

AVALIAÇÃO DA FUGACIDADE DO BTEX NA INTERFACE OCEANO-ATMOSFERA NA ENSEADA DO MUCURIBE, FORTALEZA-CE

Fontenele, D. P.¹; Cavalcante, R. M.²; Andrade, M. V. F.³; Oliveira, L. D. M.⁴; Marins, R. V.⁵

¹Universidade Federal do Ceará, diogenesfontenele@hotmail.com; ²Universidade Federal do Ceará, rivellino@labomar.ufc.br; ³Universidade Federal do Ceará, marciairca@ibest.com; ⁴Universidade Federal do Ceará, lincolndavi@yahoo.com.br; ⁵Universidade Federal do Ceará, rmarins@labomar.ufc.br;

RESUMO

O complexo comportamento de poluentes no ambiente dificulta o seu correto monitoramento. Modelos matemáticos sugerem a distribuição desses compostos. Este trabalho objetiva avaliar a tendência de escape (fugacidade) de BTEX para atmosfera (benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-, p-, o-xileno) quando estes estão em água superficiais. O local de estudo foi a Enseada do Mucuribe, Fortaleza-Ce, área influenciada por atividade portuária e urbana. Os valores encontrados para fugacidade variaram entre 85,51 mPa a 0,83 mPa. A distribuição espacial mostrou que a fugacidade para esses compostos possui forte dependência da concentração e que as maiores tendências de escape para atmosfera destas substâncias se localizaram em frente a um sistema de galerias pluviais.

Palavras chave: BTEX, fugacidade, distribuição

INTRODUÇÃO

O monitoramento de substâncias orgânicas no ambiente necessita do conhecimento das suas formas de transporte, regiões de acumulação, taxas de transformação e concentrações. Para isso, é fundamental conhecermos a distribuição destas substâncias na natureza. O potencial químico e a fugacidade são meios capazes de quantificar a distribuição de um composto em um determinado meio. O primeiro, segundo Gibbs, consiste em uma propriedade capaz de avaliar a tendência de como uma substância irá se particionar entre dois sistemas, a partir da energia livre disponível a suas moléculas. Infelizmente, sua difícil compreensão e aplicabilidade dificultam o seu uso. Diferentemente, a fugacidade, um método definido como a tendência de escape de uma molécula (MACKAY, 1979), utiliza no seu cálculo, apenas, as concentrações do analito de interesse e as constantes de equilíbrio químico nas interfaces ambientais, tornando-se uma ferramenta útil e simples para entender o comportamento de contaminantes orgânicos na natureza. BTEX representa um grupo compostos bastantes voláteis formados por benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros m-, p- e o-xileno. Suas principais fontes para os oceanos são efluentes industriais, runoff urbano e rural e poluição atmosférica causada pela emissão veicular (Lokhande et. all, 2009). Este trabalho avalia a distribuição do BTEX na interface oceano-atmosfera através da fugacidade na Enseada do Mucuribe, Fortaleza-CE. Considerando que a área em estudo sofre influência de atividades urbanas e portuárias, sua distribuição na zona de contato ar-água no oceano constitui-se em um trabalho importante para o monitoramento destes compostos que apresentam elevada toxicidade aos humanos, podendo causar câncer e afetar o sistema nervoso e respiratório (SARAFRAZ-YAZDI et. all, 2008).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (modelo Triplus HS-Trace GC Ultra), com detectores PID e FID em série, da marca Thermo (HS-GC-PID-FID). Foi criado um protocolo analítico, avaliando a limpeza do material utilizado, validação das melhores condições do módulo de amostragem por headspace (forno de aquecimento e braço robótico), eliminação do efeito promovido pela matriz ambiental e otimização da separação cromatográfica. A concentração do BTEX foi determinada a partir de curva de calibração multicomonente com cinco pontos e padronagem interna (tolueno-D), sendo o coeficiente de correlação sempre superior a 0.9983. As figuras de mérito analíticas podem ser vista na TAB.I.

