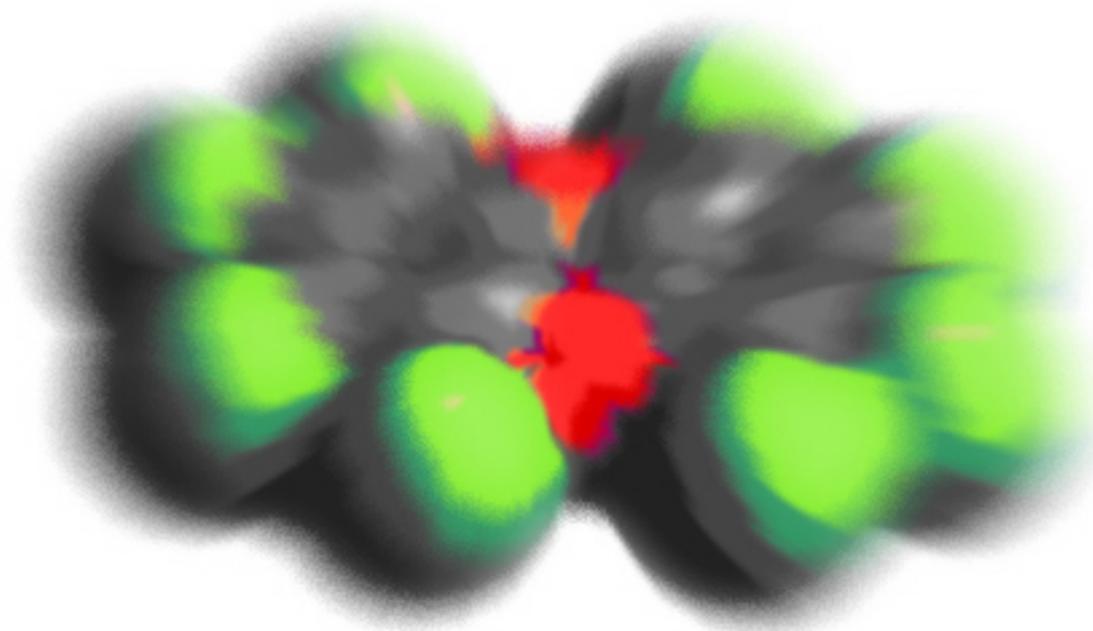




# Introdução à Química Orgânica Ambiental

compostos orgânicos relevantes e distribuição no meio ambiente



# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Leitura Recomendada

### *Environmental Organic Chemistry*

Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2<sup>a</sup> ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003. Capítulos 1-8.

### *Artigos*

- 1) Assessing the Influence of Meteorological Parameters on the Performance of Polyurethane Foam-Based Passive Air Sampler. *Environ. Sci. Technol.* 2008, **42**, 550.
- 2) The pK<sub>a</sub> Values of PFOA and Other Highly Fluorinated Carboxylic Acids. *Environ. Sci. Technol.* 2008, **42**, 456.
- 3) Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls in the Delaware River. *Environ. Sci. Technol.* 2007, **41**, 1152.
- 4) Distribution of Chlorophenolics in a Marine Environment. *Environ. Sci. Technol.* 1986, **20**, 457.
- 5) Interaction of the Macrolide Antimicrobial Clarithromycin with Dissolved Humic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 2008, **42**, 422.

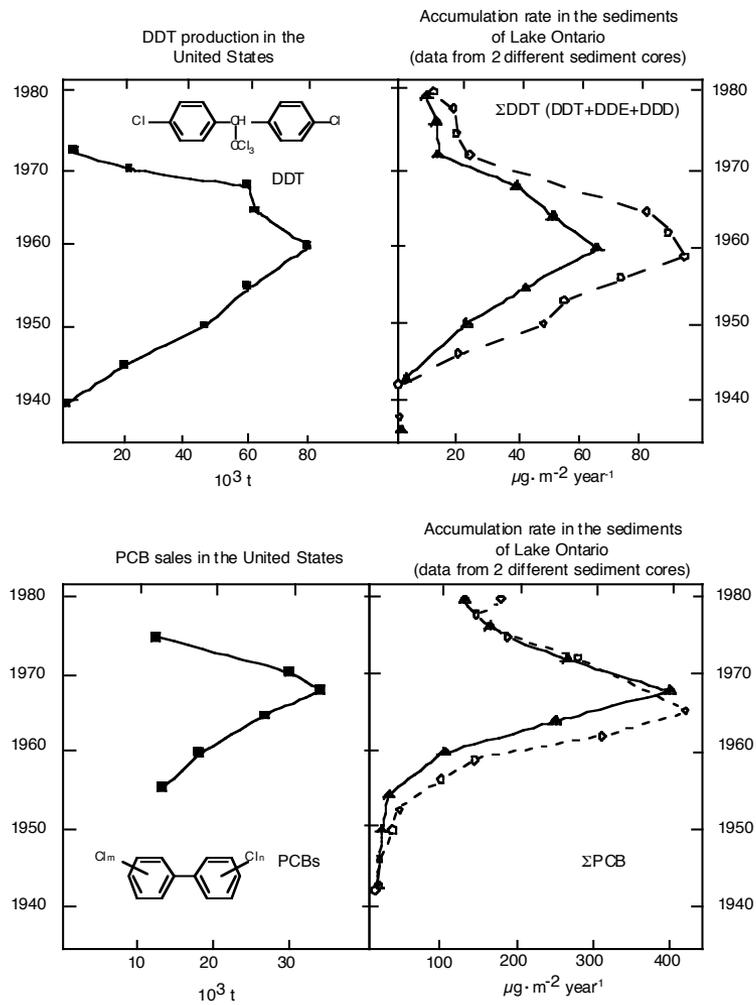
# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

**Table 1.1. Some Components of the Carbon Cycle (Estimated magnitudes in grams of C)**

Reservoirs		Annual Transport Rates	
<i>Atmospheric</i>		Atmosphere to oceans	$1 \times 10^{17}$
CO <sub>2</sub>	$7.3 \times 10^{17}$	Land to oceans	
CO	$2.27 \times 10^{14}$	Inorganic C	$4 \times 10^{14}$
CH <sub>4</sub>	$3 \times 10^{15}$	Dissolved org. C	$1 \times 10^{14}$
Nonmethane organic C	$5 \times 10^{13}$	Particulate org. C	$6 \times 10^{13}$
Freons	$1 \times 10^{11}$	Net land primary production	$6 \times 10^{16}$
<i>Aquatic</i>		Net oceanic primary production	$6 \times 10^{16}$
Inorganic C	$1 \times 10^{20}$	Animal respiration	$8 \times 10^{16}$
Dissolved organic C		Microbial respiration	$4 \times 10^{16}$
0–200 m	$9 \times 10^{16}$	Plant litter production	$5 \times 10^{16}$
> 200 m	$9 \times 10^{17}$	Algal excretion	$4 \times 10^{16}$
Particulate organic C	$3 \times 10^{16}$	Human harvest (cereals)	$6 \times 10^{14}$
Plankton	$3 \times 10^{15}$	Human harvest (wood products)	$5 \times 10^{14}$
Bacteria	$2 \times 10^{14}$	Fossil fuel combustion	$5 \times 10^{15}$
<i>Terrestrial</i>		Synthetic organic chemical production	$1 \times 10^{14}$
Rocks and sediments	$2 \times 10^{22}$		
Coal, oil and peat	$7 \times 10^{18}$		
Soil humic material	$2 \times 10^{18}$		
Organisms (total)	$7 \times 10^{17}$		
Living phytomass	$5.6 \times 10^{17}$		
Dead phytomass, litter	$9 \times 10^{16}$		
“Wild animals”	$3 \times 10^{15}$		
Livestock	$1.2 \times 10^{14}$		
Humans	$2.4 \times 10^{13}$		
Bacteria, fungi	$5 \times 10^{15}$		

Sources: Woodwell and Pecan (1973), Bolin (1979), and Bolin and Cook (1983).

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente



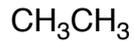
# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Hidrocarbonetos

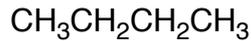
### alifáticos saturados



metano

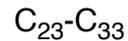


etano



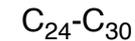
butano

decomposição microbiana anaeróbica  
atividade industrial



n-alcanos (impar)

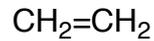
cera epicuticular de plantas  
ambientes limpos



alcanos ramificados

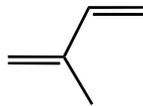
combustão veicular

### cíclicos e insaturados (inúmeras fontes)



eteno (etileno)

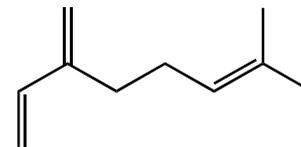
plantas (atividade hormonal em plantas)  
combustão de madeira, carvão, etc.



isopreno

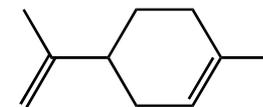


α-pineno



mirreno

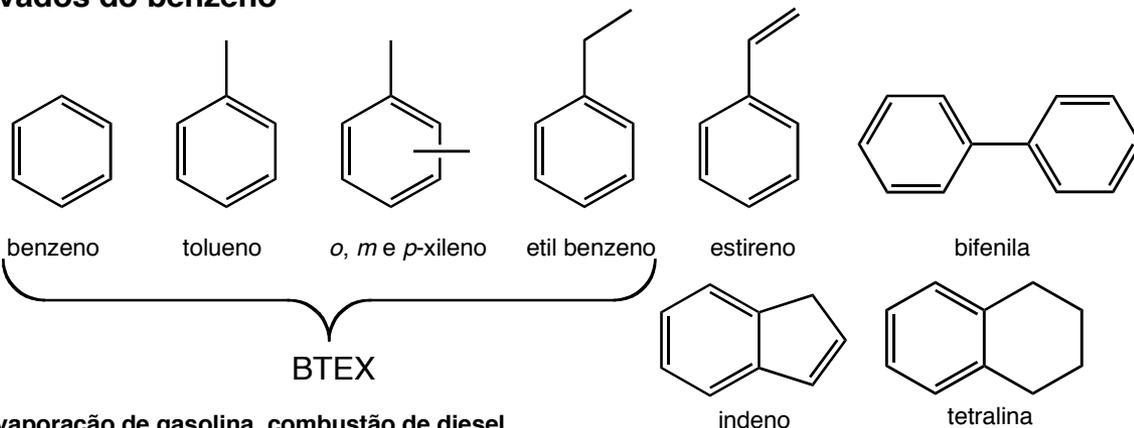
plantas



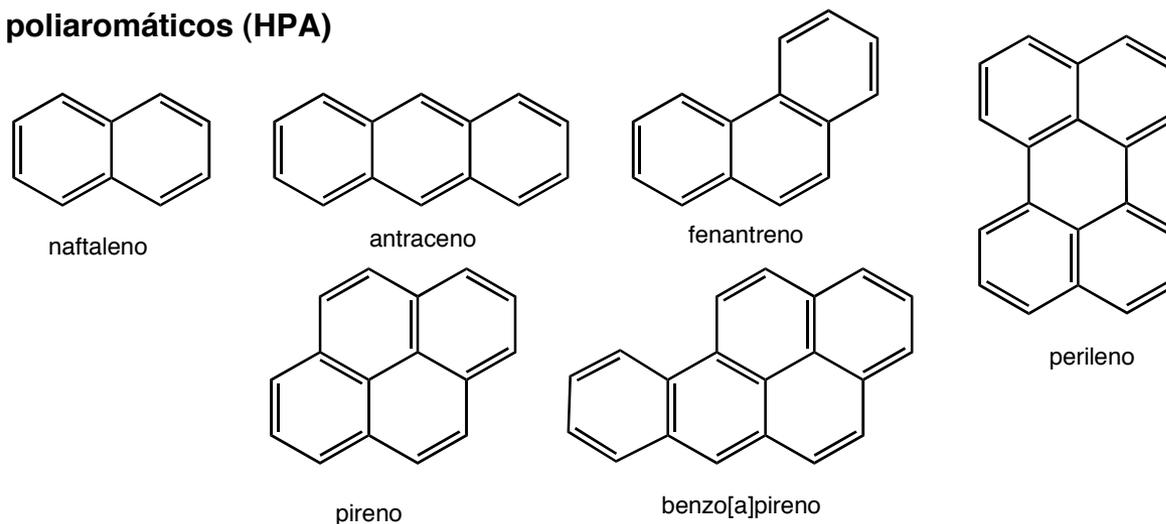
limoneno

# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## derivados do benzeno



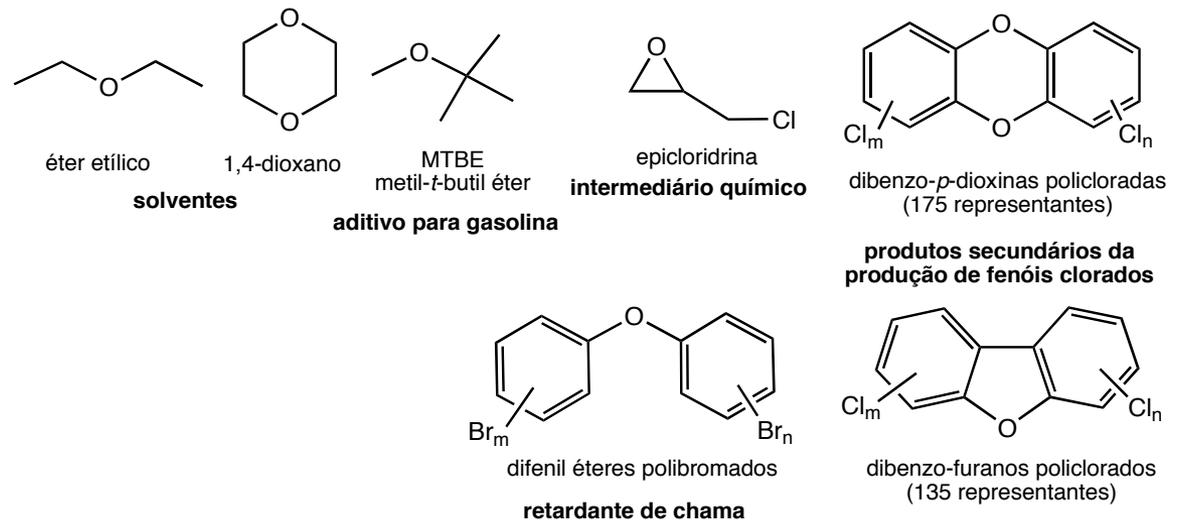
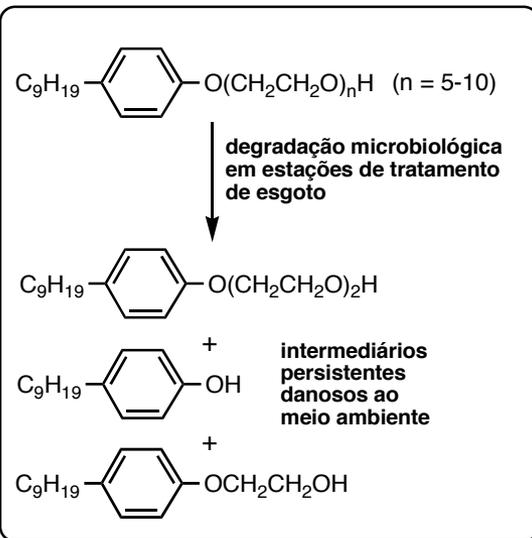
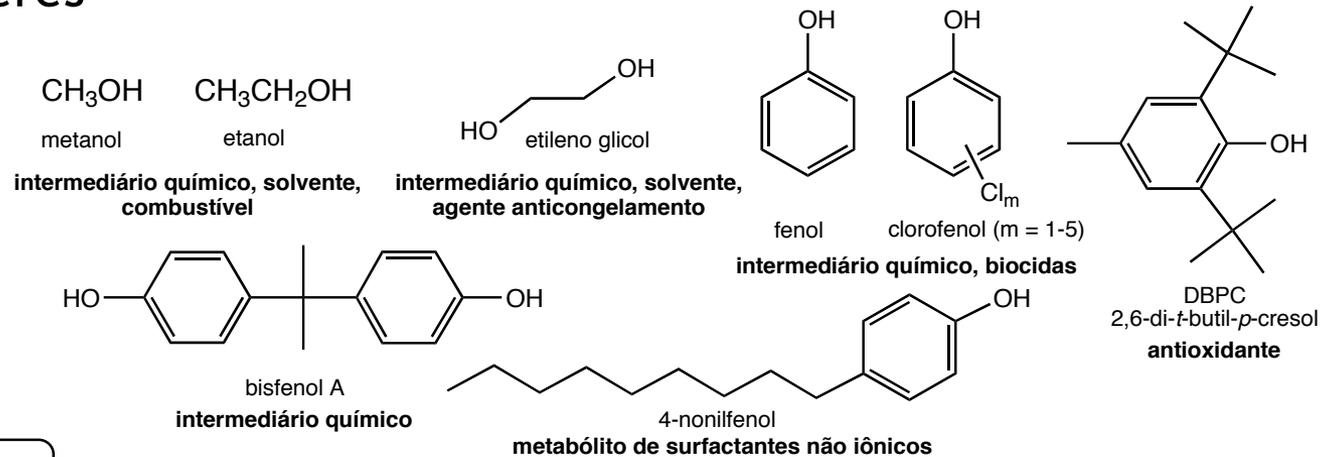
## poliaromáticos (HPA)



combustão incompleta de compostos orgânicos (automóveis, cigarro, churrasco, torrada, etc.)

