

**CURSO: “QUALIDADE DAS
ÁGUAS E POLUIÇÃO:
ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS”**

AULA 14
**SOLVENTES ORGÂNICOS EM ÁGUAS: BENZENO,
TOLUENO E XILENO**

Prof. Dr. Roque Passos Piveli

AULA 14 - SOLVENTES ORGÂNICOS EM ÁGUAS: BENZENO, TOLUENO E XILENO

1. Benzeno em águas

1.1. Identificação e propriedades

Nas condições normais de temperatura e pressão, o benzeno, C_6H_6 , é um líquido incolor. Possui odor característico, ponto de ebulição relativamente baixo, 80,1 °C, e uma elevada pressão de vapor, o que provoca a sua rápida evaporação à temperatura ambiente. É altamente inflamável e pouco solúvel em água, mas miscível com a maioria dos outros solventes orgânicos.

1.2. Fontes nas águas naturais

O benzeno é uma ocorrência natural do petróleo cru, em níveis superiores a 4 g/L. É também produzido em grandes quantidades em todo o mundo, sendo que o seu uso como solvente está sendo reduzido nos países industrializados, representando atualmente menos que 2%. Ainda é usado como solvente em laboratórios científicos, tintas industriais, adesivos, removedores de tinta, agentes desengraxantes, beneficiamento de borracha e couro artificial, indústrias de calçados, etc.. Antigamente era usado também na limpeza de carburadores, em cola de carpete, cera de móveis e detergentes líquidos. Emissões de benzeno ocorrem durante o processamento de derivados de petróleo, em coquearias e durante a produção de tolueno, xileno e outros compostos aromáticos, como fenol, estireno, ácido maléico, nitrobenzeno e clorados. É componente da gasolina e assim, o vazamento de tanques em postos de gasolina constitui-se em importante fonte de contaminação das águas subterrâneas.

O benzeno predomina no ar na forma de vapor, com tempo de residência variando de poucas horas até alguns dias, dependendo das condições ambientais como o clima e da concentração de radicais hidroxil e de dióxidos de nitrogênio e enxofre. Pode ser removido do ar pelas chuvas, contaminando as águas superficiais e subterrâneas, onde é solúvel até cerca de 1000 mg/L. Devido principalmente à sua volatilização, o tempo de residência do benzeno na água é de apenas algumas horas, com pequena ou praticamente nenhuma adsorção no sedimento. O benzeno do solo pode ser transportado

para o ar via volatilização e para as águas superficiais pelo escoamento superficial das águas pluviais.

Sob condições aeróbias, o benzeno na água é rapidamente degradado por bactérias, em questão de horas, a lactato ou piruvato, tendo o fenol e o catecol como intermediários. Por outro lado, sob condições anaeróbias, a degradação bacteriana leva semanas ou meses. Na ausência de bactérias degradadoras, o benzeno pode ser persistente, mas não se tem registros da bioconcentração ou bioacumulação em organismos aquáticos ou terrestres.

1.3. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

A exposição humana ao benzeno deve-se principalmente à poluição atmosférica. Em ambientes externos, a principal fonte é o uso da gasolina como combustível e, em ambientes internos, a fumaça do cigarro. A ingestão pela água contribui apenas com quantidades muito pequenas.

O benzeno é bastante absorvido pelos seres humanos e animais de teste, após exposição oral ou através de inalação, tendendo a se acumular em tecidos contendo altas quantidades de lipídios. Possui a capacidade de atravessar a placenta. A absorção pela pele em seres humanos é pequena.

O benzeno é metabolizado principalmente no fígado, mediado por um sistema enzimático que envolve uma série de metabólitos reativos e instáveis. Em roedores, é registrada a formação de metabólitos tóxicos, que podem ser excretados pela urina. Níveis consideráveis de metabólitos como o fenol, o catecol e a hidroquinona, são encontrados na medula óssea. Os estudos demonstram que a toxicidade do benzeno é resultado dos efeitos interativos de diversos metabólitos formados tanto no fígado quanto na medula óssea.

