

1. Introdução

Compreender o destino 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 em como as propriedades físicas e químicas exclusivas das PFAS afetam seu comportamento no meio ambiente. Informações adicionais estão disponíveis no Guia Técnico.

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 e muitos outros 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 o atrito. As PFAS incluem compostos que variam em peso molecular e podem ter múltiplas estruturas e grupos funcionais, mas compartilham a característica de átomos de carbono em cadeia com ligações a átomos de flúor na maioria ou em todos os *sítios ativos* disponíveis para tais ligações. A Seção 2.2 do Guia Técnico apresenta uma discussão adicional sobre as definições de substâncias PFAS. Ao longo dos anos, a produção e utilização desses compostos, em conjunto com a sua recalcitrância, resultaram na sua ocorrência generalizada no meio ambiente.

A comunidade científica está reconhecendo rapidamente os efeitos ambientais e impactos à saúde decorrentes das PFAS. Algumas substâncias PFAS, como por exemplo, ácido perfluorooctanóico (PFOA) e ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) são móveis, persistentes e bioacumulativos e ainda não se sabe com certeza se há transformação dos mesmos no meio ambiente (USEPA 2003 Ref#858; ATSDR 2020 Ref#1942; NTP 2016; CONCAWE 2016).

2 Propriedades Físicas e Químicas

As propriedades físicas e químicas de PFAS, em conjunto 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 se torna ainda mais complexo devido a suas propriedades tensoativas.

A **Figura 1** ilustra as principais propriedades físicas e químicas e os coeficientes de distribuição. 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:

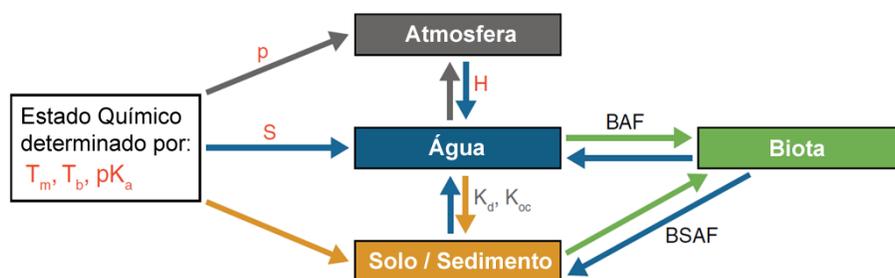


Figura 1. O papel das principais propriedades físicas e químicas (mostradas em vermelho) em influenciar o comportamento do composto no meio ambiente.

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 **Guia Técnico Técnica e Regulatória do ITRC sobre PFAS (Guia Técnico)** (<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.

Destino e Transporte de Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) cont.

Outros coeficientes-chave de distribuição (BAF e BSAF mostrados em cinza) são abordados nas Seções 5.1 (Tabela 5.1) e 9.2 do Guia Técnico. 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.

As propriedades físicas e químicas de uma variada gama de substâncias PFAS podem ser encontradas na literatura pertinente. Embora alguns valores derivados experimentalmente encontram-se disponíveis, a maioria desses valores é estimada através de técnicas matemáticas preditivas que preveem as propriedades dos compostos com base no conhecimento da sua estrutura química. A combinação de propriedades físicas e químicas derivadas empiricamente e de valores modelados é de grande importância para o desenvolvimento preditivo de modelos conceituais de *sites* industriais; porém, essa abordagem carece de detalhes específicos do *site* necessários para resolver, de forma definitiva, o comportamento e particionamento de substâncias PFAS em *sites* impactados.

Substâncias PFAS podem ser catiônicas, aniônicas ou zwitteriônicas, sendo que a maioria dos trabalhos de caracterização de *sites* tem como foco ácidos perfluoroalquilados (PFAAs) aniônicos, prestando pouca atenção às PFAS catiônicas ou zwitteriônicas. Com algumas exceções (como por exemplo, K_{oc}), grande parte dos dados referentes às propriedades disponíveis é baseada na forma ácida do composto, a qual não encontra-se em valores de pH ambientalmente relevantes ($pK_a < 3$).