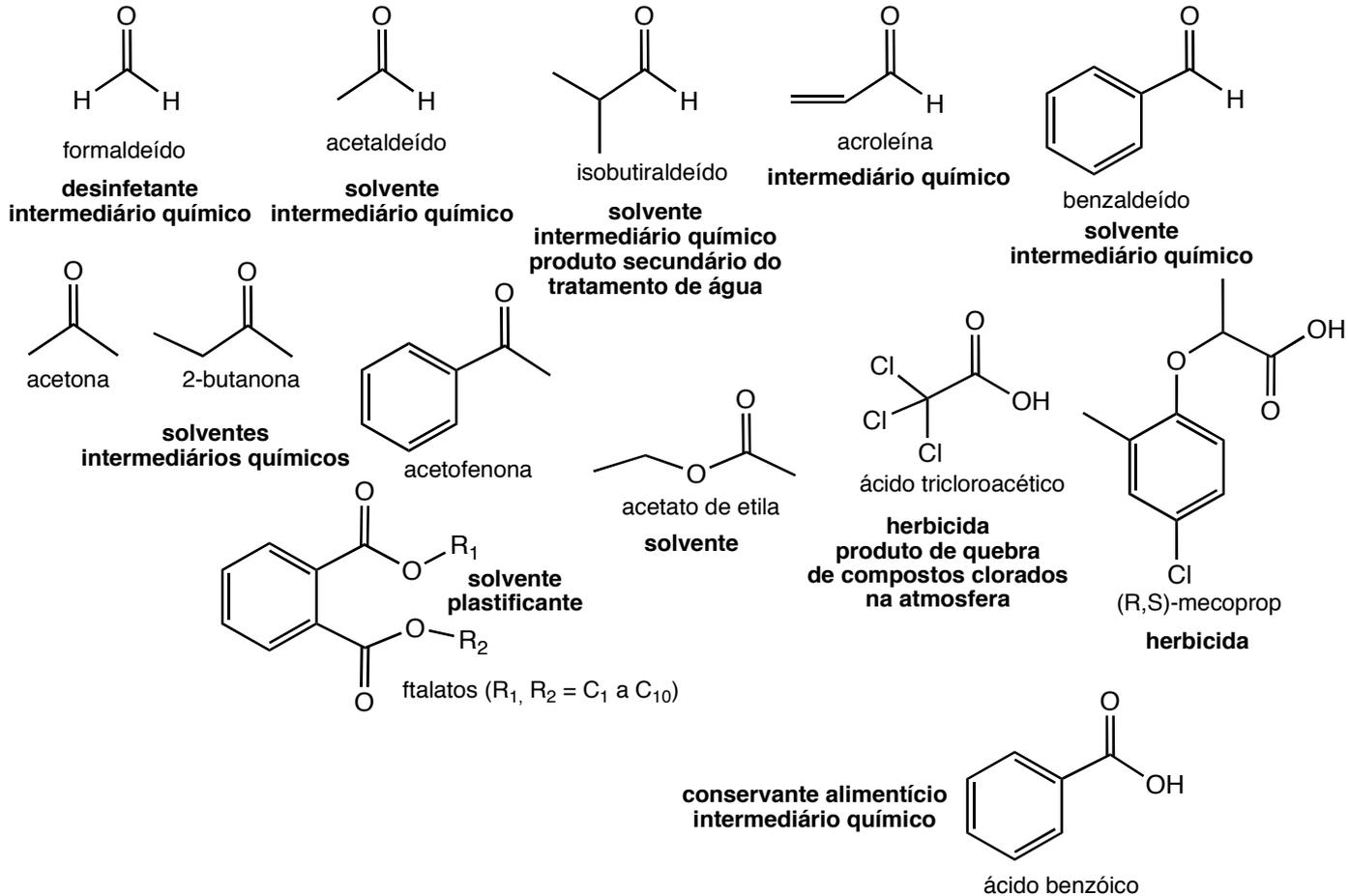
# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Álcoois, fenóis e éteres



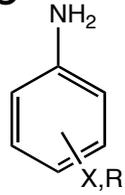
# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos



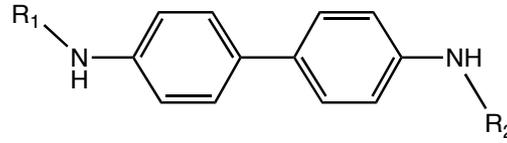
# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Contendo nitrogênio



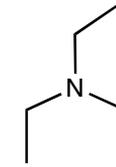
anilina e anilinas substituídas

**intermediários químicos**



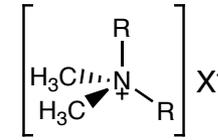
N,N'-dialquil/aryl *p*-fenilenodiaminas

**antioxidantes**



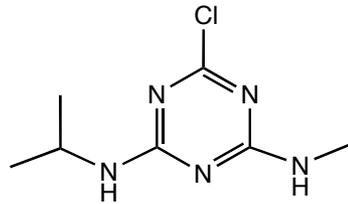
trietilamina

**solvente, agente umectante,  
inibidor de corrosão  
propelente**

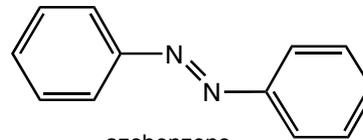


sais quaternários de amônio

**surfactantes**

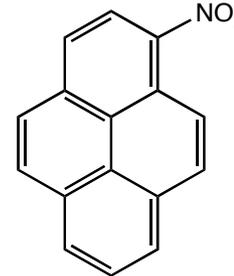


atrazina  
**herbicida**

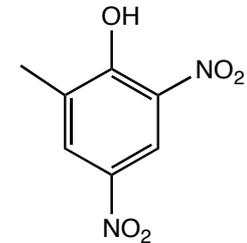


azobenzeno

**intermediário químico  
pesticida**

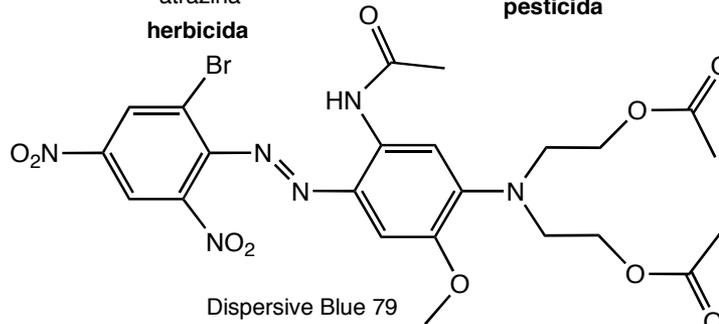


1-nitropireno  
**combustão**

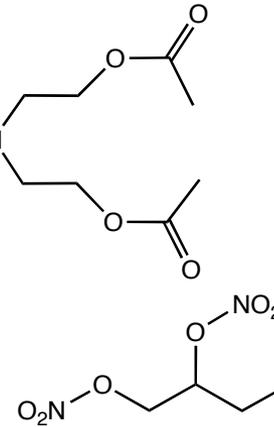


2,4-dinitro-*o*-cresol

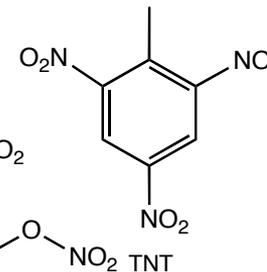
**herbicida**



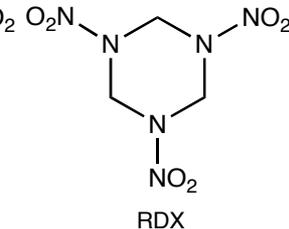
Dispersive Blue 79  
**pigmento têxtil**



nitroglicerina



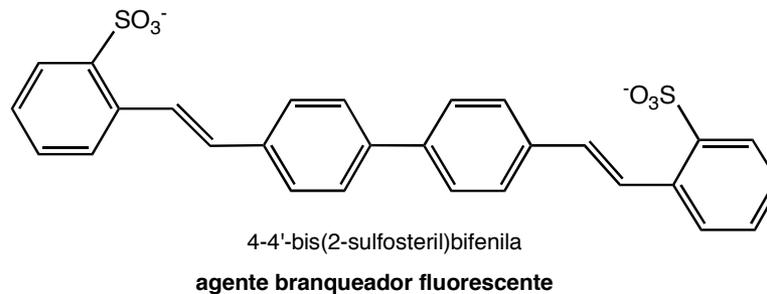
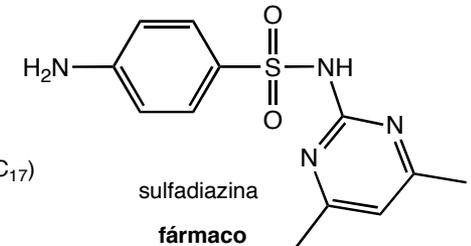
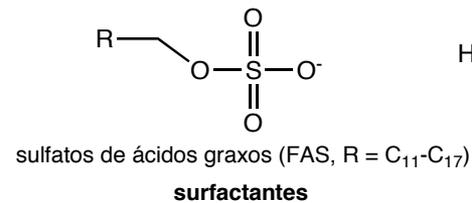
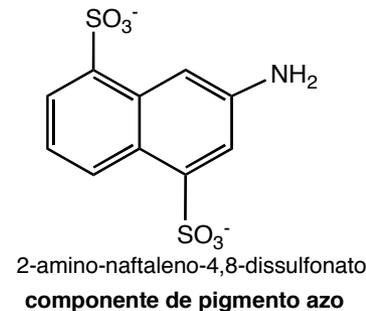
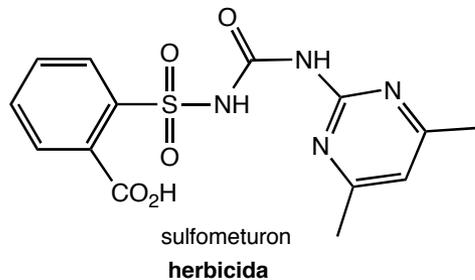
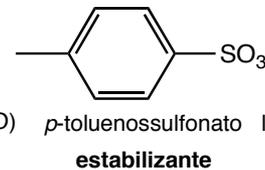
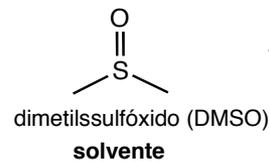
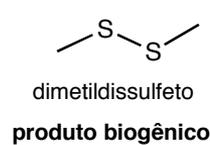
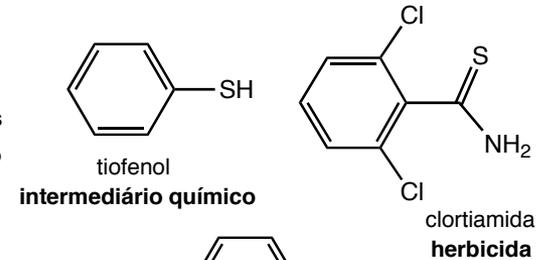
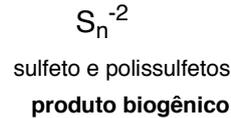
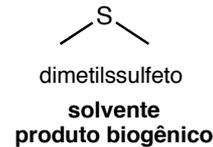
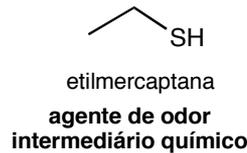
**explosivos**



RDX

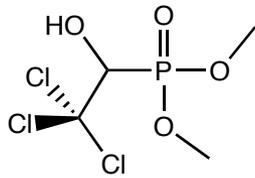
# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Contendo enxofre

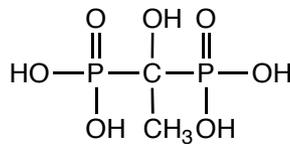


# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

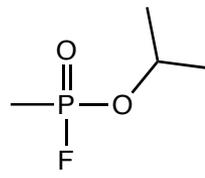
## Contendo fósforo



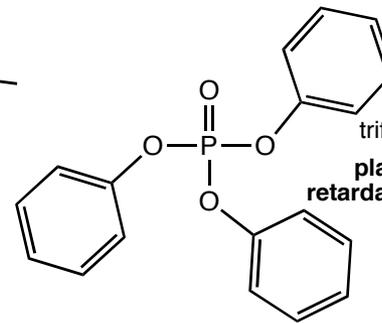
triclorfon  
inseticida



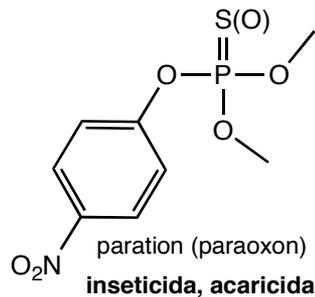
HEDP  
agente complexante



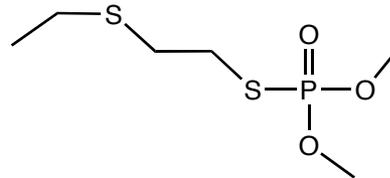
sarin  
gás neurotóxico



trifenilfosfato  
plastificante  
retardante de chama



paration (paraoxon)  
inseticida, acaricida

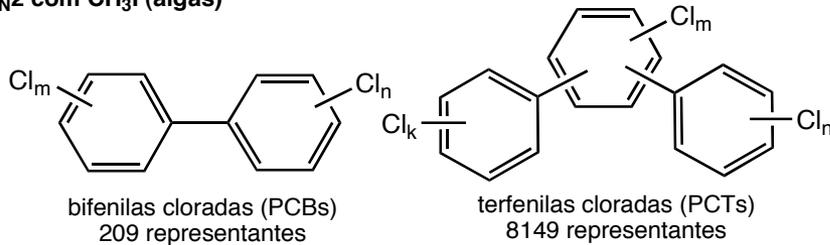


disulfoton  
inseticida, acaricida

# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Contendo halogênios

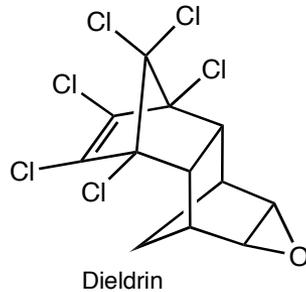
$\text{CH}_3\text{Cl}$ clorofórmio	$\text{CH}_3\text{Br}$ bromofórmio	$\text{CH}_3\text{I}$ iodofórmio	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ diclorometano	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 1,2-dicloroetano	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 1,2-dibromoetano
<b>emissões vulcânicas</b> <b>fermentação</b> <b>combustão da vegetação</b> <b>tratamento de água</b> <b>combustão veicular</b> <b><math>\text{S}_{\text{N}}2</math> com <math>\text{CH}_3\text{I}</math> (algas)</b>	<b>algas</b>		<b>solvente</b>	<b>solvente</b>	<b>agente antichoque</b>
			$\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 1,1,1-tricloroetano	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ 1,1,2-tricloroeteno	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ tetracloroeteno



bifenilas cloradas (PCBs)  
209 representantes

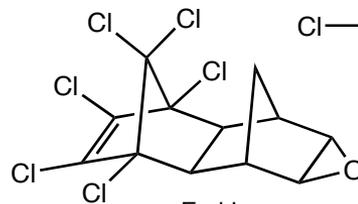
terfenilas cloradas (PCTs)  
8149 representantes

**tintas para impressão**  
**papel carbono**  
**capacitores e transformadores (ascarel)**  
**lâmpadas fluorescentes, etc.**



