QFL4520 – Química Ambiental II

Parte I – Conceitos sobre o Meio Ambiente

Prof. Dr. Reinaldo C. Bazito

bazito@iq.usp.br

Última Atualização: 18/02/2016

Parte I - Conceitos sobre o Meio Ambiente

- *A Terra;*
- *Meio Ambiente / Compartimentos Ambientais;*
- *Ciclos Biogeoquímicos;*
- *Compostos de importância ambiental;*
- *Influência Humana sobre o Meio Ambiente (poluição, Química Verde)*

Parte I - Conceitos sobre o Meio Ambiente

Aula 3:

- *Compostos de importância ambiental;*

Introdução à Química Ambiental

- *Influência Humana sobre o Meio Ambiente*
- *Espécies químicas de interesse ambiental;*
- *Classes de compostos de interesse;*
- *Distribuição dessas espécies no Meio Ambiente*

Influência Humana sobre o Meio Ambiente

Percepção da Influência Humana

Industrialização

Efeitos sobre habitat e saúde

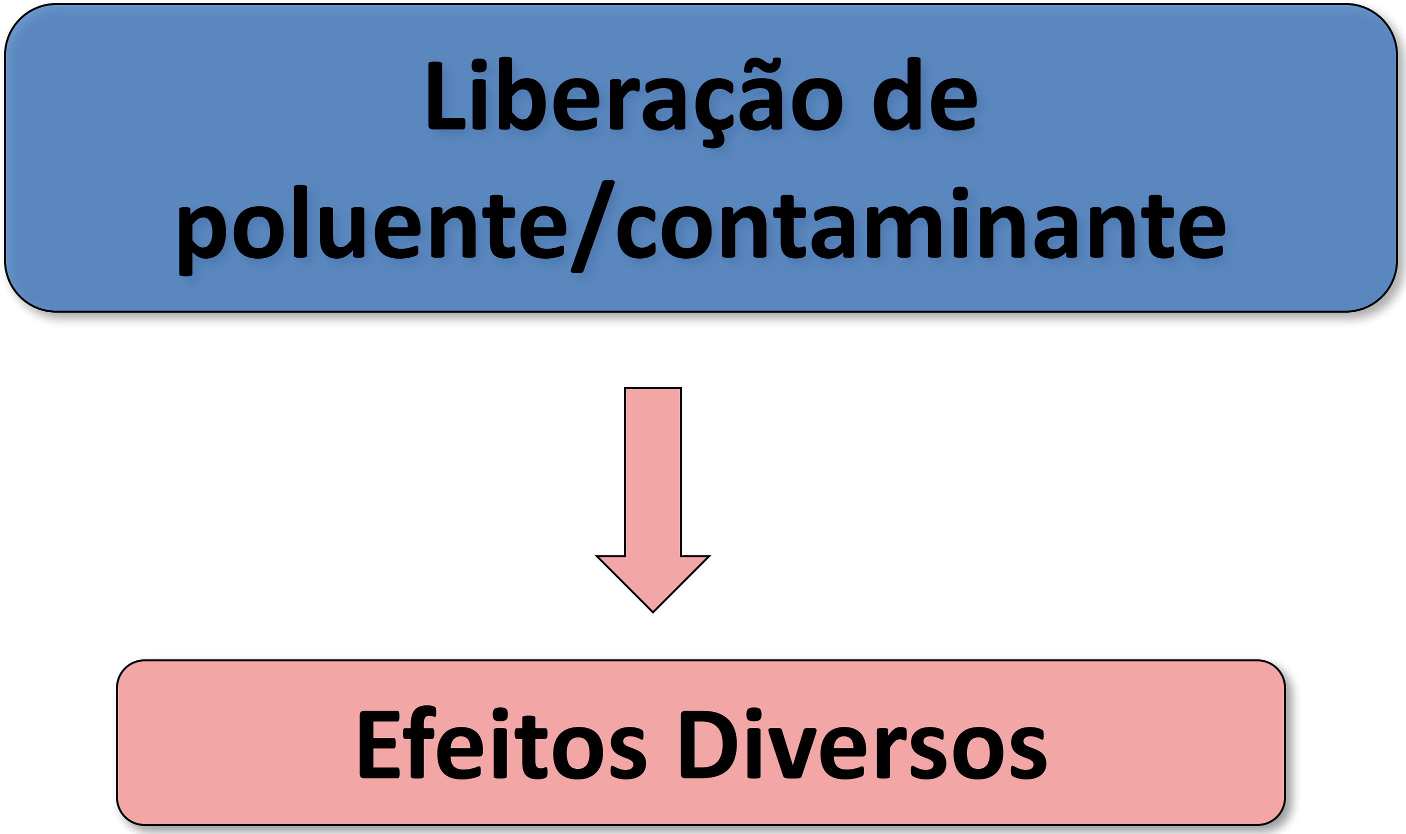
Preocupação Ambiental

http://www.nickelinthemachine.com/wordpress/wp-content/uploads/smog-e.jpg

- *1952: Grande Smog de Londres*