O benzeno apresenta baixa toxicidade aguda sobre diversas espécies animais, com valores de DL_{50} após exposição oral variando entre 3000 e 8100 mg/Kg de peso corporal, para ratos. Os resultados de CL_{50} variam entre 15000 e 40000 mg/m^3 , em ratos expostos durante 4 horas.

Ainda em testes com animais de laboratório, a exposição ao benzeno por inalação provocou redução significativa em parâmetros sanguíneos como hematócritos,

nível de hemoglobina, eritrócitos, leucócitos e contagem de placas. A exposição a longo prazo e doses elevadas resultam em aplasia da medula óssea. Em estudos *in vivo*, o benzeno ou seus metabólitos provocam aberrações cromossômicas estruturais e numéricas em seres humanos e animais de laboratório. Além disso, o benzeno pode atingir as células germinativas após dose intra-peritoneal, produzindo anormalidades nas células dos espermatozóides. Tem-se descrito que o benzeno causa diversos tipos de neoplasias em ratos e camundongos, depois de exposição via oral ou por inalação como, por exemplo, no fígado, tecidos mamários e cavidades nasais, além de linfomas e leucemia. Nos estudos de inalação, reporta-se efeito carcinogênico em níveis de exposição entre 100 e 960 mg/m³ em 5 a 7 horas por dia, durante cinco dias por semana. Doses de benzeno via oral entre 250 e 500 mg/Kg de peso corporal em ratos e camundongos resultaram na produção de neoplasias (tumores). O tempo de exposição nestes testes foi sempre na faixa de 1 a 2 anos.

O benzeno atravessa a placenta livremente. Não há dados sobre sua teratogenicidade, mesmo depois de numerosos experimentos com animais de teste sob doses tóxicas para a mãe. Contudo, tem-se demonstrado que é feto-tóxico para cobaias expostas por inalação, submetidas a doses de 1600 µg/m³, durante 7 horas por dia, do 6º ao 15º dia de gestação.

O benzeno diminui a capacidade de proliferação dos linfócitos. A exposição ao benzeno reduziu a resistência à infecção de diversas espécies de laboratório.

Com relação aos efeitos sobre os seres humanos, pode ser dito que o benzeno provoca diversos efeitos nocivos à saúde. O efeito mais comumente descrito é a depressão da medula levando à anemia, ocorrendo aumento da incidência dessas doenças com o aumento dos níveis de exposição. O benzeno é também reconhecido como carcinogênico para os seres humanos. Os estudos epidemiológicos demonstram relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de leucemia. Existe também a possibilidade de relação entre a exposição ao benzeno e a produção de linfoma e mieloma, mas os estudos não são ainda definitivamente conclusivos.

1.4. Determinação da concentração de benzeno em águas

O benzeno na água é determinado tratando-se a amostra com um gás inerte como o nitrogênio, adsorvendo-se o benzeno em carvão ativado, dessorvendo-o posteriormente. A análise propriamente dita se dá por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa, cromatografia gasosa com detector de ionização por chama ou cromatografia gasosa com detector por foto-ionização.

1.5. Remoção de benzeno

O benzeno pode ser removido das águas através de processos físico-químicos como o arraste com ar ou a adsorção em carvão ativado. Pode também ser degradado biologicamente em reatores aeróbios quando as condições ambientais nestes forem favoráveis, especialmente quando sua concentração for baixa relativamente ao conteúdo global de matéria orgânica biodegradável.

2. Tolueno em águas

2.1. Identificação e propriedades

Tolueno é o nome usual do metil-benzeno, C_7H_8 . É um líquido incolor, volátil, com pressão de vapor de 3,82 kPa, inflamável e explosivo no ar. O produto comercial possui pequenas quantidades de benzeno. Não reage com soluções diluídas de ácidos e bases e não é corrosivo. O tolueno é derivado de frações do petróleo contendo metil-ciclo hexano desidrogenadas cataliticamente. A purificação do tolueno pode ser feita por destilação azeotrópica com hidrocarbonetos parafínicos, hidrocarbonetos naftênicos ou álcool. Devido à existência de vários métodos de produção, a faixa de variação do grau de impurezas é ampla. O benzeno é uma das impurezas mais importantes e comuns.