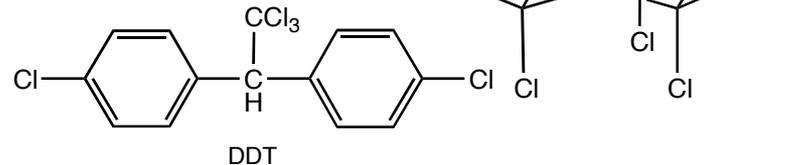
Dieldrin

**herbicidas**



Endrin

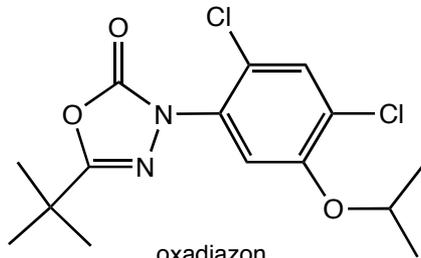
**pesticidas**



DDT

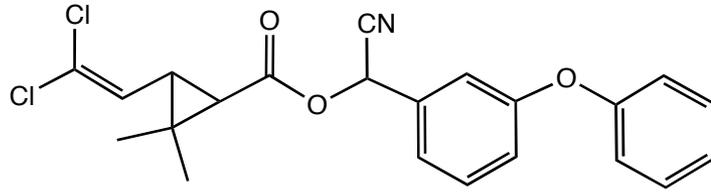
# Classes Relevantes de Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Pesticidas complexos e compostos farmacêuticos



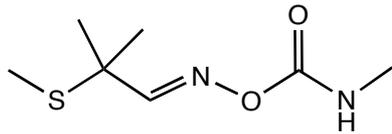
oxadiazon

**herbicida**



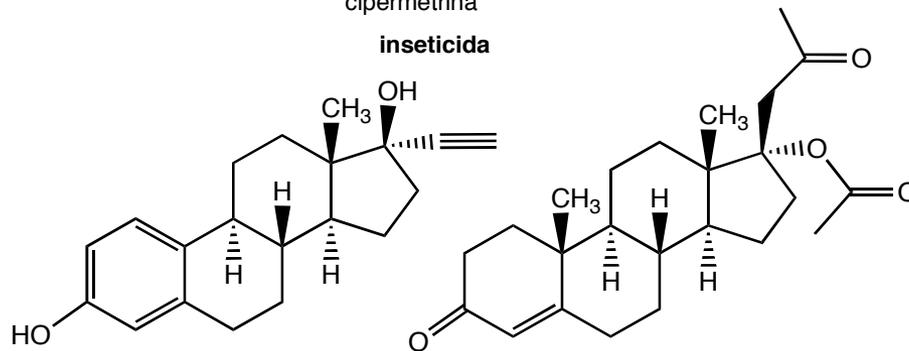
cipermetrina

**inseticida**



aldicarb

**inseticida, acaricida e nematocida**

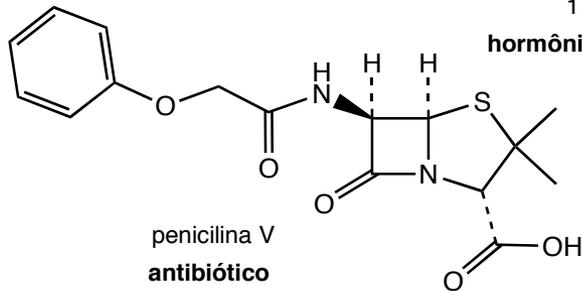


17-etinil estradiol

**hormônio, anticoncepcional**

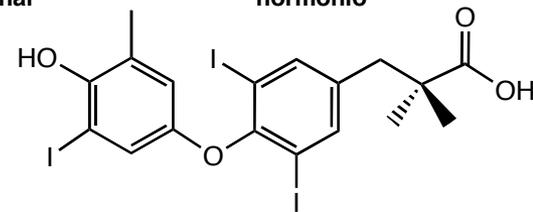
17a-acetóxi-progesterona

**hormônio**



penicilina V

**antibiótico**



levotiroxina

**hormônio**

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

**1) Permanecer intacto no local atual**

**2) Ser levado para outros locais/compartimentos por processos de partição/transporte:**

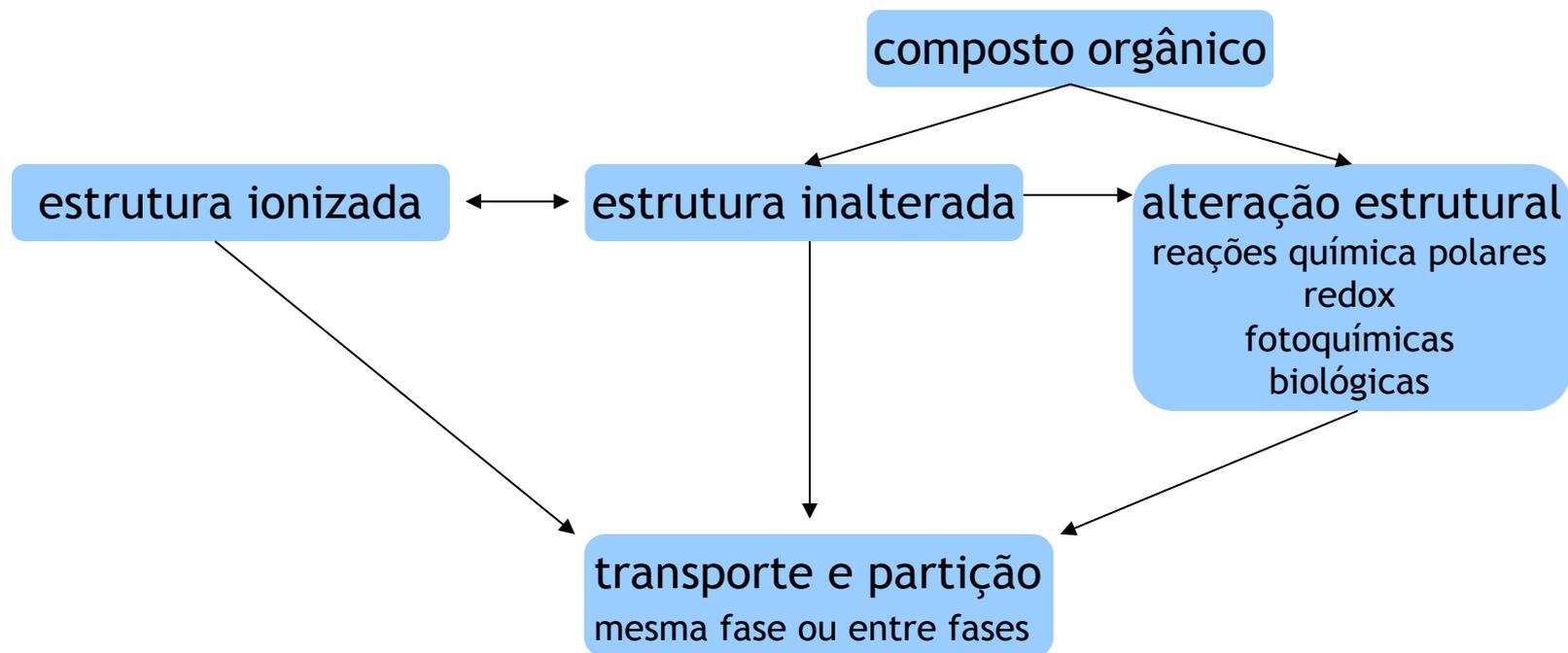
- a) Para outras fases (ar, água, solo) por volatilização, dissolução, adsorção, ou precipitação;
- b) Na mesma fase, por gravidade, difusão ou advecção;
- c) Em seres vivos, por bioacumulação.

**3) Transformar-se em outras espécies químicas por processos químicos ou biológicos naturais:**

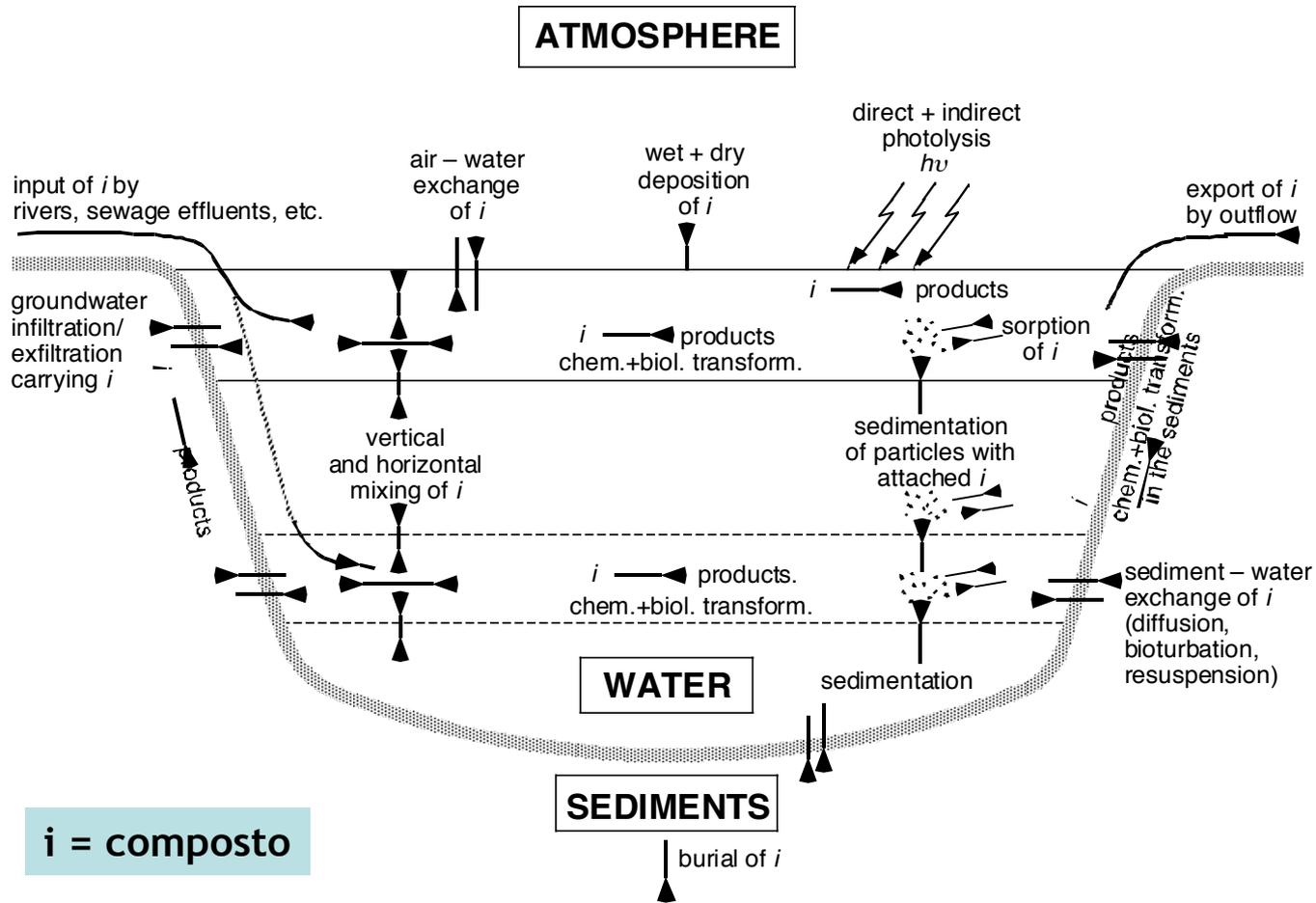
- a) “Intemperismo” - série de processos químicos não biológicos (redox, ácido-base, hidratação, hidrólise, complexação, fotólise, etc);
- b) Biodegradação - processos biológicos

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Destino de compostos orgânicos no meio ambiente



# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

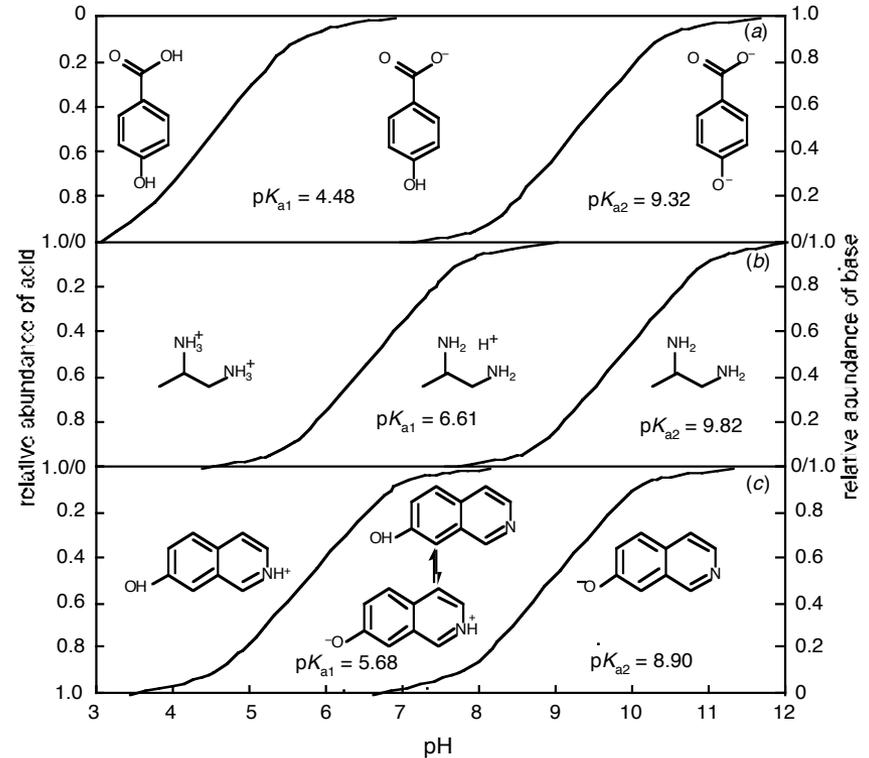
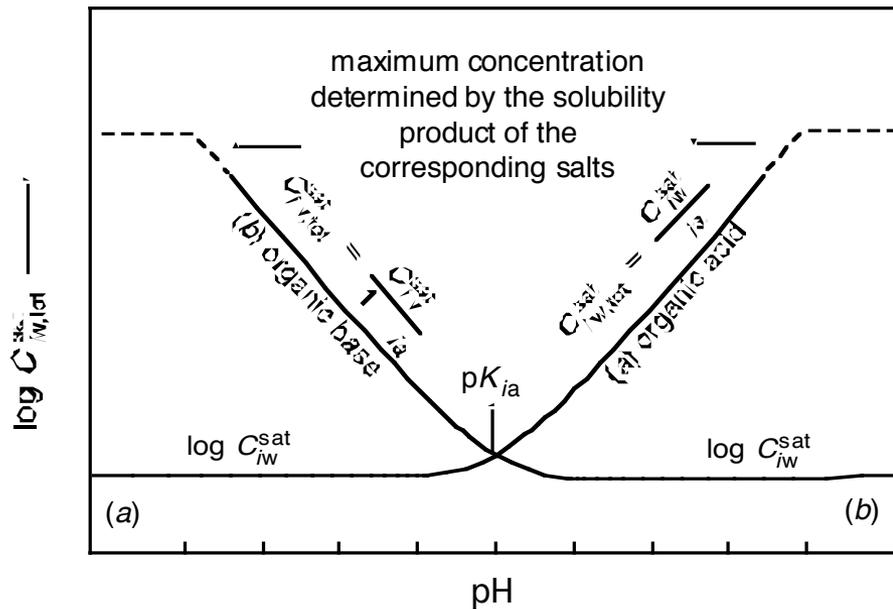


# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Quais informações são importantes?

estado físico: gás, líquido ou sólido (P.E. e P.F.)