- *1956: Clean Air Act (UK)*

Contaminação

Origem



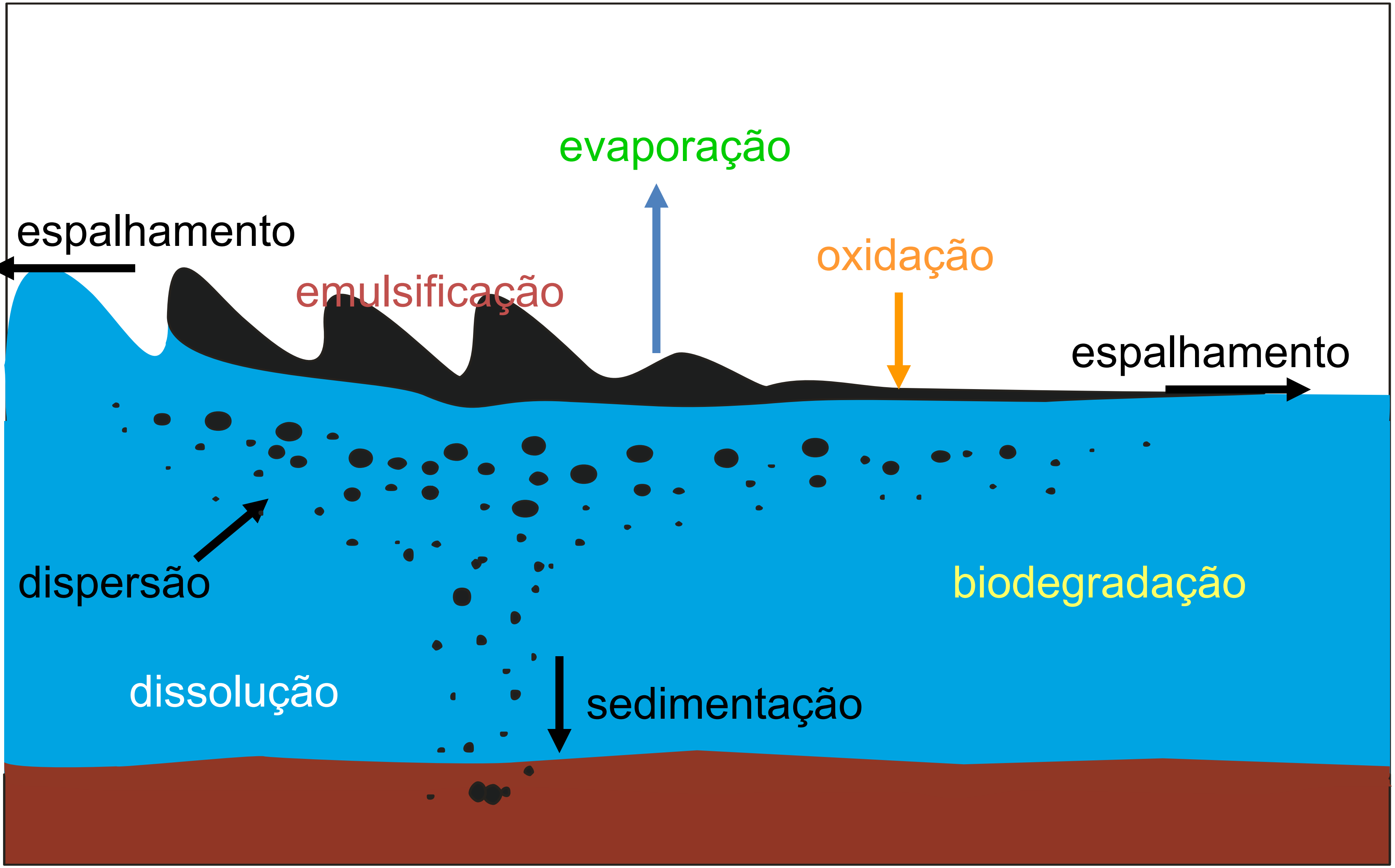
Liberação de poluente/contaminante

↓

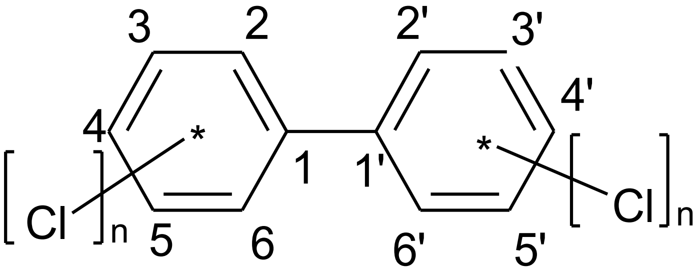
Efeitos Diversos

http://i.dailymail.co.uk/i/pix/2011/04/14/article-0-005C279C00000258-805_634x440.jpg

Derrame de Petróleo

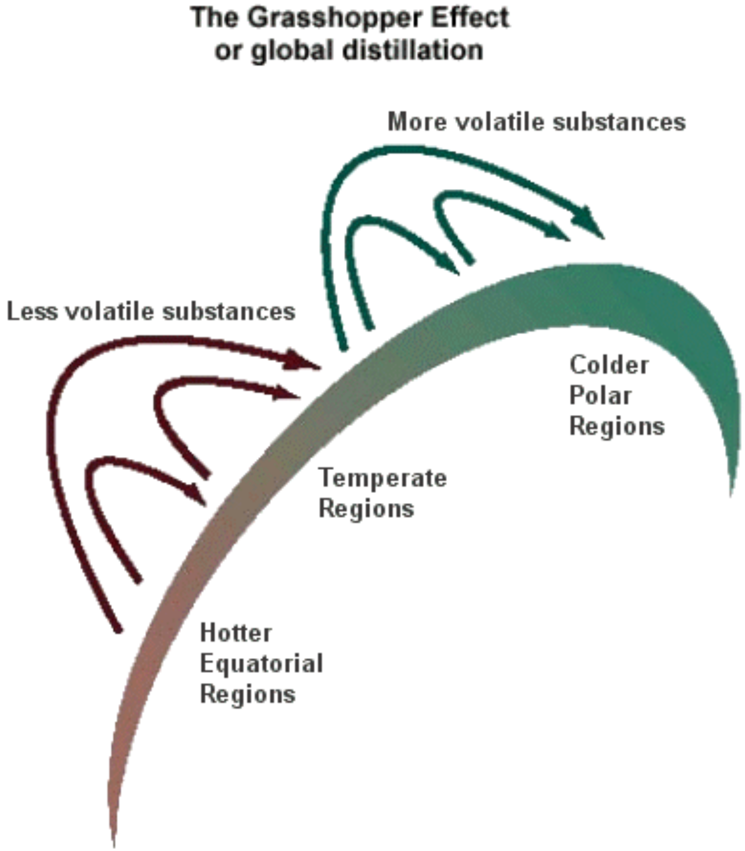

evaporação
espalhamento
emulsificação
oxidação
espalhamento
dispersão
biodegradação
dissolução
sedimentação

Bifenilas Policloradas (PCBs)