2.2. Fontes de tolueno nas águas naturais

O tolueno é produzido em grandes quantidades em todo o mundo. É produzido tanto na forma pura como componente de misturas. É usado como aditivo da gasolina. O tolueno puro é usado na produção de outras substâncias químicas, como solvente ou removedor de tintas, adesivos, tintas de impressão, produtos farmacêuticos e

como aditivo de cosméticos. O tolueno purificado possui menos de 0,01% de benzeno, mas o produto industrial pode conter mais de 25%.

As principais fontes de liberação de tolueno para o ambiente são as emissões pelos veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, manipulação de gasolina, derramamentos e a fumaça do cigarro. A proporção entre essas fontes varia de país a país, contaminando a biosfera, mais especificamente a troposfera. A vida média do tolueno varia desde alguns dias até diversos meses.. É tipicamente um problema de poluição atmosférica, sendo pouco representativa a contaminação das águas.

2.3. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

Estudos realizados com animais de laboratórios e os dados envolvendo seres humanos indicam que o tolueno é facilmente absorvido pelo trato respiratório. O tolueno líquido é também facilmente absorvido pela pele, mas a absorção pelo trato gastrointestinal parece ser menor. Após a absorção, o tolueno distribui-se rapidamente pelo organismo, absorvido em níveis mais altos pelos tecidos adiposos, medula óssea, rins, fígado, cérebro e sangue. A maior parte do tolueno absorvido é metabolizado, sendo transformado em ácido benzóico.

Os testes de toxicidade aguda por inalação indicam valores de CL_{50} variando entre 20.000 e 26.000 mg/m^3 para cobaias. A DL_{50} via oral para ratos está compreendida entre 2,6 e 7,5 g/Kg de peso corporal.

Em estudos de inalação a curto e longo prazos sobre animais de laboratório, nenhum efeito foi observado com exposição de 375 mg de tolueno por m^3 , durante 24 meses. Em estudos de exposição via oral, a administração de 590 mg de tolueno por Kg de peso corporal, por dia e durante seis meses, não produziu nenhum efeito. Em níveis menores de doses em ratos, os órgãos mais afetados foram os rins, enquanto que em doses mais elevadas foram observadas alterações no fígado e efeitos sobre o sistema nervoso central.

A maioria dos testes de mutagenicidade com o tolueno apresentaram resultados negativos. Testes em cobaias também não demonstraram teratogenicidade, mas alguns efeitos tóxicos sobre embrião e feto foram observados em ratos, por

inalação, além da ocorrência de aborto em coelhas expostas durante todo o período de gestação. Por outro lado, a administração via oral de tolueno provocou teratogenicidade em camundongos.

A capacidade do tolueno de interferir na biotransformação e alterar o efeito tóxico de diversos solventes, tem sido documentada por diversos pesquisadores. Por exemplo, o tolueno diminui a metabolização e a neuro-toxicidade do n-hexano e também a metabolização e os efeitos do benzeno de redução dos glóbulos vermelhos do sangue. Por outro lado, aumenta a ação tóxica do tetracloreto de carbono sobre o fígado.

Com relação aos efeitos observados diretamente sobre os seres humanos, a ação primária do tolueno é sobre o sistema nervoso central. Pode causar excitação ou depressão, com euforia na fase de indução, seguida de desorientação, tremores, desânimo, alucinações, convulsões e coma. Pode também causar anomalias transitórias nas atividades enzimáticas no fígado e problemas renais.