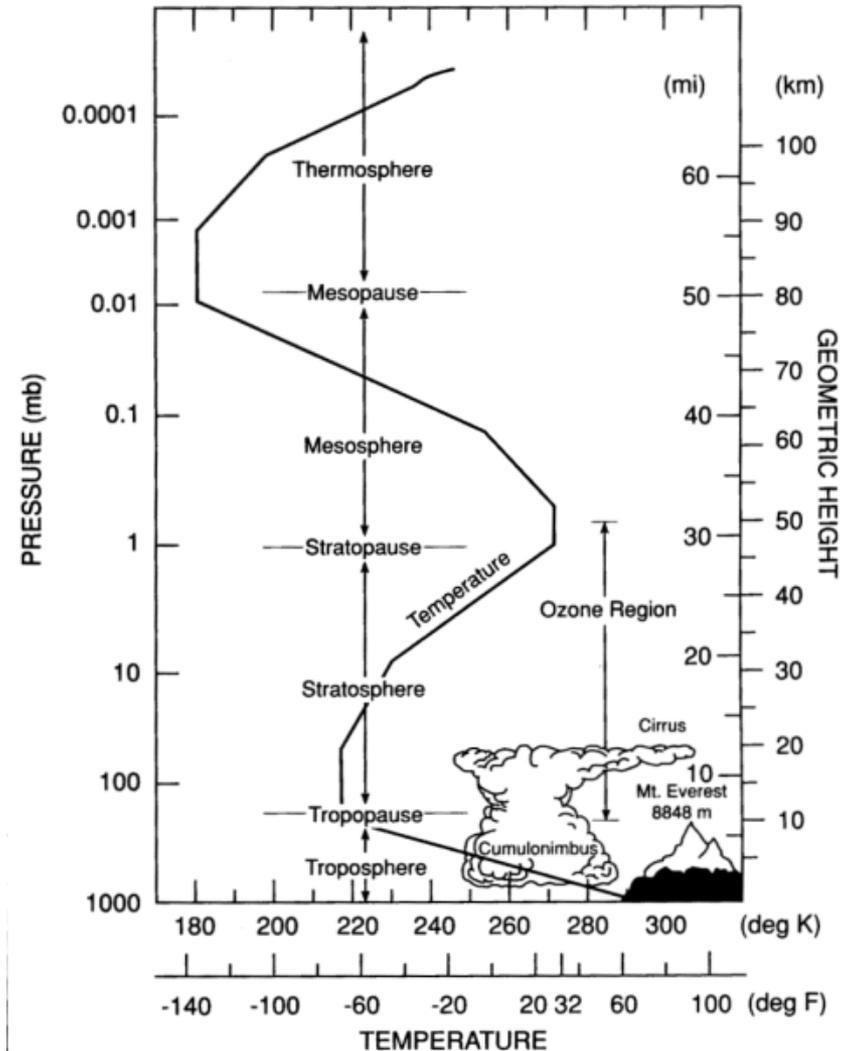
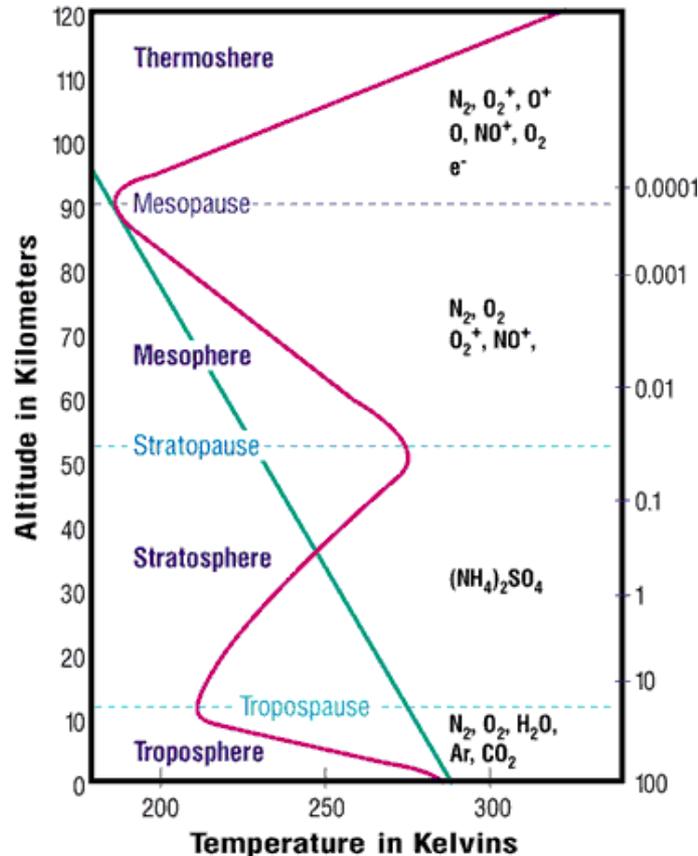
solubilidade e partição:  $\log P$ , solubilidade e  $pK_a$



# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

Quais informações são importantes?

pressão atmosférica e temperatura



Brasseur, G.P. et al., (1999) Atmospheric Chemistry and Global Change. Oxford University Press. Page 7.

10134g 1.5/8.98/dpm

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Corpos d'água

Table 1.7. Global Distribution of Water

	Volume (km <sup>3</sup> )	%
Oceans	$1.37 \times 10^9$	97.3
Ice caps, glaciers	$3.0 \times 10^7$	2.1
Lakes	$1.2 \times 10^5$	$8 \times 10^{-3}$
Rivers	$1.2 \times 10^4$	$8 \times 10^{-4}$
Ground water	$8.3 \times 10^6$	0.6
Soil moisture	$2.5 \times 10^4$	$1.8 \times 10^{-3}$
Atmosphere	$1.3 \times 10^4$	$9 \times 10^{-4}$
	$1.41 \times 10^9$	100.0

Table 1.8. Principal Ionic Constituents of Sea Water

Ion	Concentration (g/kg)	Molarity
Cl <sup>-</sup>	19.4	0.55
Na <sup>+</sup>	10.8	0.47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.7	0.03
Mg <sup>2+</sup>	1.3	0.05
Ca <sup>2+</sup>	0.4	0.01
K <sup>+</sup>	0.4	0.01
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.14	0.002
Br <sup>-</sup>	0.07	0.001
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0.024	$4 \times 10^{-4}$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.012	$2 \times 10^{-4}$
Sr <sup>2+</sup>	0.0088	$1 \times 10^{-4}$
F <sup>-</sup>	0.0013	$7 \times 10^{-5}$
Al <sup>3+</sup>	0.0011	$4 \times 10^{-5}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0012	$2 \times 10^{-5}$
Li <sup>+</sup>	0.00014	$2 \times 10^{-5}$
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0014	$1.5 \times 10^{-5}$

Table 1.9. Mean Inorganic Composition of the World's Rivers

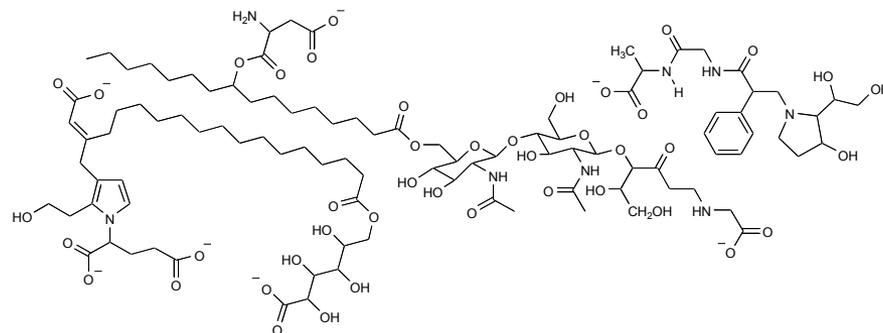
	mg/L	M	meq/L
<i>Anions</i>			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.9	$9.2 \times 10^{-4}$	0.92
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.6	$1.1 \times 10^{-4}$	0.22
Cl <sup>-</sup>	8.1	$2.3 \times 10^{-4}$	0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.84	$1.4 \times 10^{-5}$	0.01
			1.38
<i>Cations</i>			
Ca <sup>2+</sup>	15.0	$3.8 \times 10^{-4}$	0.76
Mg <sup>2+</sup>	3.9	$1.6 \times 10^{-4}$	0.32
Na <sup>+</sup>	6.9	$3.0 \times 10^{-4}$	0.30
K <sup>+</sup>	2.1	$5.4 \times 10^{-5}$	0.05
Fe <sup>3+</sup>	0.41	$7.3 \times 10^{-6}$	0.02
			1.45
<i>Neutral</i>			
SiO <sub>2</sub>	13.1	$2.2 \times 10^{-4}$	

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Corpos d'água



Epitácio Pessoa/AE. Rio Tiête, Pirapora do Bom Jesus - SP



## Material Húmico Aquático (Gelbstoff)

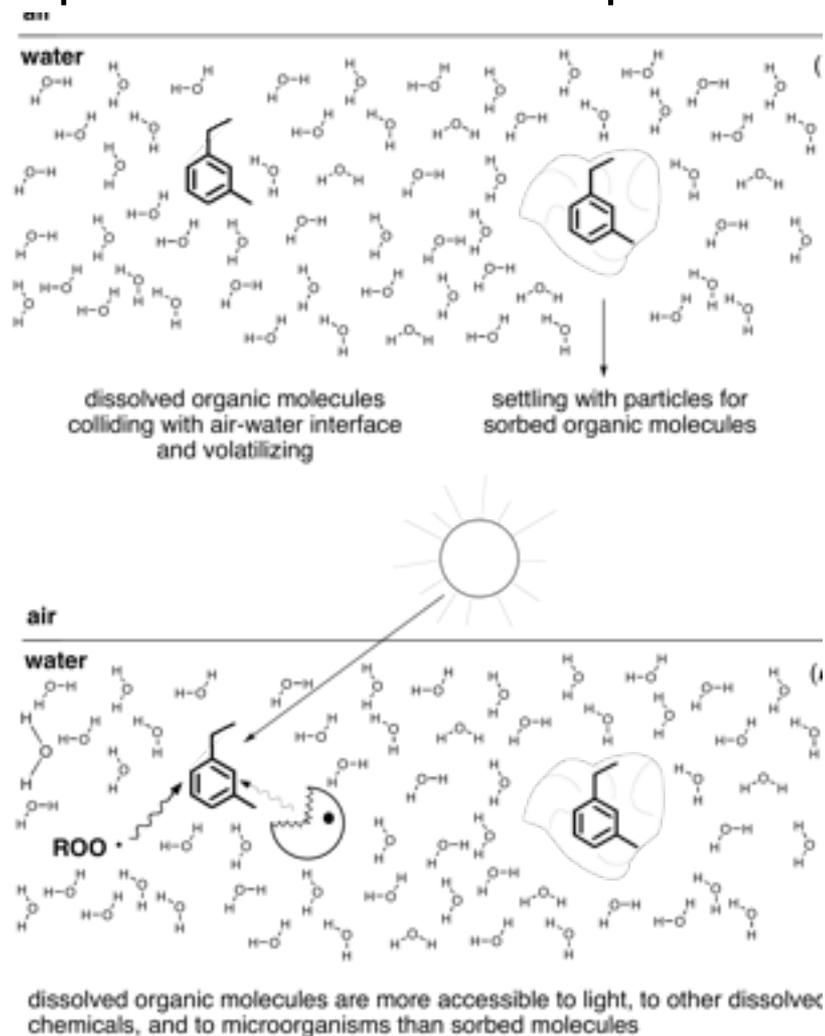
1. Maior concentração de hidrogênio e nitrogênio,
2. Menor número de estruturas aromáticas e muito conjugadas,
3. Maior quantidade de carboidratos, proteínas e moléculas pigmentas inalteradas.

	subterrânea	lagos e rios	oceanos	poluída
pH	6-8	6,0-8,4 (80%)	8,2	0 (minas) 12,3 (lagos eutrofizados)
DOC	0.7 mg/L	5-6 mg/L	1 mg/L	300 mg/L

- Carbono Orgânico Dissolvido (DOC): determinado como C por análise elementar.
- Matéria Orgânica Dissolvida (DOM): compostos orgânicos solúveis, contendo O, H, etc.

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Efeito da interação de poluentes com o MH aquático

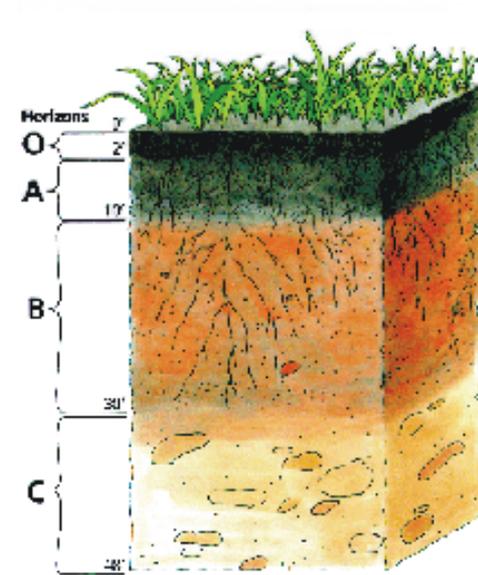


# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Solo e sedimentos

### Horizontes

- O) **Matéria orgânica:** camada de restos de plantas relativamente não decompostas (0-5 cm).
- A) **Solo superficial:** camada de solo mineral com a maior acumulação de matéria orgânica e vida. Pode sofrer eluviação, diminuindo as quantidades de ferro, argila, alumínio, compostos orgânicos e outras substâncias solúveis em água (5-25 cm).
- B) **Subsolo:** esta camada acumula as substâncias que foram eluviadas (25-80 cm).
- C) **Substratum:** acumula as substâncias mais solúveis que conseguiram passar por B (80-120 cm).



**O material húmico pode reter metais e compostos orgânicos variados, evitando a eluviação e transformando as espécies químicas.**

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Solo e sedimentos

### matéria húmica

originária da decomposição de lignina

ácido fúlvico. Sóluvel em qualquer pH

ácido húmico. Sóluvel somente em pH > 2

humina. insolúvel em água



degradação da matéria húmica

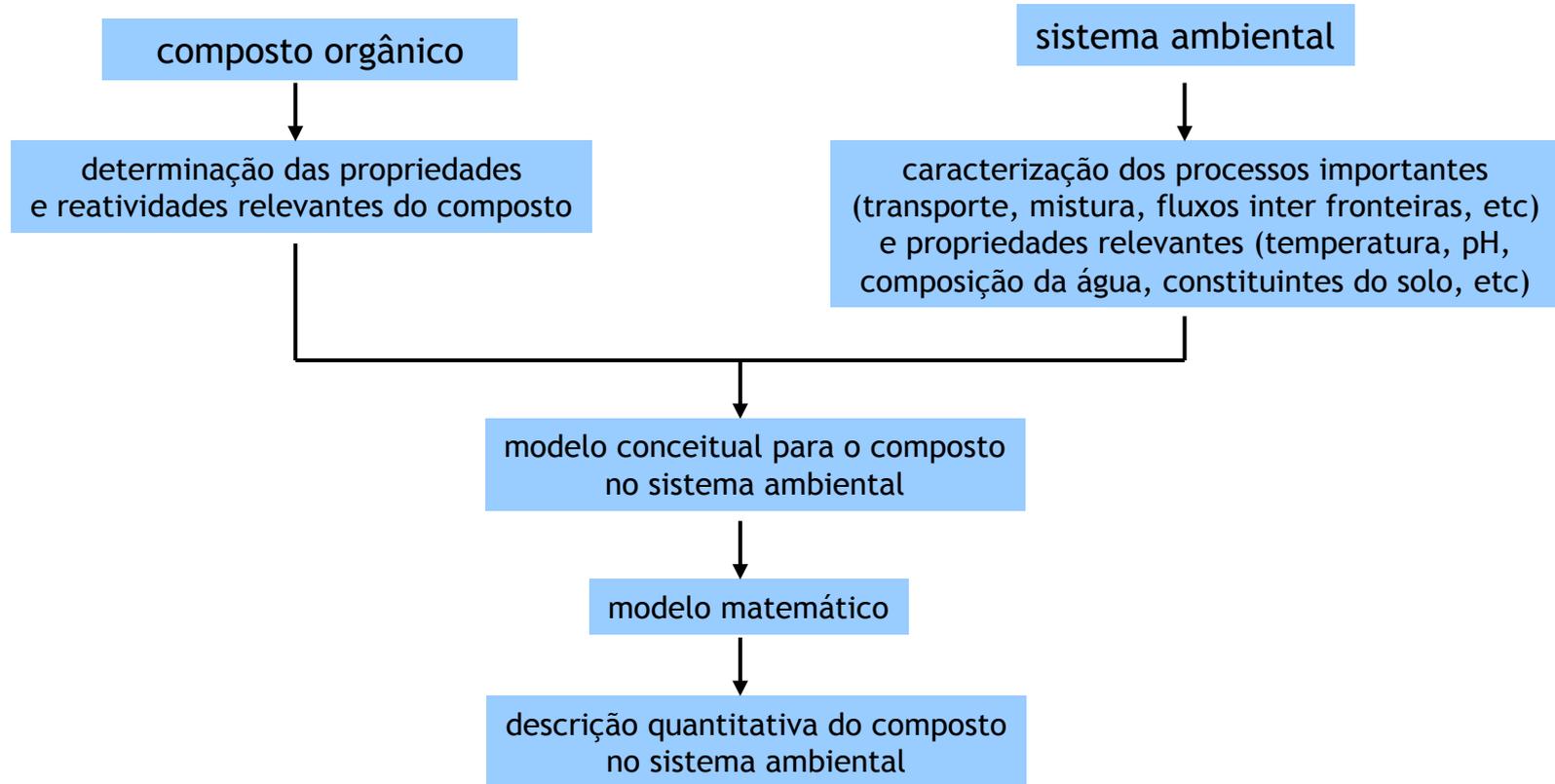


formação da matéria húmica



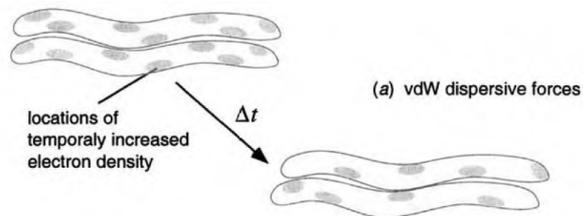
# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Quantificação de compostos orgânicos no meio ambiente