Tabela I. Figuras de mérito analítico

Análito	Equação	Linearidade			Repetibilidade ^a		
		Calibração (ng/mL)	Coefficiente de correlação (R)	LOD (ng/mL)	t _r (min)	Área do pico	t _r
Benzeno	y=0,0688x-0,0679	0,50-250	0,9986	0,22	5,77	7,95	0,02
Tolueno	y=0,0614x-0,1272	0,50-250	0,9987	7,48	6,70	5,62	0,03
Etilbenzeno	y=0,0613x-0,1117	0,50-250	0,9989	0,33	7,65	8,15	0,03
m/p-Xileno	y=0,1418x-0,2106	0,50-250	0,9990	0,31	7,73	8,19	0,03
o-Xileno	y=0,0536x-0,0994	0,50-250	0,9989	0,47	8,07	7,95	0,04

^aCV do tempo de retenção e área do pico (n=10)

A fugacidade foi calculada para os vinte e seis pontos de coleta através da seguinte equação: $f = C/Z \times MM$, onde f representa a fugacidade (atm), C a concentração ($ng \cdot L^{-1}$), MM o peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$) e Z, constitui a capacidade de fugacidade ($mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$), ou seja, a capacidade pelo qual um compartimento ambiental (água, biota, sedimento, ar) tende a reter ou disponibilizar um analito de interesse para outro compartimento. A capacidade de fugacidade depende da temperatura, da pressão, da natureza da substância analisada, bem como do meio a qual esta se encontra (MACKAY, 1979). O cálculo de Z na interface oceano-atmosfera se dá por: $Z=1/H$, onde H representa a constante da Lei de Henry, cujos valores podem possuir unidades ($atm \cdot L \cdot mol^{-1}$) ou serem adimensionais. Os valores adimensionais da constante da lei de Henry para BTEX em água do mar foram obtidos por DEWULF J, 1995. Como esta constante determina a unidade de pressão da fugacidade, os dados obtidos por DEWULF J. 1995, foram inseridos na seguinte equação (Schwarzenbach et al, 1993): $H = H' / RT$, onde, H' representa a constante da Lei de Henry adimensional, R a constante de um gás ideal ($0,082 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K$) e T a temperatura média da água do mar durante a amostragem (298,15K). Assim, H adquire unidades de $atm \cdot L \cdot mol^{-1}$. Os valores médios de fugacidade para cada ponto de coleta foram transformados de atm para mPa (miliPascal). Os pontos amostrais podem ser observados através da Fig. I.

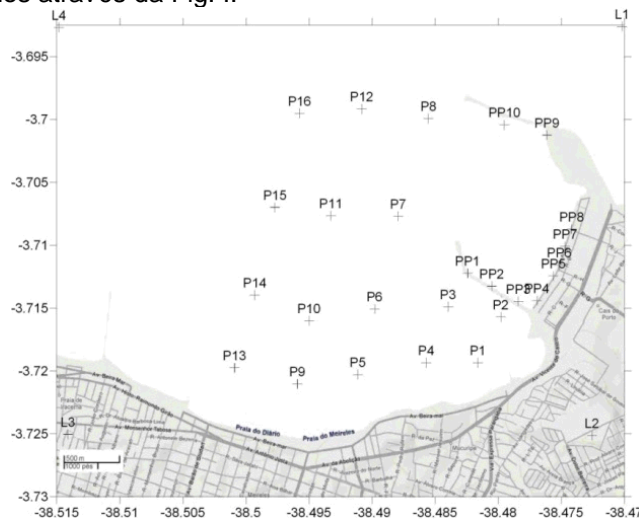


Figura I. Pontos Amostrais

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores médios de fugacidade para BTEX variaram de 85,51 mPa (P15) a 0,83 mPa (PP1). Tolueno e o-xileno foram os compostos que mais contribuiu para o seu aumento dos níveis de fugacidade, isso ocorreu pelas suas elevadas concentrações, que, inclusive, compensou a grande capacidade de fugacidade do o-xileno. O benzeno foi detectado, apenas, em nove dos 26 pontos de coleta o que diminuiu a sua significância para o resultado geral da fugacidade. A fugacidade acabou não sofrendo tanta influência da capacidade de fugacidade em seus cálculos, o que é aceitável, pois todos os compostos em estudo apresentam altas volatilidade e constante da lei de Henry. Uma melhor observação dos resultados pode ser observada na Fig. II, onde valores médios de fugacidade foram plotados usando Surfer 8 (Golden Software) e a partir do modelo de kriging um mapa da distribuição