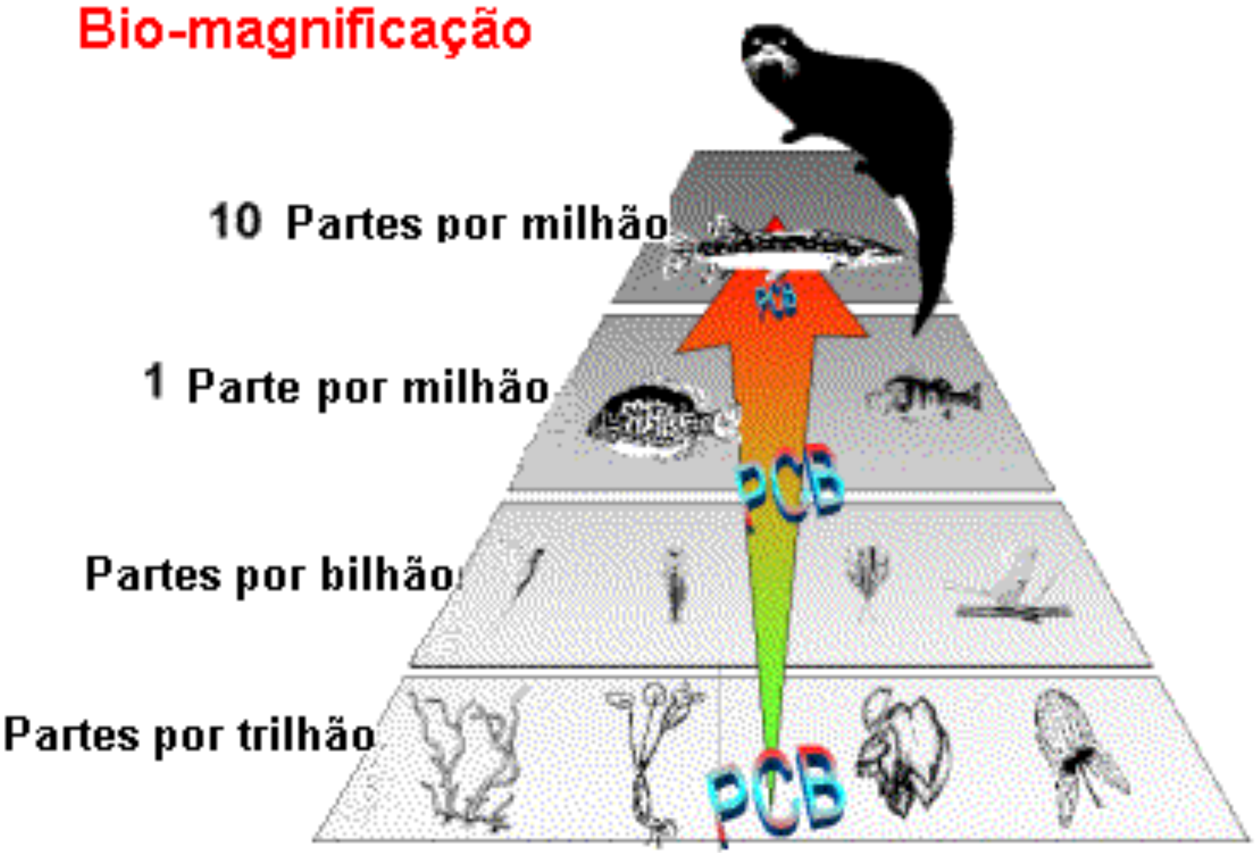

3
2
2'
3'
4
4'
1
1'
Cl
n
5
6
6'
5'
Cl
n
*
*

Bifenila policlorada

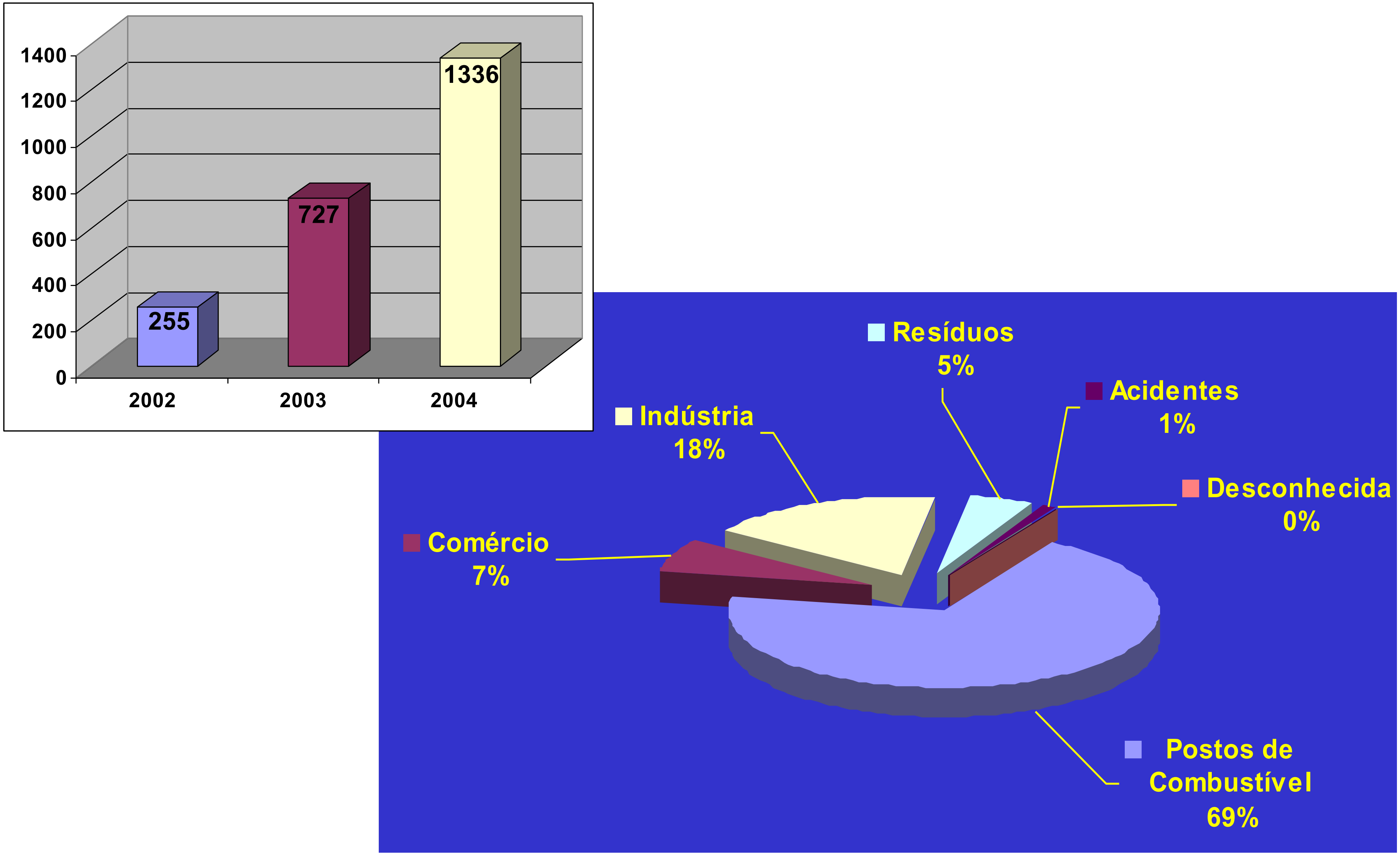
- Persistentes
- Distribuição Global
- Bioacumulação


The Grasshopper Effect
or global distillation
More volatile substances