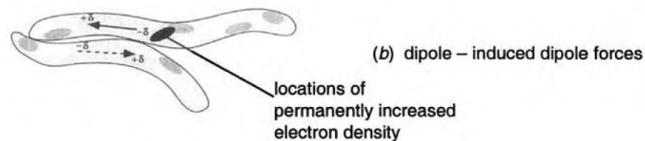


# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

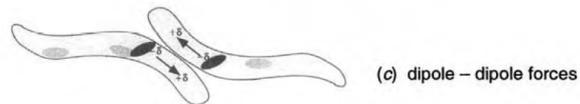
A partição de uma espécie química de uma fase em outra depende das interações ou ligações quebradas/formadas



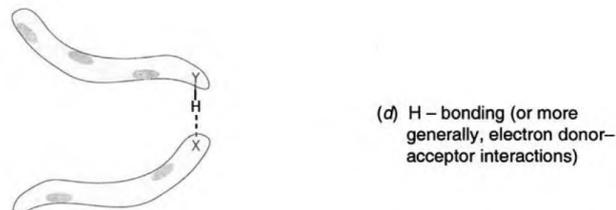
- dipolo induzido x dipolo induzido  
(London)



- dipolo x dipolo induzido  
(Debye)



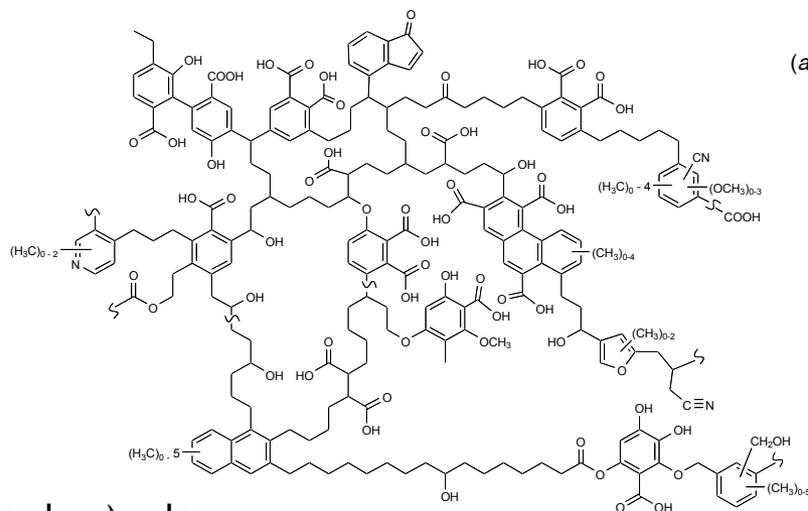
- dipolo x dipolo  
(Keesom)



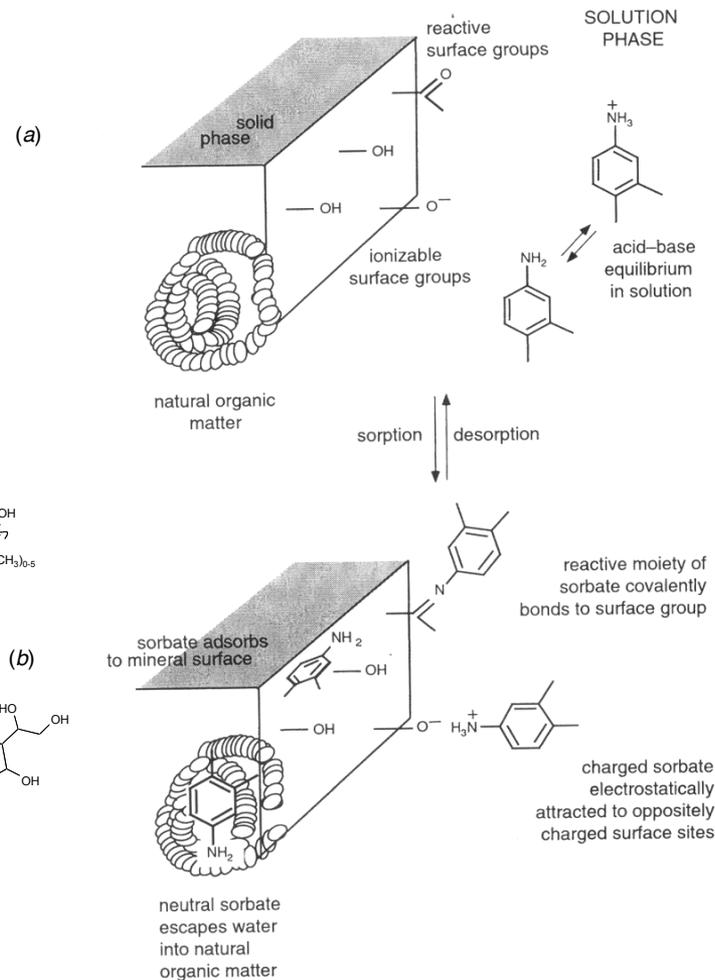
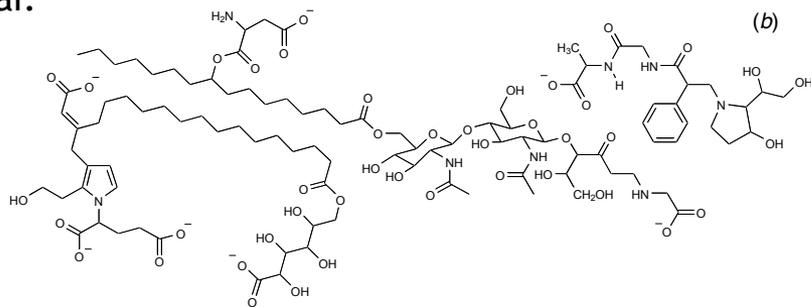
- ligação de hidrogênio

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Solo e sedimentos



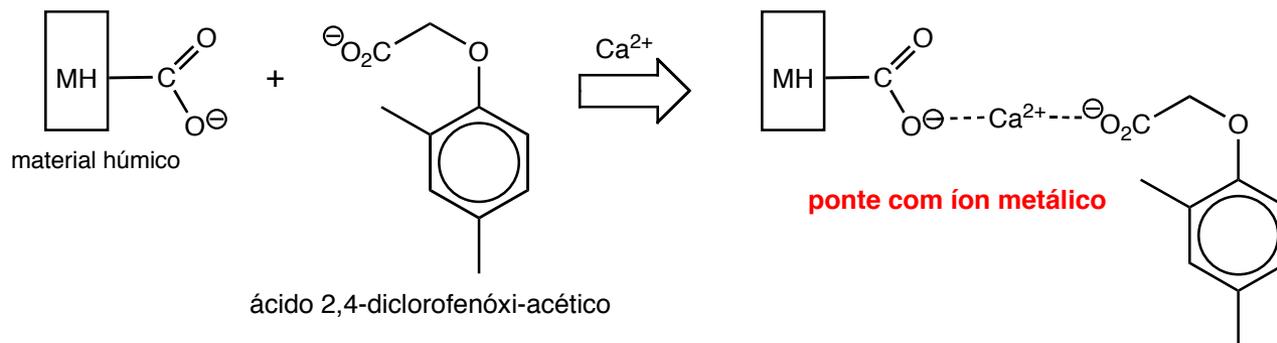
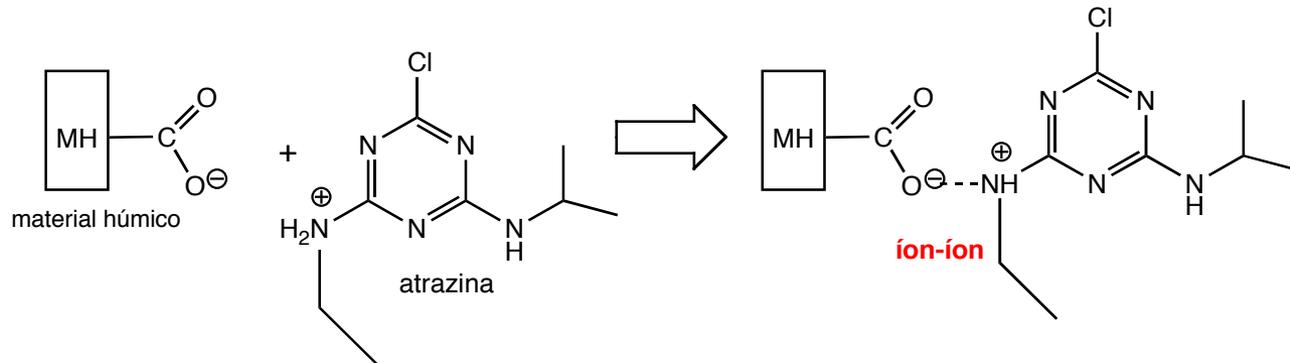
Matéria húmica do a) solo  
e b) água do mar.



# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Partição de compostos orgânicos no solo

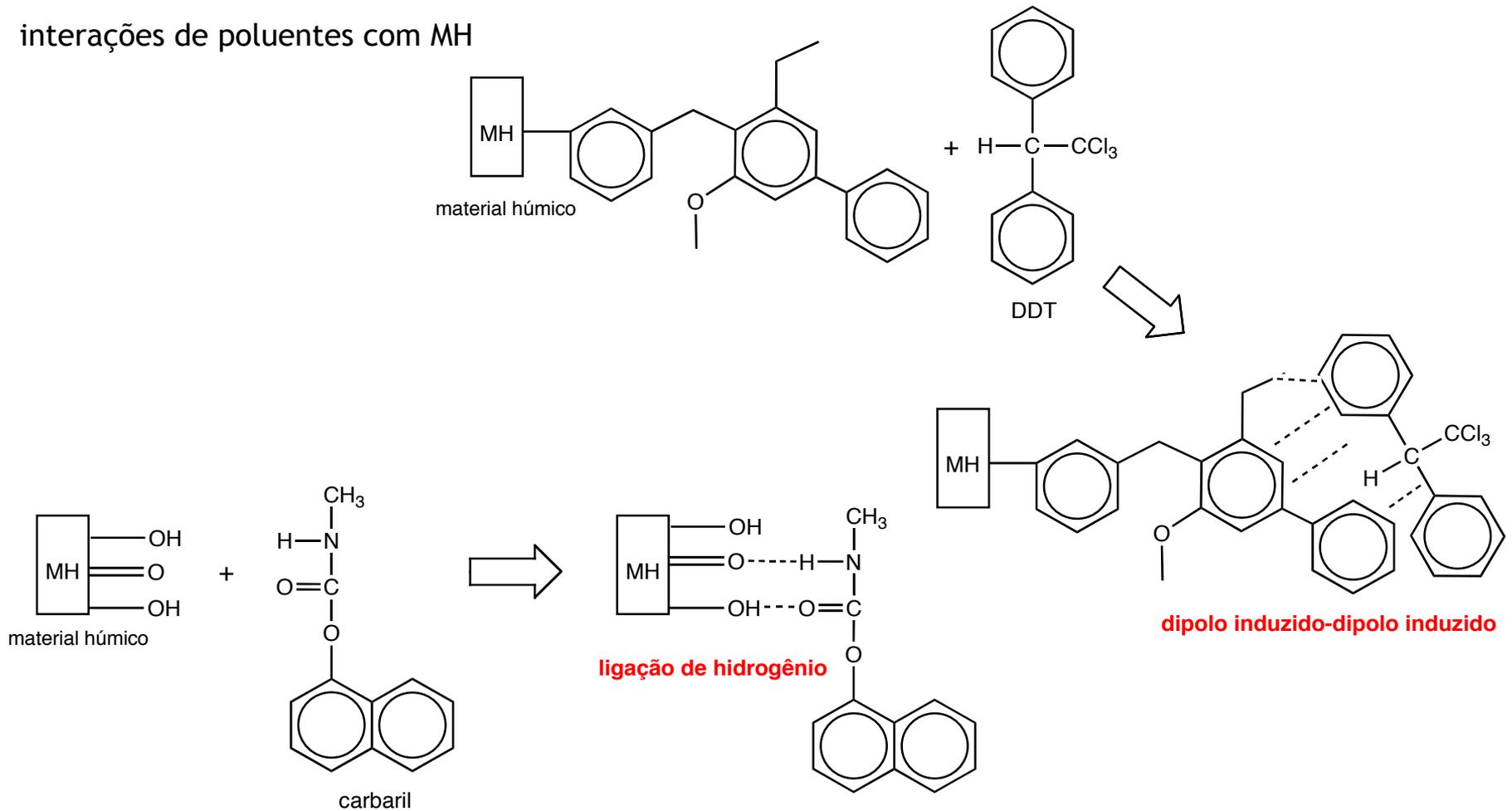
interações de poluentes com MH



# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Partição de compostos orgânicos no solo

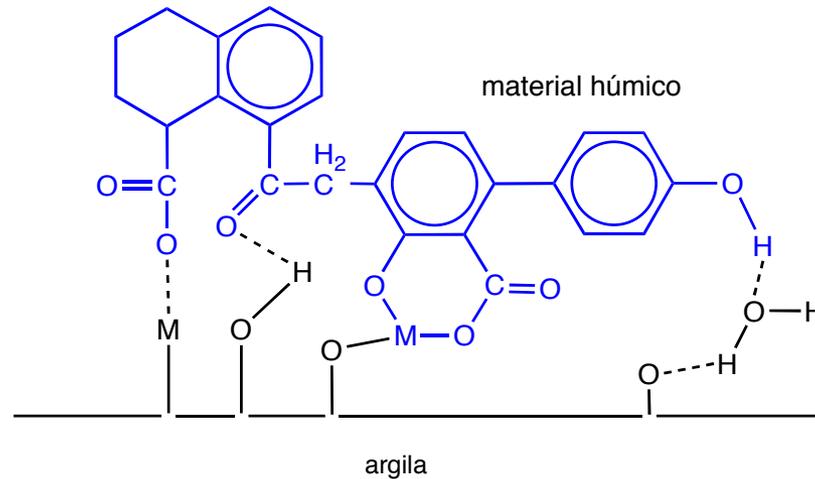
interações de poluentes com MH



# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Partição de compostos orgânicos no solo

interações de MH com minerais



# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

- *Partição de Espécies entre Ar-Solvente ou Ar-Água*
- *Partição de Espécies Solvente-Água*
- *Visão geral dos Equilíbrios de Partição*

## *Bibliografia básica:*

- *Capítulos 6 e 7 do livro “Environmental Organic Chemistry”, 2<sup>a</sup>. Edição (Schwarzenbach et al.)*

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Coeficiente de partição - Termodinâmica



No equilíbrio:

$$\Delta_{1,2}G_i^{\circ} = -RT \ln K_{i1,2}$$

Pode-se determinar  $\Delta_{1,2}H_i$  e  $\Delta_{1,2}S_i$  através das expressões:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R}$$

**Equação de van't Hoff**

Ou seja, experimentalmente pode-se determinar o valor de  $\Delta H^{\circ}$  através da variação da constante de equilíbrio em várias temperaturas: a inclinação do gráfico  $\ln K$  vs.  $1/T$  é  $-\Delta H^{\circ}/R$ . Por sua vez,  $\Delta S^{\circ}$  pode ser calculado pela relação:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

**Table 3.4** Air–Hexadecane, Air–Water, and Hexadecane–Water Equilibrium Partitioning of Hexane, Benzene, Diethylether, and Ethanol: Free Energies, Enthalpies, and Entropies of Transfer, as well as Partition Constants Expressed on a Molar Base (i.e., mol · L<sup>-1</sup>phase 1/mol · L<sup>-1</sup>phase 2)