espacial da fugacidade foi produzido (Fig. II). Dentre os pontos amostrais, a região situada entre os pontos P9, P11, P10, P13, P14, P15 apresentaram maiores valores para a fugacidade ao passo que os pontos próximos ao Porto do Mucuripe, PP1-PP10, apresentaram os mais baixos valores. As regiões de mais altos níveis de fugacidade corroboraram com as de maiores concentrações de BTEX, sendo estas determinantes nos cálculos. Esses locais coincidem com o sistema de galerias pluviais que além de escoar as chuvas precipitadas na área urbana de Fortaleza, serve de via para o runoff urbano desta cidade em direção ao oceano. Segundo (Schwarzenbach et al. 1993) o runoff urbano consiste na principal fonte de poluentes orgânicos em zonas urbanas.

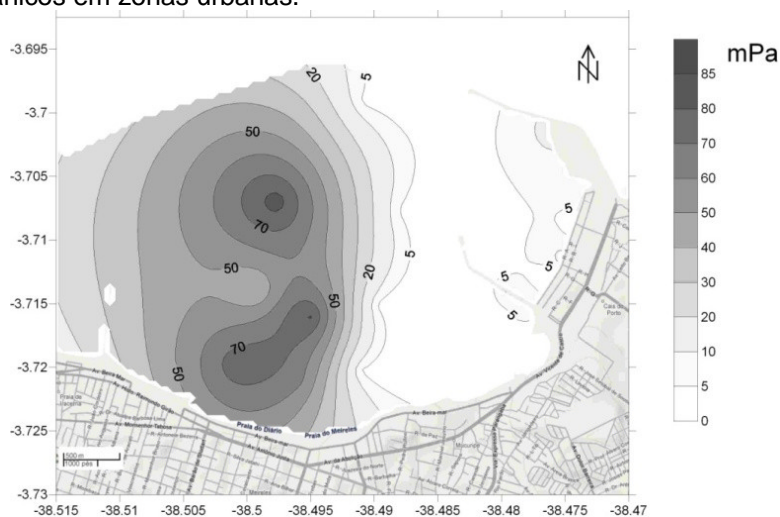


Figura II. Distribuição Espacial da Fugacidade para BTEX.

CONCLUSÕES

A fugacidade se distribui preferencialmente em função das concentrações de BTEX, que se apresentaram em maiores níveis em frente às galerias pluviais. Pode-se afirmar que nessas regiões, a tendência do BTEX, ao serem inseridos no oceano é de volatilizarem, tendendo a se acumular na atmosfera. O método da fugacidade se mostrou simples na geração de informações sobre a distribuição de BTEX, mas para um conhecimento maior do comportamento desses químicos é importante conhecermos suas propriedades físico-químicas e concentrações em outros compartimentos ambientais.

REFERÊNCIAS

- DEWULF J., DRIJVERS D.; VAN LANGENHOVE H. 1995. Measurement of Henry's Law Constant as function of temperature and salinity for the low temperature range. **Atmospheric Environment**, Vol. 29, No. 3. pp. 323-331.
- LOKHANDE P. B.; PATIL V. V.; MUJAWAR H. A. 2009. Multivariate statistical study of seasonal variation of BTEX in the surface water of Savitri River. **Environ Monit Assess**, 157, pp.51-61.
- MACKAY D. 1979, Finding fugacity feasible. **Environmental Science Technology**, 13 (10), pp. 1218-1223.
- SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A.H.; ES'HAGHI Z. 2008. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector. **Chemosphere**, 71, pp. 671-676.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M., IMBODEM, D.M. 1993, Environmental Organic Chemistry. **A Wiley-Interscience**, New York, pp. 681.