As propriedades físicas e químicas comuns de diversas substâncias PFAS, referências relacionadas, assim como as incertezas associadas aos valores publicados, estão abordados na Seção 4 do Guia Técnico e fornecidos na Tabela 4-1 (consultar as *External Data Tables* no <https://pfas-1.itrcweb.org>). Os fatores de bioacumulação e de bioconcentração, que são usados para compreender a bioacumulação e os riscos associados, são abordados e apresentados nas Seções 5.5 (organismos aquáticos) e 5.6 (plantas) e nas Tabelas 5-1 e 5-2 (consultar as *External Data Tables* no <https://pfas-1.itrcweb.org>).

3 Processos de Destino e Transporte

O particionamento, transporte e transformação de PFAS ocorrem em vários tipos de meios. Grande parte da atenção regulatória está focada nos ácidos perfluoroalquilados (PFAAs), especialmente PFOS e PFOA, devido à sua estabilidade e toxicidade conhecidas em baixas concentrações. Entretanto, os processos que afetam outras substâncias PFAS, como por exemplo, a transformação de PFAS polifluoradas precursoras em PFAAs, influenciam o desenvolvimento de modelos conceituais, assim como a nossa capacidade de avaliar o potencial de *sites* impactados por substâncias PFAS tornarem-se fontes de PFAA a longo prazo. Para obter informações adicionais sobre destino e transporte, favor consultar a Seção 5 do Guia Técnico.

Particionamento

As PFAS mais comumente detectadas no meio ambiente normalmente têm uma “cauda” de carbono-flúor e uma “cabeça” não fluorada consistindo um grupo funcional polar, conforme ilustrado para PFOS e PFOA na **Figura 2**. Geralmente, os ácidos perfluoroalquilados (PFAAs) são considerados como anfifílicos, uma vez que possuem regiões hidrofílicas (“cabeça”) e hidrofóbicas (“cauda”).

Os mecanismos predominantes que levam ao particionamento de PFAS incluem efeitos hidrofóbicos e lipofóbicos, interações eletrostáticas e comportamentos interfaciais. Os efeitos eletrostáticos são em função da carga do grupo funcional polar na

“cabeça” da molécula e representam um dos processos que geralmente levam à associação com carbono orgânico em solos. No caso dos surfactantes, a natureza competitiva dos grupos da “cabeça” e “cauda” pode resultar em acúmulos ao longo das interfaces de meios ambientais como solo/água, água/ar e água/outros contaminantes na forma de Fase Líquida Não Aquosa (Guelfo e Higgins 2013; McKenzie et al. 2016; Brusseau 2018).

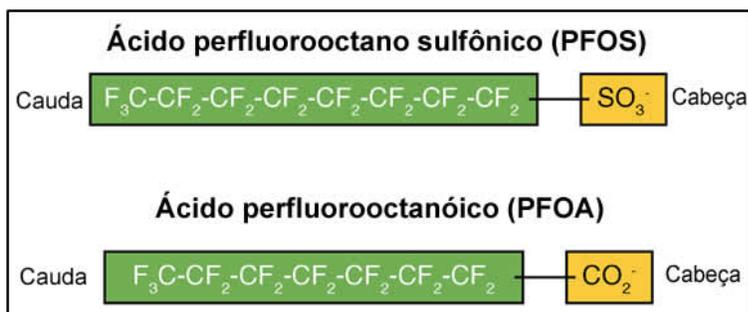


Figura 2. A estrutura de “cabeça” e “cauda” de PFOS e PFOA.

O comportamento de particionamento de ácidos carboxílicos perfluoroalquilados (PFCAs) e ácidos perfluoroalquilados sulfônicos (PFSAs) vem sendo estudado em maior detalhe 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, sedimento ou agregar-se na interface ar-água dentro da zona vadosa (Higgins e Luthy 2006; Guelfo e Higgins 2013).