Phase 1/Phase 2 Compound (i)	$\Delta_{12}G_i$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{12}H_i$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$T\Delta_{12}S_i$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{12}S_i$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$K_{i12}^a$
<b>Air/Hexadecane</b>					
Hexane	4.2 =	31.0	- 26.8	89.9	$2.2 \times 10^{-3}$
Benzene	4.9 =	30.4	- 25.5	85.6	$1.7 \times 10^{-3}$
Diethylether	0.8 =	25.2	- 24.4	81.9	$8.7 \times 10^{-3}$
Ethanol	-2.5 =	16.3	- 18.8	73.3	$3.3 \times 10^{-2}$
<b>Air/Water</b>					
Hexane	-28.3 =	32.0	- 60.3	202.3	$6.5 \times 10^1$
Benzene	-14.1 =	29.7	- 43.8	147.0	$2.1 \times 10^{-1}$
Diethylether	-11.2 =	46.8	- 58.8	194.6	$6.6 \times 10^{-2}$
Ethanol	3.1 =	52.6	- 49.5	166.3	$2.0 \times 10^{-4}$
<b>Hexadecane/Water</b>					
Hexane	-32.5 =	1.0	- 33.5	112.4	$3.0 \times 10^4$
Benzene	-19.0 =	1.3	- 20.3	68.1	$1.3 \times 10^2$
Diethylether	-12.0 =	21.6	- 33.6	112.8	$7.7 \times 10^0$
Ethanol	5.6 =	36.3	- 30.7	103.0	$6.4 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup> Eq. 3-13 with const. =  $\bar{V}_1 / \bar{V}_2$ ; molar volumes at 25°C and 1 bar:  $\bar{V}_{\text{ideal gas}} = 24.73 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{V}_{\text{hexadecane}} = 0.293 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{V}_{\text{water}} = 0.018 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Coeficiente de partição

i na fase 2  $\rightleftharpoons$  i na fase 1

No equilíbrio: 
$$K_{i1,2} = \frac{[i]_{fase1}}{[i]_{fase2}} = \frac{C_{i1}}{C_{i2}}$$

Para sistemas não-ideais  $C_i$  é substituído pela atividade  $a_i = \gamma_i C_i$  (soluções) ou fugacidade  $f_{ig} = \gamma_{ig} p_i$  (gases),  $f_{iL} = \gamma_{iL} P^*_{iL}$  (líquido) e  $f_{iS} = \gamma_{iS} P^*_{iL}$  (sólido) para substâncias puras

Pode-se determinar a fração de i em cada uma das fases:

$$f_{i1} = \frac{m_i \text{ fase 1}}{m_i \text{ total de i}} = \frac{C_{i1} V_1}{C_{i1} V_1 + C_{i2} V_2} = \frac{1}{1 + \frac{C_{i2}}{C_{i1}} \times \frac{V_2}{V_1}} \text{ ou}$$

$$f_{i1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K_{i1,2}} \times r}$$

ou 
$$f_{i2} = \frac{1}{1 + K_{i1,2} \times r}$$

$$f_{i1} = \frac{1}{1 + \sum_{n=2}^n \frac{1}{K_{i1,n}} \times r}, \quad K_{i2,3} = \frac{K_{i1,3}}{K_{i1,2}}$$

Onde r é a razão entre os volumes  $V_1/V_2$

múltiplas fases

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Equilíbrio entre fases

### lei de Raoult

### lei de Henry

ar-solvente orgânico  
ou  
ar-água

$$p_{iL} = X_{iL} p_{iL}^*$$

ideal

$$p_{iL} = \gamma_{iL} X_{iL} p_{iL}^*$$

real

$$p_{iL} = K_{iH(L)} [i]_L$$

ideal

$$p_{iL}^* = K_{iH(L)} / \gamma_{iL}$$

real

$p_{iL}$ : pressão de vapor do líquido  $i$ ;  $p_{iL}^*$ : pressão de vapor de  $i$  puro,  $X_{iL}$ : fração molar de  $i$ ;  $K_{iH(L)}$ : constante de Henry de  $i$ ;  $[i]_L$ : concentração de  $i$  no líquido  $L$ ;  $\gamma_{iL}$ : coeficiente de atividade de  $i$

Mais especificadamente em água:

$$K_{iHw} = p_i / C_{iw} = \gamma_{iw} p_{iL}^* V_{mw} \quad \text{ou} \quad K_{iaw} = K_{iHw} / RT$$

$V_{mw}$ : volume molar da água  $V_{mw} = V_w / n$

$$\frac{d \ln p}{d(T)} = -\frac{\Delta_{vap} H_i}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \ln \left( \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_i}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**equação de Clausius-Clapeyron**

Em água salgada (“salting-out”):

$$\log \left( \frac{C_{iw}^{sat}}{C_{iw,sal}^{sat}} \right) = K_i^s [sal]_{tot}$$

$$K_{i,mar}^s \cong \sum_{sal} K_i^s X_{sal}$$

$$K_{iaw, \text{água salgada}} = K_{iaw} 10^{K_i^s [sal]_{tot}}$$

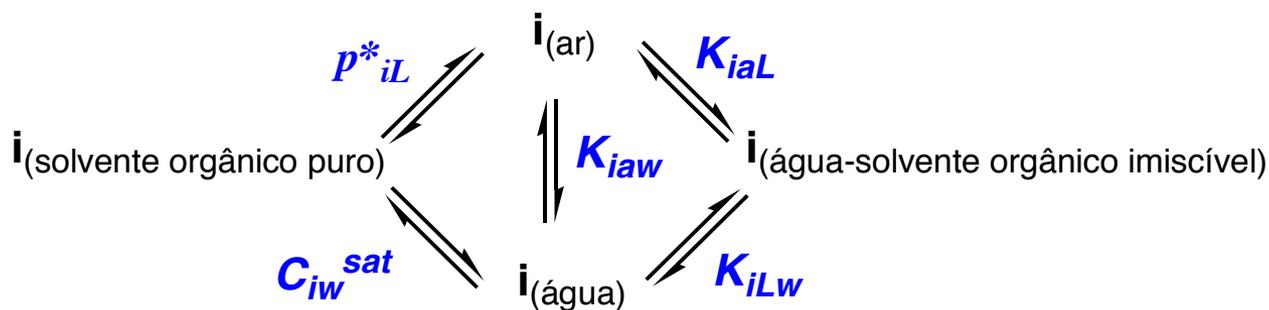
$K_i^s$ : constante salina ou de Setschenow ( $M^{-1}$ )

# Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Equilíbrio entre fases

solvente orgânico-  
água

$$K_{iaL} = \frac{C_{ia}}{C_{iL}} = \frac{K_{iaw}}{K_{iLw}}$$



$K_{iaL}$ : partição ar-solvente orgânico de *i*;  $K_{iaw}$ : partição ar-água;  $K_{iLw}$ : partição solvente orgânico-água;  $C_{iw}^{sat}$ : solubilidade de *i* em água (concentração de saturação)

Em água salgada (“salting-out”):

$$K_{iaw, \text{água salgada}} = K_{iaw} 10^{K_i^s [\text{sal}]_{tot}}$$

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Correlações Lineares de Energia Livre (LFERs)

efeito da estrutura sobre a atividade

LFERs são utilizadas para se prever o comportamento de alguma grandeza termodinâmica ou cinética, tendo como base medidas experimentais de constante de equilíbrio (K) ou velocidade (k).

$$\Delta_{1,2}G_i = a\Delta_{3,4}G_i + \text{constante} \quad \text{ou} \quad \log K_{i1,2} = a \log K_{i3,4} + \text{constante}'$$

Partição octanol-água ( $K_{iow}$ ) e solubilidade em água de líquidos puros ( $C_{iw}^{sat}$ )

$$\log K_{iow} = -a \log C_{iw}^{sat} + b$$

Partição carbono orgânico natural-água ( $K_{ioc}$ ) e partição octanol-água ( $K_{iow}$ )

$$\log K_{ioc} = a \log K_{iow} + b$$

Partição lipídio-água ( $K_{ilipw}$ ) e partição octanol-água ( $K_{iow}$ )

$$\log K_{ilipw} = a \log K_{iow} + b$$

Partição ar-sólido ( $K_{ias}$ ) e pressão de vapor de líquidos puros ( $p_{iL}^*$ )

$$\log K_{ias} = a \log p_{iL}^* + b$$

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Partição octanol-água ( $K_{iow}$ , P ou $P_{ow}$ )

O octanol é ainda o solvente orgânico mais utilizado para a previsão da partição de moléculas orgânicas entre fases orgânicas naturais e a água. O coeficiente de atividade de em octanol ( $\gamma_{io}$ ) de um grande número de moléculas orgânicas varia de 0,1 (molécula polares pequenas) a 10 (compostos apolares ou fracamente polares de tamanho médio). Valores de  $\gamma_{io}$  maiores que 10 são somente esperados para compostos altamente hidrofóbicos e grandes, como bifenilas cloradas, dibenzodioxinas, HPA e alguns pigmentos. Os valores de  $K_{iow}$  para compostos com  $\gamma_{io} \gg 10^3$  são determinados através do coeficiente de atividade em água,  $\gamma_{iw}$ , pela correlação:

$$\log K_{iow} = a \log \gamma_{iw} + b \text{ ou } \log K_{iow} = -a \log C_{iw}^{\text{sat}} + b'$$

Outra forma de se obter valores de  $K_{iow}$  é através da estimativa, utilizando a contribuição de átomo/fragmento.

$$\log K_{iow} = \sum_k n_k f_k + \sum_j n_j c_j + 0,23$$

$n_k$  e  $n_j$ : freqüência de aparecimento do fragmento;  $f_k$ : constantes dos fragmentos;  $c_j$ : fator de correção

$$\log K_{iow} = \log K_{iow}(\text{composto}) + \left( \sum_k n_k f_k + \sum_j n_j c_j \right) - \left( \sum_k n_k f_k + \sum_j n_j c_j \right)$$

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Partição de compostos orgânicos em água

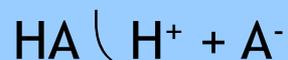
Há inúmeros casos de contaminação ambiental com compostos orgânicos líquidos. Nestes casos é importante saber a partição destes compostos em corpos d'água. Existem os LNAPLs, “light non aqueous phase liquids” (gasolina, diesel, etc.) e os DNAPLs, “dense non aqueous phase liquids” (creosoto, solventes clorados, PCBs, fluídos hidráulicos, etc.).

$$K_{imixw} = \frac{C_{imix}}{C_{iw}} = \frac{1}{\gamma_{imix} V_{m,mix} C_{iw}^{sat} (L)}$$

Obs.: compostos orgânicos  $i$  apolares ou polares que apresentem como principal forma de interação dipolo induzido-dipolo induzido (forças de van der Waals), tem  $\gamma_{imix} \cong 1$ . Enquadram-se neste caso hidrocarbonetos alifáticos, BTEX, solventes clorados, HPAs, creosoto e óleos hidráulicos.

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Partição de compostos orgânicos ácidos e básicos



$$K_a = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{\gamma_{\text{A}^-} [\text{A}^-] \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{HA}} [\text{HA}]}$$

Para soluções com força iônica baixa a moderada  $\gamma_{\text{H}^+} \approx 1$ , bem como,  $\gamma_{\text{HA}} = \gamma_{\text{A}^-} = 1$  para soluções diluídas ( $< 10^{-3}$  M). Desta forma:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{equação de Henderson-Hasselbalch}$$



ou



$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{HO}^-}}{a_{\text{B}}} = \frac{\gamma_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] \gamma_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]}{\gamma_{\text{B}} [\text{B}]}$$

$$K_w = K_a \times K_b = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] = 1,01 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b$$

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

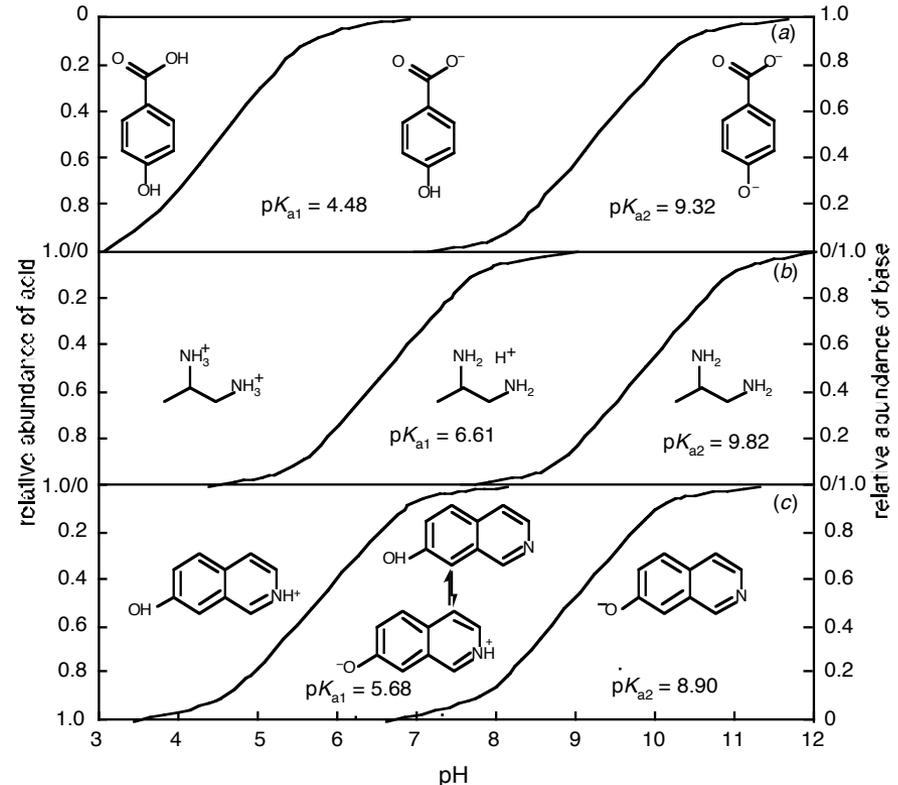
## Especiação em corpos d'água

$$\alpha_{ia} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pKa}}$$

$\alpha_{ia}$ : coeficiente de ionização do ácido

Para compostos com mais de uma constante de acidez ou zwitteriônicos devem se consideradas todas as constantes, levando a um gráfico de distribuição das espécies. O ponto isolétrico, no qual a carga total é zero, pode ser calculado por:

$$pH_{iso} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$



# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Estimando valores de pKa: equação de Hammett (LFERs)

efeito da estrutura sobre a acidez

**Correlação de Hammett:** o efeito de substituintes nas posições meta ou para de ácidos benzóicos substituídos sobre a energia livre padrão de dissociação ( $\Delta_r G^\circ$ ) pode ser expressa como a soma da energia livre de dissociação do ácido benzóico ( $\Delta_r G_{\text{H}}^\circ$ ) e a contribuição dos substituintes ( $\Delta_r G_j^\circ$ ).

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_{\text{H}}^\circ + \sum_j \Delta_r G_j^\circ \quad \text{Como} \quad \Delta_r G^\circ = -2,30RT \log K_a$$
$$\sigma_j = \frac{-\Delta_r G_j^\circ}{2,30RT} \quad \log \frac{K_a}{K_{\text{aH}}} = \sum_j \sigma_j \quad \text{ou} \quad \text{p}K_a = \text{p}K_{\text{aH}} - \sum_j \sigma_j$$

- Os valores de  $K_a$  (ácido benzóico substituído) dependem do efeito eletrônico do substituinte. Valores de  $\sigma > 0$  indicam substituintes sacadores de elétrons e  $\sigma < 0$  doadores.
- Os substituintes podem estar na posição *meta* ( $\sigma_m$ ) ou para ( $\sigma_p$ ). Substituintes em *orto* não são considerados, pois apresentam efeitos adicionais de proximidade.

