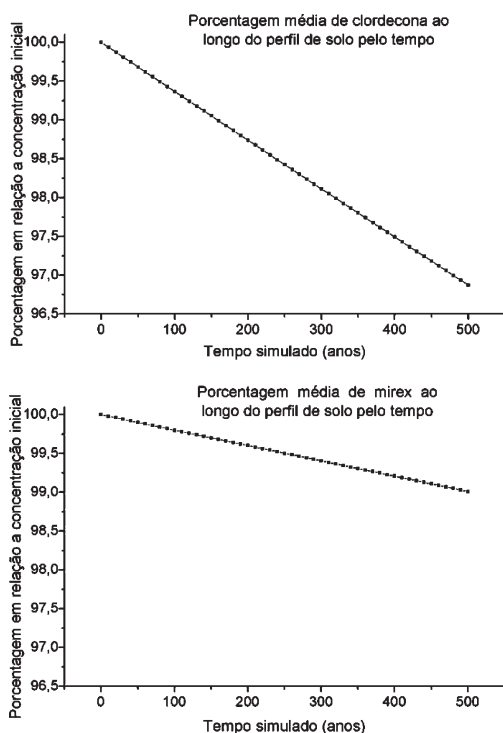


Figura 5. Gráficos resultantes da simulação de permanência de clordecona e mirex no solo em relação à porcentagem lixiviada, no decorrer dos anos. Dados de porcentagem relativa em relação à concentração inicial

As porcentagens de clordecona e mirex (3,1 e 1,0%, respectivamente) transferidas para os lençóis freáticos por lixiviação, apesar de representarem uma pequena quantidade em relação à contaminação inicial, podem ser muito prejudiciais para as águas atingidas. Devido à toxicidade dos compostos, baixa degradação nas águas e fatores de bioacumulação (que eleva exponencialmente a contaminação em seres vivos devido à acumulação em tecidos adiposos), seres vivos expostos às águas contaminadas podem contaminar toda a cadeia alimentar, com níveis prejudiciais¹²⁻¹⁹.

A simulação apontou que em 500 anos o meio ambiente não estará livre da contaminação por mirex e clordecona, devido à retenção dos poluentes no solo. Estes resultados parecem apresentar uma boa relação com Halfon⁹⁻¹¹, cujo modelo de simulação levou à conclusão de que deveria levar de 200-600 anos até que um ecossistema aquático contaminado por mirex tivesse os sedimentos contaminados cobertos por sedimentos limpos, mas a contaminação ainda es-

taria presente devido à permanência do poluente, porém encoberto não influenciando a contaminação de outras fases do ecossistema.

As perdas dos compostos por degradação microbológica e fotólise ocorrem em taxas muito baixas, com a agravante de que os compostos formados são mais ou tão tóxicos que os precursores, sendo a ligação C-Cl muito resistente ao ataque metabólico. A volatilização é extremamente baixa devido à baixa pressão de vapor, fator que contribui para a permanência dos compostos no meio ambiente²⁰⁻²⁶.

CONCLUSÕES

Com o auxílio do software de simulação VLEACH foi possível obter resultados de perfil de contaminação dos compostos mirex e clordecona no meio ambiente. Os resultados mostram que uma vez contaminada, a área pode apresentar contaminação por muitos anos, o que indica que mesmo se banidos hoje, o meio ambiente ainda poderá ter traços dos POP mirex e clordecona por até 500 anos. A maior tendência de persistência dos compostos será de ficar na superfície do solo, o que compromete seu uso por anos. Apesar de uma baixa concentração de clordecona e mirex (3,1 e 1,0%, respectivamente) tender a atingir as águas (através da contaminação de lençóis freáticos), o risco ainda é elevado devido a fatores de bioacumulação em tecidos adiposos e baixa degradação nas águas.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp66.html>, acessada em Julho 2005.
2. <http://www.lrb.org>, acessada em Agosto 2005.
3. Miyamoto, J.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1737.
4. <http://www.epa.gov/ada/csomos/models/vleach.html>, acessada em Junho 2005.
5. *Manual VLEACH, A One-Dimensional Finite Difference Vadose Zone Leaching Model*, Version 2.2a, 1997.
6. Booty, W. G.; Resler, O.; McCrimmon, C.; *Environ. Model. Software* **2005**, *20*, 671.
7. Tong, W.; Hong, H.; Fang, H.; Xie, Q.; Perkins, R.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 525.
8. Offenber, J. H.; Eisenreich, S. J.; Chen, L. C.; Cohen, M. D.; Chee, G.; Prophete, C.; Weisel, C.; Liroy, P. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 502.
9. Halfon, E.; Allan, R. J.; *Environ. Int.* **1995**, *21*, 557.
10. Halfon, E.; *Ecol. Model.* **1986**, *33*, 13.
11. Halfon, E.; *Ecol. Model.* **1984**, *22*, 213.
12. Meijer, S. N.; Halsall, C. J.; Harner, T.; Peters, A. J.; Ockenden, W. A.; Johnston, A. E.; Jones, K. C.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1989.
13. Fisk, A. T.; Hobson, K.; Norstrom, R. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 732.
14. Tao, S.; Xu, F. L.; Wang, X. J.; Liu, W. X.; Gong, Z. M.; Fang, J. Y.; Zhu, L. Z.; Luo, A. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 2494.
15. Makarewicz, J.; Damaske, E.; Lewis, T.; Merner, M.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1521.
16. Meijer, S.; Harner, T.; Helm, P. A.; Halsall, C.; Johnston, A. E.; Jones, A. C.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4205.
17. Fang, H.; Tong, W.; Branham, W. S.; Moland, C. L.; Dial, S. L.; Hong, H.; Xie, Q.; Perkins, R.; Owens, W.; Sheehan, D. M.; *Chem. Res. Toxicol.* **2003**, *16*, 1338.
18. Rayne, S.; Ikonoumou, M. G.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1049.
19. Wania, F.; Duan Lei, Y.; Harner, T.; *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3476.
20. Roncaglioni, A.; Novicij, M.; Vracijko, M.; Benfenati, E.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 300.
21. Meijer, S. N.; Shoeib, M.; Jantunen, L. M. M.; Jones, K. C.; Harner, T.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1292.
22. Shoeib, M.; Harner, T.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4142.
23. Shen, L.; Wania, F.; *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 742.
24. Richardson, S. D.; Ternes, T. A.; *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3807.
25. Huuskonen, J.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 1457.
26. van Lipzig, M. M. H.; ter Laak, A. M.; Jongejan, A.; Vermeulen, N. P. E.; Wamelink, M.; Geerke, D.; Meerman, J. H. N.; *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1018.
27. Fang, H.; Tong, W.; Shi, L. M.; Blair, R.; Perkins, R.; Branham, W.; Hass, B. S.; Xie, Q.; Dial, S. L.; Moland, C. L.; Sheehan, D. M.; *Chem. Res. Toxicol.* **2001**, *14*, 280.