Os estudos existentes indicam que a produção e o uso do tolueno não trazem efeitos adversos significativos sobre os ecossistemas aquáticos e terrestres. Os níveis de toxicidade aguda para peixes e invertebrados aquáticos (CL_{50}) variam de 3,7 a 1180 mg/L, sendo que a maioria dos organismos apresentam CL_{50} na faixa de 15 a 30 mg/L. A fotossíntese e a respiração dos organismos das comunidades fitoplantônicas marinhas são inibidas na faixa de 34 mg/L. Nenhum efeito adverso foi observado em estudos de exposição a longo prazo com três espécies de peixes de água doce e salgada, em concentrações na faixa de 1,4 a 7,7 mg/L. Os peixes em desova podem detectar e evitar águas contendo tolueno na faixa de 2 mg/L. Os efeitos da exposição ao tolueno são reversíveis e seus resíduos não se acumulam em peixes ou através da cadeia alimentar aquática.

As concentrações de tolueno em efluentes industriais variam de 0,01 a 20 mg/L. A degradação do tolueno por microrganismos ocorre na faixa de 63 a 86 %, após período superior a 20 dias. Por outro lado, o impacto negativo dos derramamentos de tolueno é limitado à área imediata ao seu redor, devido à sua rápida degradação em condições aeróbias.

2.4. Determinação de tolueno em águas

Diversos métodos podem ser utilizados para a determinação da concentração de tolueno em águas. O tolueno exibe espectros característicos de ultravioleta, infravermelho e massa. Os métodos analíticos incluem a espectrofotometria, envolvendo a nitração seguida de extração com cetonas, espectrofotometria, estimativa direta por meio de tubos de indicação colorimétrica e a cromatografia gasosa. A cromatografia oferece níveis mais elevados de especificidade e sensibilidade do que os outros métodos. Tanto colunas empacotadas com sílica-gel como colunas capilares podem ser usadas para separar o tolueno das substâncias interferentes. Os detectores de foto-ionização providenciam melhor seletividade e sensibilidade nas determinações de tolueno do que os detectores de ionização por chama. Todavia, o detector de ionização por chama é o mais comumente empregado nas análises de hidrocarbonetos voláteis. O uso da cromatografia gasosa interfaceada com a espectrometria de massa computadorizada pode ser desenvolvido para análise de amostras contendo tolueno. O limite de detecção do tolueno depende do método de amostragem, sendo normalmente baixo, da ordem de 1 µg/L. A injeção aquosa direta e extração com diclorometano podem ser empregadas nas amostragens para análises de tolueno em efluentes industriais. A purga e aprisionamento e a sorção em sorventes sólidos são os métodos mais empregados nas determinações de tolueno em meio aquoso.

2.5. Remoção de tolueno

Assim como discutido anteriormente para o benzeno, processos físico-químicos como a adsorção ou o arraste com ar podem ser empregados na remoção de hidrocarbonetos voláteis das águas. Também a degradação biológica destes compostos é possível em determinadas condições específicas.

3. Xilenos em águas

3.1. Identificação e propriedades

O xileno, ou dimetil-benzeno, é um hidrocarboneto aromático de fórmula C_8H_{10} que possui três formas isoméricas: orto, meta e para. O xileno de qualidade

técnica possui uma mistura dos três isômeros, além de etil-benzeno. A pressão de vapor situa-se entre 0,66 e 0,86 kPa para os três isômeros.

3.2. Fontes de xileno nas águas naturais

Cerca de 92 % do xileno produzido é usado como aditivo à gasolina. Também é empregado como solvente, particularmente nas indústrias de fabricação de tintas para a imprensa e nos ateliês de pintura.

A maior parte de xileno liberado ao meio ambiente atinge diretamente a atmosfera. Nesta, os isômeros de xileno degradam-se rapidamente, principalmente por foto-oxidação. Os três isômeros volatilizam-se rapidamente da água para a atmosfera. Na água e no solo, os isômeros meta e para degradam-se facilmente, em uma ampla variedade de condições aeróbias e anaeróbias, porém, o isômero orto é mais persistente. As evidências disponíveis são limitadas, mas parecem indicar que a bioacumulação dos isômeros de xileno em peixes e invertebrados é baixa. A eliminação dos xilenos dos organismos aquáticos é bastante rápida a partir do momento em que a exposição é interrompida.

