

1. Introdução

Compreender o fluxo e transporte de um produto químico no meio ambiente é fundamental para a investigação e remediação de qualquer área contaminada. O enfoque desta ficha informativa é como as propriedades físicas e químicas únicas das PFAS afetam seu comportamento no meio ambiente. Informações adicionais estão disponíveis no Documento de Orientação.

As PFAS são uma grande família de substâncias químicas usadas em, ou para criar, revestimentos antiaderentes, têxteis, produtos de papel, algumas espumas de combate a incêndio entre outros inúmeros produtos. Essas substâncias têm muitas aplicações em processos de fabricação e como produtos finais, uma vez que repelem óleo e água, resistem a temperaturas extremas e reduzem atrito. As PFAS incluem compostos que variam em peso molecular e podem ter múltiplas estruturas e grupos funcionais. Ao longo dos anos, a fabricação e uso dessas substâncias resultou em sua ampla disseminação no meio ambiente.

A comunidade científica está reconhecendo rapidamente os efeitos ambientais e de saúde decorrentes das PFAS. Alguns dos ácidos perfluoroalquilados (PFAAs), como ácido perfluorooctanóico (PFOA) e ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) são móveis, persistentes e bioacumulativos e não se sabe com certeza se sua degradação ocorre no meio ambiente (USEPA 2003b; ATSDR 2015; NTP 2016; CONCAWE 2016).

2 Propriedades Físicas e Químicas

As propriedades físicas e químicas de PFAS, juntamente com as características do sistema ambiental, determinam o seu comportamento no meio ambiente, incluindo o estado do composto e o seu comportamento de partição (Banks, Smart e Tatlow 1994). O particionamento pode ocorrer entre as formas moleculares neutras e iônicas, estados sólido e líquido, e entre diferentes meios e biota (aquoso, fase pura, solo/sedimento, biota e atmosférico). O comportamento ambiental de muitas PFAS é ainda agravado mais por suas propriedades surfactantes.

A **Figura 1** ilustra as principais propriedades físico-químicas e coeficientes de particionamento. A comparação das propriedades físicas e químicas de diferentes PFAS fornece informações sobre semelhanças e diferenças em seu comportamento ambiental, podendo orientar o projeto de investigação:

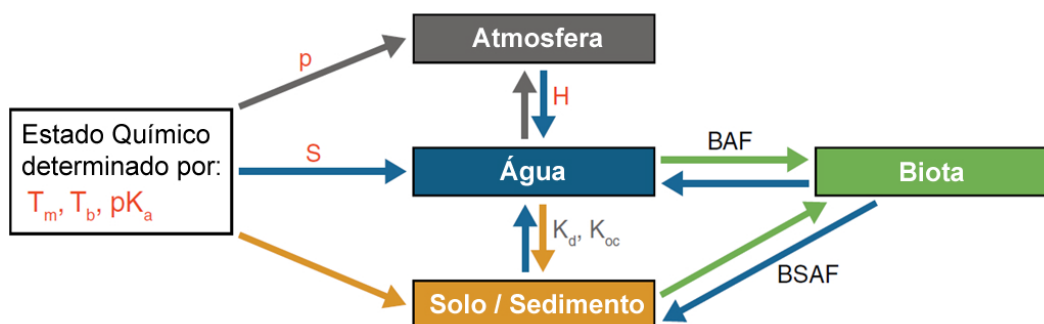


Figura 1. O papel das principais propriedades físicas e químicas (mostradas em vermelho) em influenciar o comportamento do composto no meio ambiente.

Outros coeficientes-chave de distribuição (BAF e BSAF mostrados em cinza) são abordados nas Seções 5.1 (Tabela 5.1) e 9.2 do Documento de Orientação. T_m = ponto de fusão; T_b = ponto de ebulição; pK_a = constante de dissociação ácida; p = pressão de vapor; S = solubilidade; H = constante da Lei de Henry (adimensional); K_d = coeficiente de partição solo / sedimento; K_{oc} = coeficiente de partição de carbono orgânico; BAF = fator de bioacumulação; e BSAF = fator de acumulação biota-sedimento.