Foi demonstrado que o particionamento de substâncias PFAS, devido a interações eletrostáticas, não é linear em alguns casos; Xiao et al. (2019) mostraram que a variação no coeficiente de sorção para diversas PFAS zwitteriônicas em solos (ex.: francos, francos argilosos) sugere um aumento no índice de sorção na medida em que as concentrações de PFAS diminuem. A não linearidade significativa das PFAS zwitteriônicas, observada por Xiao et al. (2019), também exibiu um alto índice de histerese que não estava relacionado à matéria orgânica no solo ou à complexação de superfície, sendo postulado como decorrente de aprisionamento. Geralmente, acredita-se que a sorção de substâncias PFAS catiônicas e zwitteriônicas a solos e sedimentos ocorra mais fortemente do que as PFAS aniônicas, devido ao seu nível mais alto de atração eletrostática à matéria orgânica e argilas negativamente carregadas. A sorção interfacial e de fase sólida e, conseqüentemente, retardação, geralmente elevam-se com o aumento do comprimento da cadeia de compostos perfluoroalquilados (Guelfo e Higgins 2013; Sepulvado et al. 2011; Psillakis et al. 2009), indicando que as PFSAs e os PFCAs de cadeia curta sofrem um índice menor de retardamento do que as suas equivalentes de cadeia longa. Além disso, a sorção de PFSAs tende a ocorrer mais fortemente do que a sorção de PFCAs de comprimento de cadeia igual (Higgins e Luthy 2006; Psillakis et al. 2009), sendo que, aparentemente, isômeros ramificados apresentam menos sorção de fase sólida do que linear (Kärman 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 o transporte 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 em solos ou materiais de *sites* de 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 liberação industrial (por exemplo, emissões 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, ambas 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 na atmosfera

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.

(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.

Lixiviação

As PFAS presentes em solos não saturados estão sujeitas à lixiviação descendente 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). Potencialmente, este processo leva ao transporte de PFAS dos solos superficiais para águas subterrâneas e superficiais, uma vez que a liberação dessas substâncias geralmente são consequência de aplicações na superfície de solos ou de deposição atmosférica. Recentemente, tem havido mais interesse na contribuição de biossólidos à lixiviação de substâncias PFAS em corpos d'água receptores, em decorrência da prática de aplicação terrestre de biossólidos como fertilizantes (Schaefer et al. 2022).

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).

Propriedades Tensoativas e Formação de Micelas

As PFAS exibem propriedades tensoativas, uma vez que geralmente contêm porções hidrofóbicas e hidrofílicas, que afetam o transporte de maneiras complexas e ainda não muito bem compreendidas. Devido às suas propriedades estruturais, muitas PFAS formam 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 retardação 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); porém, mais pesquisa é necessária para entender melhor este comportamento.

Transformação de PFAS

As transformações bióticas e abióticas de algumas substâncias polifluoradas (precursoras) podem formar PFAAs. No entanto, provavelmente, os PFAAs não estão sujeitos à transformação 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, podem formar produtos finais 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 diversos *sites* (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 (PFSAs). Por exemplo, o ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) é produzido a partir do perfluorooctano sulfonilfluorido (POSF) (Martin et al. 2010) e PFOA e outros PFCAs, com meia-vida de 50 a 90 anos, são produzidos pela hidrólise de precursores derivados de compostos fluoroteloméricos sob condições de pH neutro (Washington e Jenkins 2015). Embora a fotólise direta de PFAS não tenha sido observada, a fotólise indireta de alguns precursores, principalmente álcoois fluoroteloméricos (FTOHs), ocorre na atmosfera e pode contribuir para a deposição de PFCAs (Armitage, MacLeod e Cousins 2009; Yarwood et al. 2007).

- PFAS precursoras podem se transformar em PFAAs através 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.

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

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).

Transformação Biótica

Embora PFOA, PFOS e outros PFAAs sejam resistentes à degradação microbiana, numerosos estudos relataram 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 PFASs (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 em outros documentos podem ser encontradas em <https://pfas-1.itrcweb.org/references/>. Números de referência estão incluídos nesta ficha informativa para citações não exclusivas na lista de referência do Guia Técnico.

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



Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) - Contatos

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

Kristi Herzer • Vermont Department of Environmental Conservation
802-461-6918 • Kristi.Herzer@vermont.gov

Setembro de 2023



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



[ITRC Disclaimer](#)



E C O S