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Estimando valores de pKa: equação de Hammett (LFERs)

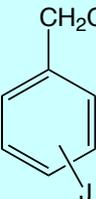
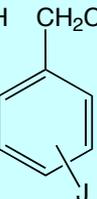
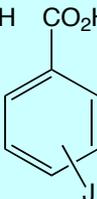
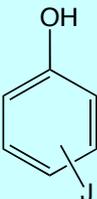
efeito da estrutura sobre a acidez

- Pode-se utilizar esta relação para **determinar a acidez de diversos outros compostos aril-substituídos**. Neste caso, deve-se introduzir o *fator de susceptibilidade*,  $\rho$ , relacionado com o grau de dependência da dissociação com o substituinte.

$$pK_a = pK_{aH} - \rho \sum_j \sigma_j$$

$\rho = 1$  (ácido benzóico)

Grupo	$\sigma_p$	$\sigma_m$
NO <sub>2</sub>	0,78	0,71
CN	0,66	0,56
Ac	0,50	0,38
Cl	0,23	0,37
F	0,06	0,34
H	0,00	0,00
AcNH	-0,01	0,21
Me	-0,17	-0,07
MeO	-0,27	0,12
NH <sub>2</sub>	-0,66	-0,16

				
pK <sub>a</sub> 4,55	4,30	4,19	9,90	4,63
$\rho$ 0,21	0,49	1,00	2,25	2,90

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

## Partição de compostos orgânicos ácidos e básicos

$$C_{iw,tot}^{sat} = \frac{C_{iw}^{sat}}{\alpha_{ia}} \quad \text{ou} \quad C_{iw,tot}^{sat} = \frac{C_{iw}^{sat}}{1 - \alpha_{ia}}$$

**ácido**

**base**

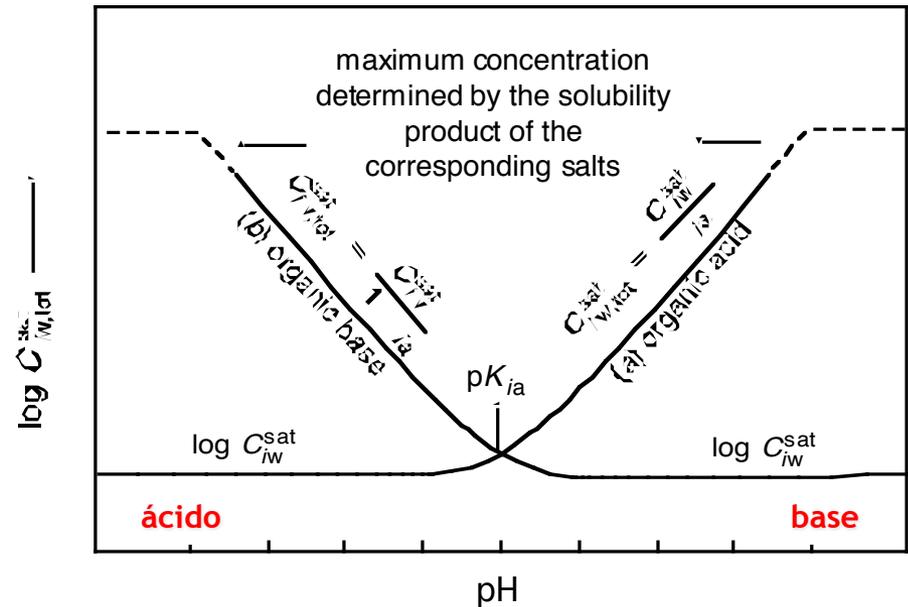
Como somente a espécie molecular do ácido ou base apresenta pressão de vapor, pode-se determinar a proporção destes na fase aérea ( $D_{iaw}$ ) através das expressões:

$$D_{iaw} = \alpha_{ia} K_{iaw} \quad \text{ou} \quad D_{iaw} = (1 - \alpha_{ia}) K_{iaw}$$

**ácido**

**base**

Obs.:  $D_{iaw}$  pode ser usado nas fórmulas como um valor de constante de equilíbrio



# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

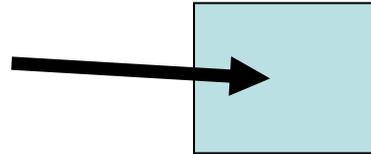
- *Partição de Espécies entre Fase Qualquer - Fase Sólida (sorção)*

## *Bibliografia básica:*

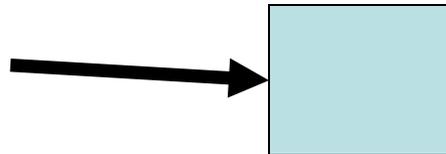
- *Capítulo 9 do livro “Environmental Organic Chemistry”, 2ª. Edição (Schwarzenbach et al.)*

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

- **Absorção:** sorção em uma matriz 3D



- **Adsorção:** sorção em uma superfície 2D



- **Sorvato (ou sorbato):** molécula ad- ou absorvida;
- **Sorvente (ou sorbente):** matriz na qual ocorre a ad- ou absorção

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

$C_{is}$  = concentração de sorvato (mol/kg sólido)

$C_{iw}$  = concentração outra fase

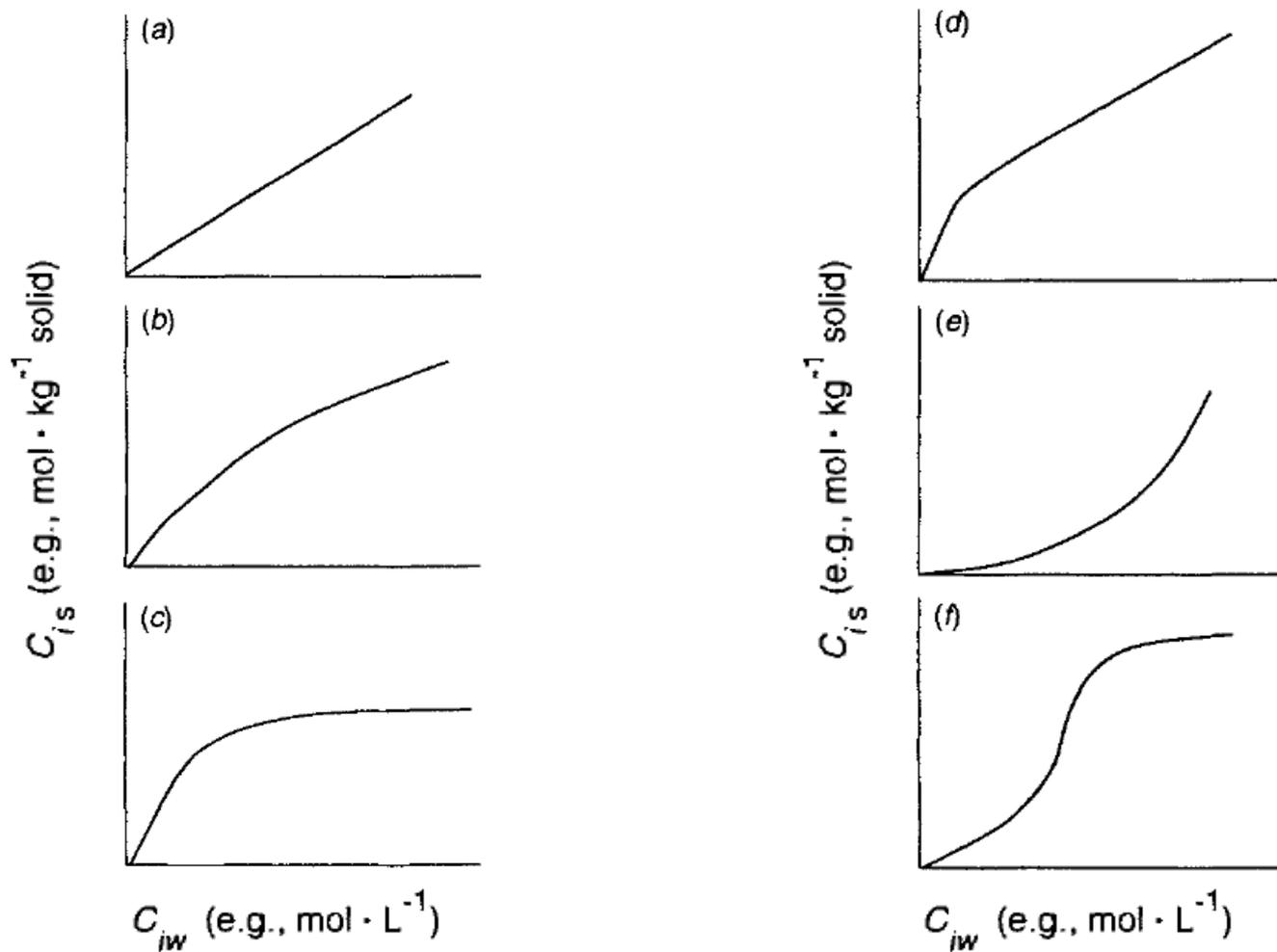
**Normalmente não é válida,  
pois  $K_{id}$  não é constante!**

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

- Equilíbrio de partição sólido – outra fase;
- Isoterma é gráfico de:  
**“concentração” de sorvato na fase sólida vs. concentração da espécie na outra fase** (a temp. constante)!

$$C_{is} \text{ (e.g., mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{), vs. } C_{iw} \text{ (e.g., mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{).}$$

# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente



# Acessando Compostos Orgânicos no Meio Ambiente

$$C_{is} = K_{iF} \cdot C_{iw}^{n_i}$$

Onde:

$C_{is}$  = concentração de adsorvato

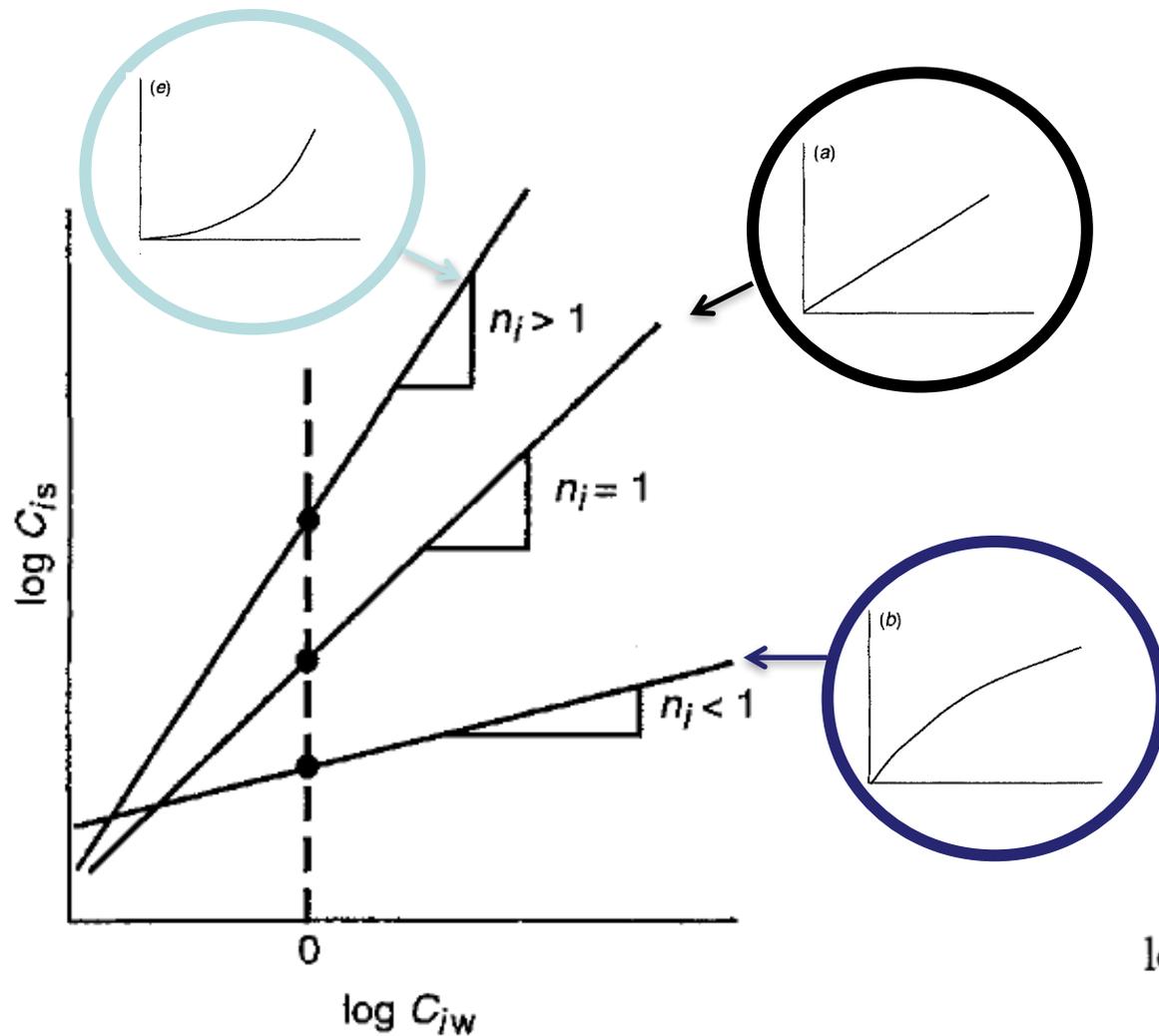
$K_{iF}$  = constante de Freundlich ou fator de capacidade

$n_i$  = Expoente de Freundlich;

Linearização:

$$\log C_{is} = n_i \log C_{iw} + \log K_{iF}$$

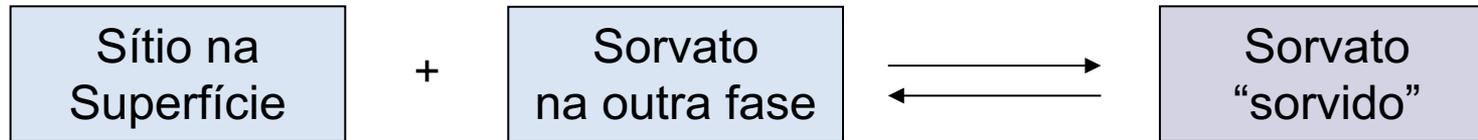
# Isotermas de Freundlich



$$C_{is} = K_{iF} \cdot C_{iw}^{n_i}$$

$$\log C_{is} = n_i \log C_{iw} + \log K_{iF}$$

# Isotermas de Langmuir



$$C_{is} = \frac{\Gamma_{\max} \cdot K_{iL} \cdot C_{iw}}{1 + K_{iL} \cdot C_{iw}}$$

Onde:

$C_{is}$  = concentração de adsorvato

$K_{iL}$  = constante de Langmuir

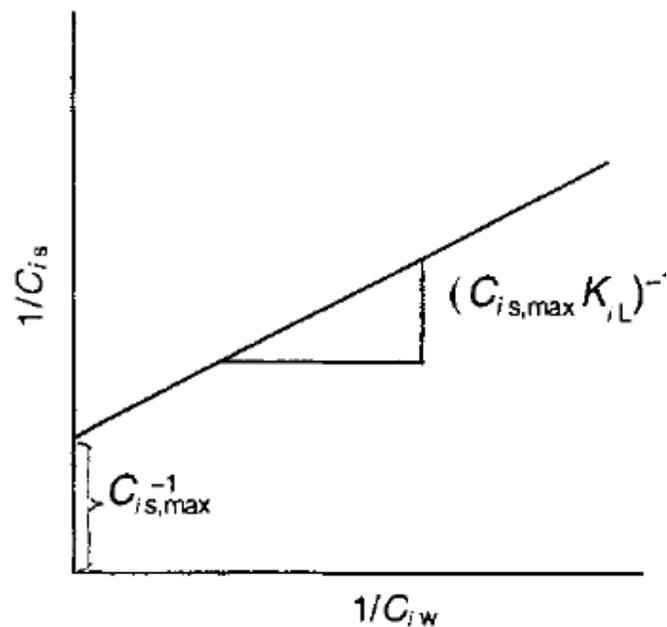
$\Gamma_{\max}$  = n. total de sítios superficiais ou ;