O ITRC desenvolveu uma série de fichas informativas que resumem a ciência recente e tecnologias emergentes referentes às PFAS. As informações apresentadas nesta ficha informativa e em outras sobre PFAS encontram-se descritas em maiores detalhes no **Documento de Orientação Técnica e Regulatória do ITRC sobre PFAS (Documento de Orientação)** (<https://pfas-1.itrcweb.org/>).

Esta ficha informativa descreve:

- As propriedades físicas e químicas de PFAS que afetam o estado dos compostos e seu particionamento no meio ambiente
- Comportamento de PFAS quanto ao particionamento e transporte
- Transformação abiótica e biótica de determinadas PFAS no meio ambiente.

FLUXO e Transporte de Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

Existe uma grande variação nos dados publicados sobre as propriedades físicas e químicas das PFAS. Porém, propriedades físicas e químicas confiáveis de PFAS são escassas (por exemplo, pressão de vapor e constantes da Lei de Henry), e alguns dos valores disponíveis são derivados de modelos, e não foram medidos diretamente. Com algumas exceções (por exemplo, Koc), muitas das propriedades disponíveis são baseadas na forma ácida (PFAA), que não está presente no meio ambiente em meios aquosos, a não ser em pH <3, o que não é típico. A **Tabela 1** fornece um resumo geral de informações disponíveis referentes às propriedades físicas e químicas para ácidos carboxílicos perfluoroalquilados (PFCAs) e a relevância dessas informações em relação às formas ácida x aniônica. Para algumas propriedades, como o fator de bioconcentração e o fator de bioacumulação, as formas aniônicas de PFOA e PFOS possuem informações publicadas (Martin et al. 2003), enquanto outras propriedades ainda não estão prontamente disponíveis.

Favor consultar o Documento de Orientação para obter uma descrição detalhada dessas propriedades e das incertezas nos valores publicados. Há uma Tabela de Propriedades Físicas e Químicas fornecida como uma planilha separada do Documento de Orientação que resume algumas das propriedades físicas e químicas disponíveis para PFAS (<https://pfas-1.itrcweb.org/4-physical-and-chemical-properties/>).

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas disponíveis para PFCAs

Estado do PFAA	Nº CAS	S _w	P ^o	K _h	K _{ow}	K _{oc}	Ambientalmente Relevante?
Ácido	S	S	S	E	E	E	Não
Cátion:							Não
NH ⁺	S	S	N	N	N	N	
Li ⁺	S	S	N	N	N	N	
Na ⁺	S	S	N	N	N	N	
Ânion	M	N	N	N	N	S	Sim

S_w = solubilidade na água P^o = pressão de vapor K_h = Constante da Lei de Henry K_{ow} = coeficiente de partição octanol/água
K_{oc} = coeficiente de partição de carbono orgânico S = dados disponíveis N = sem dados disponíveis M = dados podem estar disponíveis para algumas PFCA E = dados estimados, não medidos diretamente

3 Processos de Fluxo e Transporte

O particionamento, transporte e transformação de PFAS ocorrem em vários tipos de meios. Embora a maioria das pesquisas se concentre em PFAAs (especialmente PFOS e PFOA), os processos que afetam as PFAS precursores que podem ser degradados em PFAAs ao longo do tempo também são importantes. Para discussões adicionais sobre destino e transporte, favor consultar a Seção 5 do Documento de Orientação.

Particionamento

As PFAS mais comumente detectadas no meio ambiente normalmente têm uma “cauda” de carbono-flúor e uma “cabeça” não fluorada consistindo em um grupo funcional polar, conforme ilustrado para PFOS e PFOA na **Figura 2**. A “cauda” é hidrofóbica e lipofóbica, enquanto os grupos da “cabeça” são polares e hidrofílicos.

Importantes mecanismos de particionamento de PFAS incluem efeitos hidrofóbicos e lipofóbicos, interações eletrostáticas e comportamentos interfaciais. Tais efeitos são responsáveis pela associação de PFAS com carbono orgânico nos solos. As interações eletrostáticas são uma função da carga do grupo funcional polar na “cabeça” da molécula. Uma vez que a “cabeça” e a “cauda” competem, pode ocorrer o particionamento para interfaces ambientais como solo/água, água/ar e água/co-contaminantes de NAPL (Guelfo e Higgins 2013; McKenzie et al. 2016; Brusseau 2018).