As concentrações basais médias de xilenos em águas superficiais geralmente são inferiores a 0,1 µg/L. Contudo, tem-se reportado valores bem superiores em zonas industriais, principalmente em zonas próximas a indústrias petrolíferas (até 30 µg/L em águas contaminadas e até 2000 µg/L nas proximidades das tubulações de descarga). Com relação às águas subterrâneas, os níveis de xilenos são semelhantes aos das águas superficiais e também se tem observado valores bem superiores atribuídos à contaminação localizada em tanques de armazenamento e tubulações subterrâneas.

3.3. Importância nos estudos de controle de qualidade das águas

Através de exposição por inalação, a retenção pulmonar de xilenos é da ordem de 60% da dose inalada. São metabolizados eficientemente no organismo humano, sendo que mais de 90 % é transformado em ácido úrico, que é excretado pela urina. Assim, o xileno não se acumula de forma significativa no organismo humano.

A exposição aguda a altas doses de xileno pode afetar o sistema nervoso central e causar irritações nos seres humanos. Por outro lado, não são encontrados resultados de estudos controlados a longo prazo, nem estudos epidemiológicos. Em animais de laboratório, a toxicidade crônica tem-se demonstrado relativamente baixa, embora hajam indícios de que concentrações moderadas podem ter efeitos crônicos sobre o sistema nervoso central.

Os xilenos não provocam efeitos mutagênicos ou carcinogênicos. A exposição de ratos em níveis de 200 ppm (870 mg/m³) ocasionou retardamento em seu crescimento.

Os isômeros de xileno provocam uma toxicidade entre moderada e baixa nos organismos aquáticos. Em invertebrados, o LC₅₀ mais baixo é de 1 mg/L para o o-xileno sobre *Daphnia magna*. Os valores mais baixos de CL₅₀ detectados em peixes são de 7,6 mg/L para o o-xileno, de 7,9 mg/L para o m-xileno e 1,7 mg/L para o p-xileno, resultados estes obtidos em ensaios com truta e pescada. Quase não se dispõe de informações sobre a exposição crônica de organismos aquáticos.

Com relação à degradação biológica, pode ser dito inicialmente que bactérias aeróbias do gênero *Pseudomonas* têm se demonstrado capazes de se reproduzirem usando tanto meta como para-xileno como fonte única de carbono. Aparentemente, o mesmo não ocorre com o isômero orto.

Em águas subterrâneas, ocorre a degradação biológica de xilenos pela microfauna autóctone devido à contaminação por gasolina. Depois de um período de aclimação de 3 a 4 dias, as concentrações de cada hidrocarboneto começam a ser reduzidas sob taxas mensuráveis. A remoção de m e p-xileno completa-se no período de 7 dias, enquanto que a degradação do o-xileno é mais lenta, levando 11 a 12 dias.

Tanto o m quanto o p-xileno demonstraram-se facilmente biodegradáveis usando como inóculo lodo ativado de uma ETE municipal, sendo convertidos dentro do período de 13 dias. Neste estudo, a concentração inicial de xileno foi de 100 mg/L, aplicado a 30 mg/L de biomassa. A degradação do xileno foi monitorada pela taxa de consumo de oxigênio, comparada a um sistema de controle.

A degradação de misturas de benzeno, tolueno e p-xileno foi estudada em culturas puras de *Pseudomonas* e culturas mistas. Em culturas mistas, a presença do

p-xileno não provocou aumento da duração da fase de adaptação, mas provocou redução na taxa de degradação do tolueno, quando comparada com a taxa sem a adição de p-xileno. A degradação do p-xileno ocorreu apenas após longo período de aclimatação. Na presença de tolueno, ocorreu redução deste período de aclimatação e aumento na taxa de degradação do p-xileno. Em culturas puras de *Pseudomonas*, a degradação do p-xileno foi mais lenta; quando adicionado isoladamente, nenhuma degradação ocorreu nas três primeiras semanas. Também neste caso, observou-se que a taxa de degradação do p-xileno aumentou com a adição de tolueno. Observou-se também que a taxa de degradação dos xilenos depende da concentração de oxigênio dissolvido.