$$\Gamma_{\max} = C_{is, \max}$$

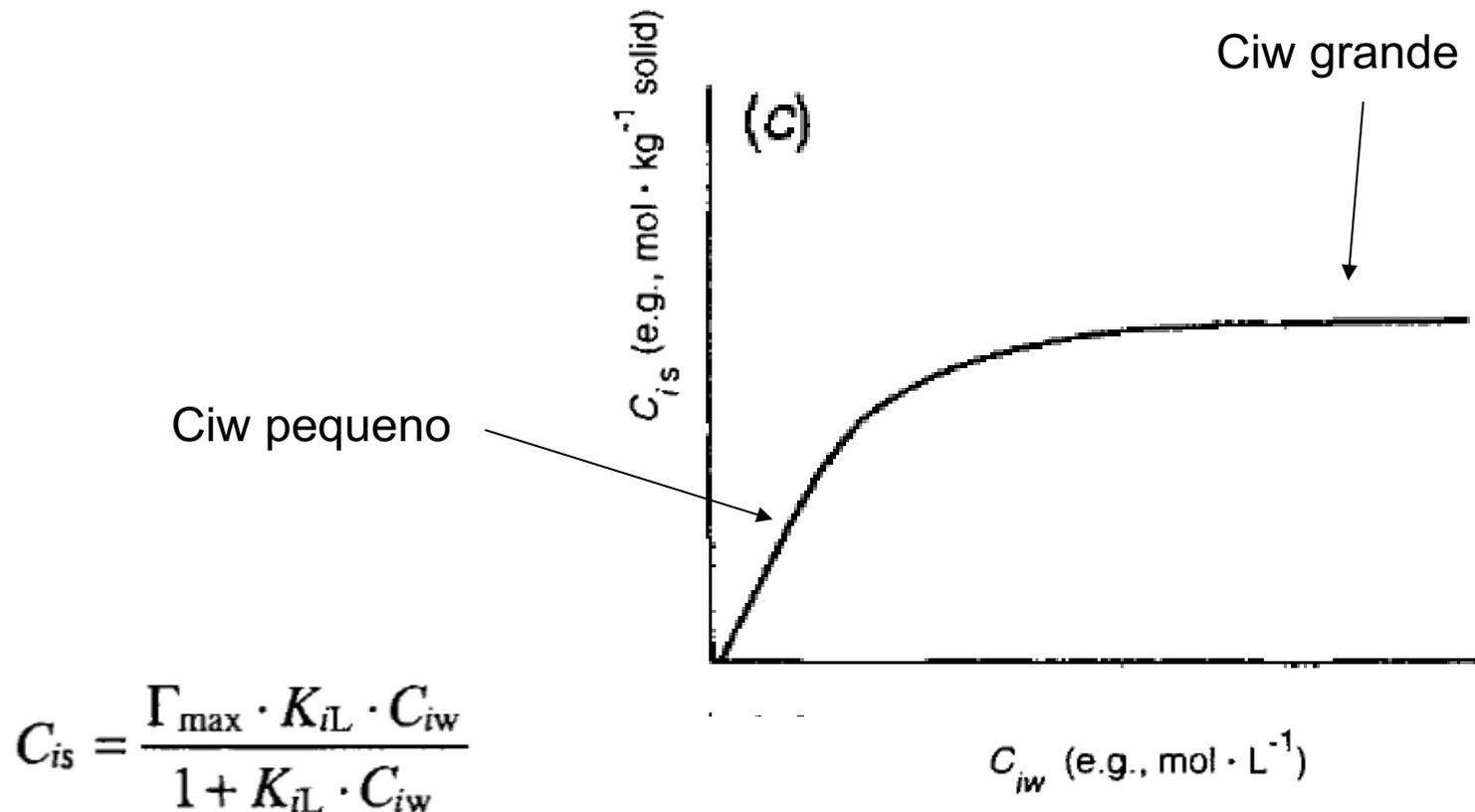
# Isotermas de Langmuir

Linearização:

$$\frac{1}{C_{is}} = \left( \frac{1}{C_{is,max} \cdot K_{iL}} \right) \frac{1}{C_{iw}} + \frac{1}{C_{is,max}}$$



# Isotermas de Langmuir



# Isotermas de Langmuir

- Muitos casos exigem a combinação de isotermas para serem descritos:

$$C_{is} = K_{ip} \cdot C_{iw} + \frac{C_{is,max} \cdot K_{iL} \cdot C_{iw}}{1 + K_{iL} \cdot C_{iw}}$$

Absorção

Adsorção

$$C_{is} = K_{ip}C_{iw} + K_{iF}C_{iw}^{n_i}$$

# Coeficiente de Partição Sólido-Água

$$K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$$

- Normalmente ele depende da concentração da espécie:

$$K_{id} = K_{iF} \cdot C_{iw}^{n_i-1}$$

- Mas é constante para faixas pequenas de concentração

# Fração Dissolvida

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} \cdot V_w}{C_{iw} V_w + C_{is} M_s}$$

$V_w$  = volume de água;

$M_s$  = massa de sólidos

Substituindo  $K_{id} = \frac{C_{is}}{C_{iw}}$

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} V_w}{C_{iw} V_w + K_{id} C_{iw} M_s} = \frac{V_w}{V_w + K_{id} M_s}$$

# Fração Dissolvida

$$f_{iw} = \frac{C_{iw} V_w}{C_{iw} V_w + K_{id} C_{iw} M_s} = \frac{V_w}{V_w + K_{id} M_s}$$

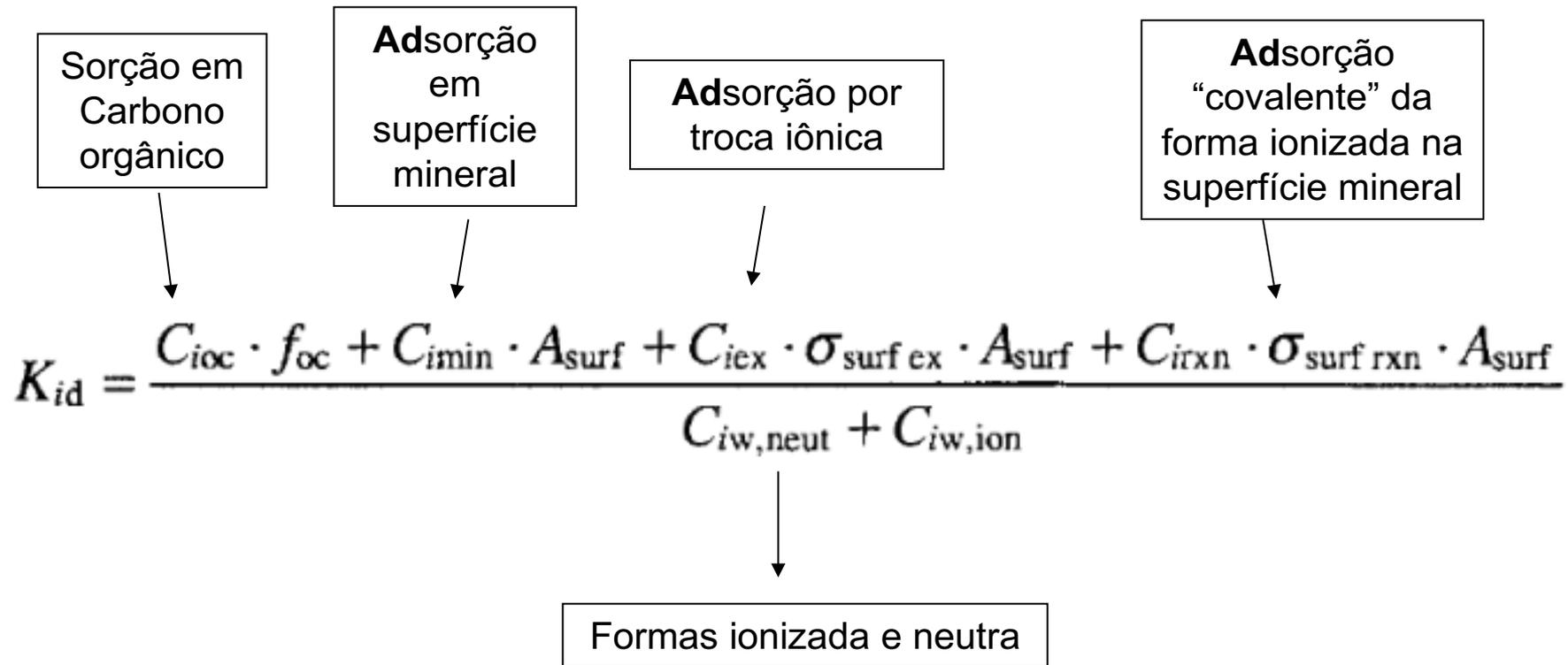
$r_{sw}$  = razão sólido/água:  $M_s/V_w$ :

$$f_{iw} = \frac{1}{1 + (M_s / V_w) K_{id}} = \frac{1}{1 + r_{sw} \cdot K_{id}}$$

$$f_{is} = 1 - f_{iw}$$

Qualquer desses dois grande =  $f_{iw}$  pequeno!

# Natureza Complexa de $K_{id}$

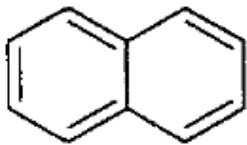


# Exercícios

## The “Soup Bowl” Problem

### Problem

A covered soup bowl contains 1 L of a very diluted, cold soup (25 °C), 1 L of air, and a floating blob of fat of a volume of 1 mL. The system also contains 1 mg of naphthalene. Estimate the amount of naphthalene you would ingest if you were to eat only the fat blob. Assume that equilibrium is established.



$i$ =naphthalene

$$K_{iaw} = 10^{-1.76}$$

$$K_{ifw} \approx K_{iow} = 10^{3.36}$$

$$r_{fw} = 10^{-3}$$

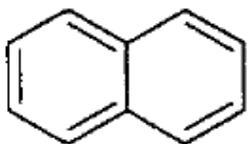
$$r_{fa} = 10^{-3}$$

# Exercícios

## The “Soup Bowl” Problem

### Problem

A covered soup bowl contains 1 L of a very diluted, cold soup (25 °C), 1 L of air, and a floating blob of fat of a volume of 1 mL. The system also contains 1 mg of naphthalene. Estimate the amount of naphthalene you would ingest if you were to eat only the fat blob. Assume that equilibrium is established.



$i$ =naphthalene

$$K_{iaw} = 10^{-1.76}$$

$$K_{ifw} \approx K_{iow} = 10^{3.36}$$

$$r_{fw} = 10^{-3}$$

$$r_{fa} = 10^{-3}$$

In the Appendix C you find the air–water partition constant ( $K_{iaw}$ ) of naphthalene and its octanol–water partition coefficient ( $K_{iow}$ ) that you use as surrogate for the fat–water partition coefficient,  $K_{ifw}$ ). Note that these entities are given as ratios of molar concentrations. Use the fat (octanol) as phase 1 and calculate the fat–air (octanol–air) partition constant,  $K_{ifa}$ :

$$K_{ifa} = \frac{K_{ifw}}{K_{iaw}} = \frac{10^{3.36}}{10^{-1.76}} = 10^{5.12}$$

Insertion of  $K_{ifw}$ ,  $K_{ifa}$ ,  $r_{fw}$ ,  $r_{fa}$  into Eq. 3-65 yields the fraction in the fat blob:

$$f_{if} = \frac{1}{1 + \frac{1}{10^{3.36}} \cdot \frac{1}{10^{-3}} + \frac{1}{10^{5.12}} \cdot \frac{1}{10^{-3}}} \cong 0.7$$

Hence, you would take up 0.7 mg of the 1 mg total naphthalene if only eating the fat blob, or you would take up only 0.3 mg when leaving the fat blob, and just eating the soup (the part in the air can more or less be neglected).

# Exercícios

## Evaluating the Direction of Air–Water Gas Exchange at Different Temperatures

### Problem

What is the direction (into water? or out of water?) of the air–water exchange of benzene for a well-mixed shallow pond located in the center of a big city in each of the following seasons: (a) a typical summer situation ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), and (b) a typical winter situation ( $T = 5^\circ\text{C}$ )? In both cases, the concentrations detected in air and water are  $C_{ia} = 0.05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  and  $C_{iw} = 0.4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Assume that the temperature of the water and of the air is the same.

# Exercícios

## Answer (a)

The air–water partition constant,  $K_{iaw}$ , of benzene is 0.22 at 25°C (Appendix C), The quotient of the concentrations of benzene in the air and in water is:

$$\frac{C_{ia}}{C_{iw}} = \frac{0.05}{0.4} = 0.125$$

Hence, at 25°C,  $C_{ia}/C_{iw} < K_{iaw}$ , and therefore, there is a net flux from the water to the air (the system wants to move toward equilibrium).

## Answer (b)

The  $\Delta_{aw}H_i$  the value of benzene is 30 kJ·mol (Table 6.3). With  $\Delta_{aw}H_i + RT_{av}$  ( $T_{av} = 288$  K) = 30 + 2.4 = 32.4 kJ·mol<sup>-1</sup>, you get a  $K_{iaw}$  value at 5°C of (Table 3.5):

$$K_{iaw}(5^\circ\text{C}) = 0.4 K_{iaw}(25^\circ\text{C}) = 0.05$$

Thus, at 5°C the ratio  $C_{ia}/C_{iw} > K_{iaw}$ ; therefore, this time there is a net flux from the air to the water.

This example shows that the direction of gas exchange may be strongly influenced by temperature.

# Exercícios

## Assessing the Effect of Solution Composition on Air–Aqueous/Phase Partitioning

### Problem

Recall Problem 3.1. You are the boss of an analytical laboratory and, this time, you check the numbers from the analysis of chlorobenzene in water samples of very different origins, namely (a) moderately contaminated groundwater, (b) seawater ( $[\text{salt}]_{\text{tot}} \approx 0.5 \text{ M}$ ), (c) water from a brine ( $[\text{salt}]_{\text{tot}} \approx 5.0 \text{ M}$ ), and (d) leachate of a hazardous-waste site containing 40% (v : v) methanol. For all samples, your laboratory reports the same chlorobenzene concentration of  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Again the sample flasks were unfortunately not completely filled. This time, the 1 L flasks were filled with 400 mL liquid, and stored at  $25^\circ\text{C}$  before analysis. What were the original concentrations (in  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) of chlorobenzene in the four samples?

# Exercícios

## Answer

For calculating the original concentration of a compound  $i$  in a two-phase system that contains an air volume  $V_a$  and a liquid volume  $V_\ell$ , divide the total mass of  $i$  present by the volume of the liquid phase:

$$C_{i\ell}^{\text{orig}} = \frac{C_{i\ell} \cdot V_\ell + C_{ia} \cdot V_a}{V_\ell} \quad (1)$$

Substitute  $C_{ia}$  by  $K_{ial} \cdot C_i$  into Eq. (1) and rearrange the equation to get

$$C_{i\ell}^{\text{orig}} = C_i \left( 1 + K_{ial} \frac{V_a}{V_\ell} \right) \quad (2)$$

*Case (a) ( $\ell = \text{water}$ )*

Insert  $C_{i\ell} = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $K_{iaw} = 0.16$ , and  $V_a / V_\ell = 1.5$  into Eq. (2) to get an original concentration of  $12.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

*Case (b) ( $\ell = \text{seawater}$ ) and (c) ( $\ell = \text{brine}$ )*

In this case use Eq. 6-19 to calculate  $K_{ial}$ :

$$K_{ial} = K_{iaw} \cdot 10^{+K_i^s [\text{salt}]_{\text{tot}}}$$

Insertion of  $K_{iaw}$ ,  $K_i^s$  and  $[\text{salt}]_{\text{tot}}$  into Eq. 6-19 yields for case (b):

$$K_{ial} = (0.16) (1.30) = 0.21 \text{ and, therefore, } C_{i\ell}^{\text{orig}} = 13.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

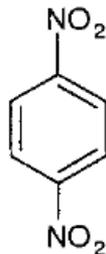
for case (c):

$$K_{ial} = (0.16) (14.1) = 2.26 \text{ and, therefore, } C_{i\ell}^{\text{orig}} = 43.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

# Exercícios

## Problem

Using this data, estimate the  $K_{id}$ -values for 1,4-DNB in a  $K^+$ -illite-water suspension (pH 7.0 at 20°C) for equilibrium concentrations of 1,4-DNB in the aqueous phase of 0.20  $\mu\text{M}$  and of 15  $\mu\text{M}$ , respectively.



1,4-dinitrobenzene (1,4-DNB)

$C_{iw}$ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_{is}$ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
0.06	97
0.17	241
0.24	363
0.34	483
0.51	633
0.85	915
1.8	1640
2.8	2160
3.6	2850
7.6	4240
19.5	6100
26.5	7060

# Exercícios

## Answer

Plot  $C_{is}$  versus  $C_{iw}$  to see the shape of the sorption isotherm (Fig. 1):

For  $K_{id}$  at  $C_{iw} = 0.20 \mu\text{M}$ , assume a linear isotherm for the concentration range  $0-0.5 \mu\text{M}$ . Perform a least squares fit of  $C_{is}$  versus  $C_{iw}$  using only the first four data points and the origin (see insert in Fig. 1). The resulting regression equation is:

$$C_{is} = 1425 C_{iw} \quad (R^2 = 1.0)$$

Hence, you get a  $K_{id}$  value (slope) of  $1425 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$  that is valid for the whole concentration range considered (i.e.,  $C_{iw} \leq 5 \mu\text{M}$ ).