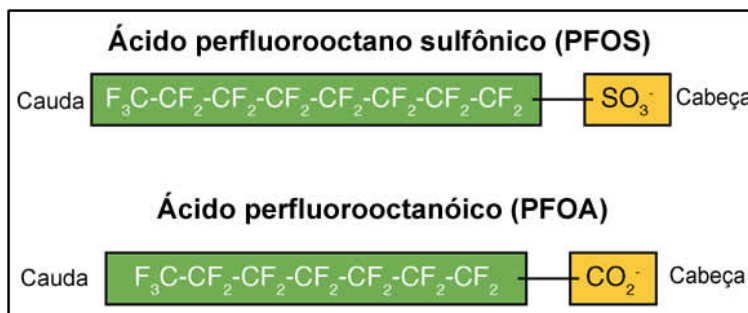


Figura 2. A estrutura de “cabeça” e “cauda” de PFOS e PFOA.

FLUXO e Transporte de Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

O comportamento de particionamento de ácidos carboxílicos perfluoroalquilados (PFCAs) e ácidos perfluoroalquilados sulfônicos (PFSAs) tem sido estudado em maiores detalhes do que outras PFAS. Em valores ambientais relevantes de pH, PFCAs e PFSAs estão presentes como ânions e são, portanto, relativamente móveis na água subterrânea (Xiao *et al.* 2015), mas tendem a associar-se com a fração de carbono orgânico que poderia estar presente no solo ou sedimento (Higgins e Luthy 2006; Guelfo e Higgins 2013).

Geralmente, os índices de sorção e retenção aumentam de acordo com o aumento do comprimento da “cauda” do composto perfluoroalquilado (Guelfo e Higgins 2013; Sepulvado *et al.* 2011), indicando que os PFSAs e PFCAs de cadeia curta são menos retidos do que seus equivalentes de cadeia longa (PFOS e PFOA, respectivamente). Além disso, PFSAs tendem a sorver mais fortemente do que PFCAs de comprimento de cadeia igual (Higgins e Luthy 2006), e isômeros ramificados parecem ter menos sorção do que os lineares (Kärrman *et al.* 2011).

Transporte

A resistência da maioria das PFAS à degradação biótica ou abiótica (com exceção da transformação de precursores abordada nessa ficha) significa que processos de transporte físicos são críticos para a remoção de PFAS e para o potencial de exposição.

Advecção, Dispersão e Difusão

Processos como advecção, dispersão e difusão podem influenciar fortemente a migração de PFAS dentro e entre meios. A advecção (transporte relacionado ao fluxo de compostos dentro de um fluido, como água ou ar) impulsiona a mobilidade de PFAS em muitos casos. A advecção, no entanto, não reduz a concentração ao longo do percurso do fluxo.

Mudanças de pequena escala nas velocidades do ar e da água superficial podem resultar na dispersão de contaminantes em várias direções, contribuindo assim para a rápida mistura vertical de PFAS e transporte entre diferentes meios (por exemplo, água superficial para sedimentos e deposição a partir do ar para o solo superficial).

No ar e na água, o processo pelo qual as moléculas se movem em resposta a um gradiente de concentração é conhecido como difusão. Na água superficial e no ar, a mistura provocada pela turbulência também é chamada de difusão turbulenta. A difusão em águas subterrâneas é frequentemente ignorada porque as taxas de difusão são lentas em relação à advecção. No entanto, a difusão da massa de contaminantes para solos ou materiais da área investigada com baixa permeabilidade, como argilas, rochas do embasamento e concreto, pode aumentar a persistência, a longo prazo, de PFAS na água subterrânea.