Sob condições anaeróbias, o o-xileno, juntamente com outros compostos de alquil-benzeno, tem-se demonstrado degradável. Nenhuma degradação significativa do o-xileno ocorreu nas 20 semanas iniciais, mas após 40 semanas a concentração se reduziu a 22 % da inicial. Após 120 semanas, a fração remanescente foi inferior a 1 %. Em suspensões anóxicas contendo *Pseudomonas*, ocorreu o crescimento destas na presença de tolueno, m-xileno e p-xileno, que foram degradados parcialmente.

3.4. Determinação de xilenos

A técnica de *head-space* acompanhada de cromatografia gasosa de coluna capilar pode ser recomendada, com limite de detecção em nível de ppb ($\mu\text{g/L}$). O limite de detecção pode ser reduzido se os xilenos forem extraídos da água através de arraste com ar e condensados em coluna refrigerada. Alternativamente, a amostra pode ser extraída com hexano ou aquecida em banho de água a 25°C durante uma hora. As alíquotas podem então ser analisadas por cromatografia gasosa com detector de foto-ionização ou espectrometria de massa. O limite de detecção é de 1 $\mu\text{g/L}$, embora em estudos mais recentes tenham-se obtidos limites de detecção bem inferiores.

3.5. Remoção de xilenos

Também no caso dos isômeros de xileno, a associação de processos físico-químicos com biológicos pode ser indicada para a sua remoção de efluentes industriais.

4. Questionário

1. Qual a classificação química dos compostos benzeno, tolueno e isômeros de xileno? Apresentar suas fórmulas estruturais.
2. Quais as principais fontes nas águas naturais, superficiais e subterrâneas, de: a) benzeno, b) tolueno e c) xilenos
3. Quais os efeitos provocados sobre os organismos que compõem os ecossistemas aquáticos e sobre a saúde pública devido ao lançamento nas águas naturais de: a) benzeno, b) tolueno e c) xilenos?
4. Qual o principal método analítico recomendado para a determinação das concentrações de benzeno, tolueno e xileno em águas?

5. Referências bibliográficas

1. WORLD HEALTH ORGANIZATION, “Environmental Health Criteria 150 – Benzene”. International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1993.
2. WORLD HEALTH ORGANIZATION, “Environmental Health Criteria 52 – Toluene”. International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1985.
3. WORLD HEALTH ORGANIZATION, “Environmental Health Criteria 190 – Xylenes”. International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1997.

Questões de múltipla escolha – Aula 14

- 1) Constituem importante fonte de descarga de benzeno, tolueno e xileno nas águas naturais:
 - a) Indústrias siderúrgicas
 - b) Indústrias de processamento do petróleo
 - c) Indústrias farmacêuticas
 - d) Indústrias de celulose e papel
 - e) Indústrias de artefatos de borracha

- 2) Em áreas urbanas, pode ocorrer significativo comprometimento da qualidade das águas subterrâneas por introdução de benzeno, tolueno e xileno, devido à falta de controle sobre a operação de:
 - a) Galvanoplastias
 - b) Oficinas mecânicas
 - c) Serralherias
 - d) Postos de gasolina
 - e) Tinturarias

- 3) A técnica analítica recomendada para a determinação da concentração de solventes orgânicos em águas envolve, principalmente:
 - a) Espectrofotometria de absorção atômica
 - b) Cromatografia gasosa
 - c) Polarografia
 - d) Espectrofotometria UV-Visível
 - e) Titulometria

QUADRO DE RESPOSTAS – AULA 14

Nº	1	2	3
A			
B			
C			
D			
E			
Valor	3.0	3.0	4.0