Deposição

Embora muitas substâncias PFAS apresentem volatilidade relativamente baixa, o transporte de algumas PFAS no ar é um caminho de migração relevante em casos de emissões industriais (por exemplo, através de chaminés). Uma vez no ar, algumas PFAS estão sujeitas à fotooxidação e transporte, mas podem eventualmente se acumular em níveis mensuráveis no solo e na água superficial por meio de deposição atmosférica (Young e Mabury 2010; Ahrens e Bundschuh 2014; Rankin *et al.* 2016). A deposição atmosférica pode ocorrer como deposição seca ou úmida, ambos relevantes no caso de PFAS (Barton, Kaiser e Russell 2007, 2010; Dreyer *et al.* 2010; Taniyasu *et al.* 2013). Durante a deposição seca, as PFAS que estão preferencialmente associadas a fases líquidas ou particuladas no ar (aerossóis), podem ser depositadas naturalmente em superfícies por sedimentação, difusão ou outros processos. Quando a precipitação lava esses aerossóis e remove as PFAS contidas nos mesmos, este processo é conhecido como deposição úmida.

Os processos críticos de transporte de PFAS incluem: advecção, dispersão, difusão, deposição atmosférica e lixiviação.

- O transporte atmosférico e posterior deposição podem resultar em acúmulos mensuráveis de PFAS distantes do seu ponto de liberação.
- A lixiviação descendente de PFAS em solos não saturados, durante eventos de precipitação ou irrigação, é específica da área e ocorre como função das propriedades estruturais do meio e das PFAS.
- Em altas concentrações os PFAAs podem formar micelas, as quais podem aumentar ou reduzir os índices de adsorção ao carbono e minerais.

Lixiviação

FLUXO e Transporte de Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

As PFAS presentes em solos não saturados estão sujeitas à lixiviação vertical durante eventos de precipitação ou irrigação, os quais promovem a dissolução da massa de contaminantes no solo (Sepulvado et al. 2011; Ahrens e Bundschuh 2014). Este processo é um importante fator no transporte de PFAS dos solos superficiais para águas subterrâneas e superficiais, uma vez que a liberação dessas substâncias geralmente está relacionada com a aplicação de materiais contendo PFAS em solos ou a deposição atmosférica. A lixiviação também é potencialmente relevante para a absorção por plantas e o transporte de PFAS presentes nos resíduos de aterros que não possuem controle adequado do lixiviado (Benskin, Muir, et al. 2012; Yan et al. 2015; Lang et al. 2017). O potencial de lixiviação é uma função das propriedades do meio (por exemplo, pH e aumento do índice de particionamento em solos com alto teor de matéria orgânica) e das propriedades estruturais de PFAS (por exemplo, carga iônica e comprimento de cadeia) (Gellrich, Stahl e Knepper 2012).

- PFAS precursoras podem se transformar em PFAAs por meio de processos bióticos e abióticos.
- Taxas de transformação são altamente variáveis e específicas ao *site*.
- Não há evidências indicando que PFAAs se transformam sob condições existentes no meio ambiente.

Propriedades Surfactantes e Formação de Micelas

As PFAS exibem propriedades surfactantes, uma vez que geralmente contêm porções hidrofóbicas e hidrofílicas, que afetam o transporte de maneira complexa e ainda pouco compreendidas. Devido às suas propriedades estruturais, muitas PFAS formam, preferencialmente, filmes na interface ar-água, com a “cauda” hidrofóbica carbono-flúor (CF) orientada para o ar e o grupo hidrofílico da “cabeça” dissolvido na água (Krafft e Riess 2015). Este comportamento influencia o transporte e deposição através de aerossóis, sugerindo que as PFAS se acumulam na superfície da água (Prevedouros et al. 2006). Essa preferência pela interface ar-água também pode influenciar o transporte na zona vadosa, onde condições não saturadas fornecem uma área significativa de interface ar-água. A adsorção de PFOS e PFOA na interface ar-água pode aumentar o fator de retenção para o transporte na fase aquosa. Em concentrações mais altas, os PFAAs podem formar agregados nos quais as porções hidrofílicas interagem com a fase aquosa e as porções hidrofóbicas interagem entre si (por exemplo, micelas ou hemimicelas). Essa tendência de agregação pode fazer com que os PFAAs atuem de maneira diferente em altas concentrações e aumentem ou reduzam o índice de adsorção no meio ambiente.

Transformação de PFAS

As transformações bióticas e abióticas de algumas substâncias polifluoradas (precursoras) podem formar PFAAs. No entanto, provavelmente os PFAAs não são degradados ou transformados de outra maneira sob condições existentes no meio ambiente. Ao contrário dos PFAAs totalmente fluorados, as PFAS precursoras contêm ligações carbono-hidrogênio (C-H) e carbono-oxigênio (C-O) que estão sujeitas a uma variedade de reações bióticas e abióticas que, em última instância, formam produtos terminais. Enquanto os estudos disponíveis sobre a transformação biótica e abiótica das PFAS precursoras consistem principalmente em experimentos laboratoriais controlados (abordados abaixo), vários estudos de campo demonstraram a importância dos precursores em diversas áreas (por exemplo, Weber et al. 2017; Dassuncao et al. 2017).

Transformação Abiótica

Processos abióticos que podem transformar os precursores sob condições existentes no meio ambiente incluem hidrólise, fotólise e oxidação. A hidrólise de alguns precursores, seguida de biotransformação subsequente, pode produzir ácidos carboxílicos perfluoroalquilados (PFCAs) e ácidos perfluoroalquilados sulfônicos (PFASs). Por exemplo, o ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) é produzido a partir do fluoreto de perfluorooctano sulfonil (POSF) (Martin et al. 2010) e PFOA e outros PFCAs são produzidos pela hidrólise de precursores derivados de fluortelômeros (Washington e Jenkins 2015). Embora a fotólise direta de PFAS não tenha sido observada, a fotólise indireta de alguns precursores, principalmente álcoois fluorteloméricos (FTOHs), ocorre na atmosfera e pode contribuir para a deposição de PFCAs (Armitage, MacLeod e Cousins 2009; Yarwood et al. 2007).

As sulfonamidas de perfluoroalcanos também podem se degradar abioticamente através da oxidação na atmosfera para formar PFCAs em quantidades que podem ser 10 vezes superiores aos FTOHs (Martin et al. 2006). Os PFASs de cadeia mais curta, como PFBS, também podem ser produzidos por reações de oxidação entre radicais hidroxila e derivados de sulfonamido (D'Eon et al. 2006). Finalmente, em alguns casos, as transformações abióticas de precursores talvez não produzam inicialmente qualquer ácido perfluoroalquilado (PFAA), embora a formação eventual de PFAAs ainda seja possível (Martin et al. 2010).

FLUXO e Transporte de Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

Transformação Biótica

Embora PFOA, PFOS e outros PFAAs sejam resistentes à degradação microbiana, um grande número de estudos relatam a biotransformação de diversos precursores, de maneira semelhante às transformações abióticas descritas nesta ficha. A literatura atual indica que existem inúmeras vias de biotransformação aeróbica, com cinética relativamente rápida, e que todos os precursores polifluorados podem ter o potencial para biotransformação, aerobicamente, em PFAAs. Poucos estudos têm sido publicados sobre a biotransformação anaeróbica de PFAS. Foi observado que os FTOHs se biotransformam anaerobicamente, mas parecem formar ácidos polifluorados estáveis em vez de PFCAs ou PFSAs (Zhang, Szostek *et al.* 2013; Allred *et al.* 2015). A desfluoração de PFOA e PFOS foi observada durante a oxidação anaeróbica de amônio sob condições redutoras de ferro (Huang e Jaffé 2019).

4 Referências e Acrônimos

As referências citadas nesta ficha informativa e outros documentos podem ser encontradas em <https://pfas-1.itrcweb.org/references/>.

Os acrônimos utilizados nesta ficha informativa e no Documento de Orientação podem ser encontrados em <https://pfas-1.itrcweb.org/acronyms/>.

Traduzido para o português por:

Associação Brasileira das Empresas de Consultoria e Engenharia Ambiental (AESAS)

Fabio Iwashita – New York DEC Fabio.Iwashita@dec.ny.gov

Angus McGrath – Stantec angus.mcgrath@stantec.com



Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) - Contatos

Sandra Goodrow • New Jersey Department of Environmental Protection
609-940-4164 • Sandra.Goodrow@dep.nj.gov

Kate Emma Schlosser • New Hampshire Department of Environmental Services
603-271-2910 • KateEmma.Schlosser@des.nh.gov

Agosto de 2020



ITRC
1250 H St. NW, Suite 850
Washington, DC 20005
itrcweb.org