Less volatile substances
Colder
Polar
Regions
Temperate
Regions
Hotter
Equatorial
Regions

Bifenilas Policloradas (PCBs)


Bio-magnificação
10 Partes por milhão
1 Parte por milhão
Partes por bilhão
Partes por trilhão
PCB
PCB
PCB

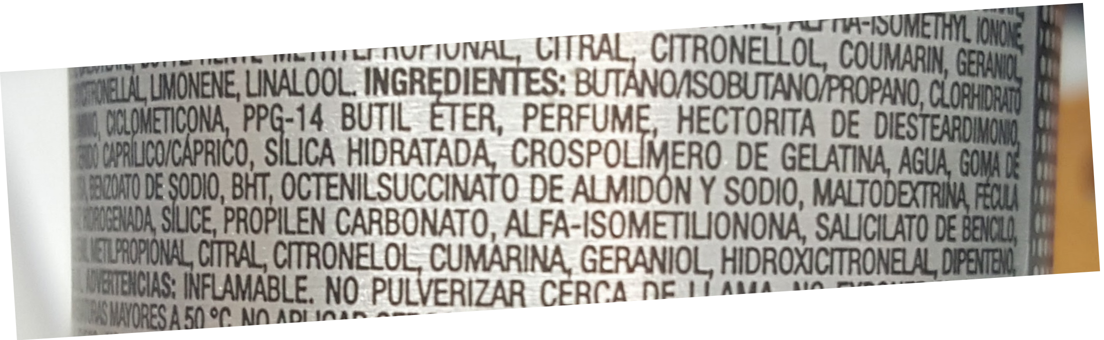
Áreas Contaminadas em SP

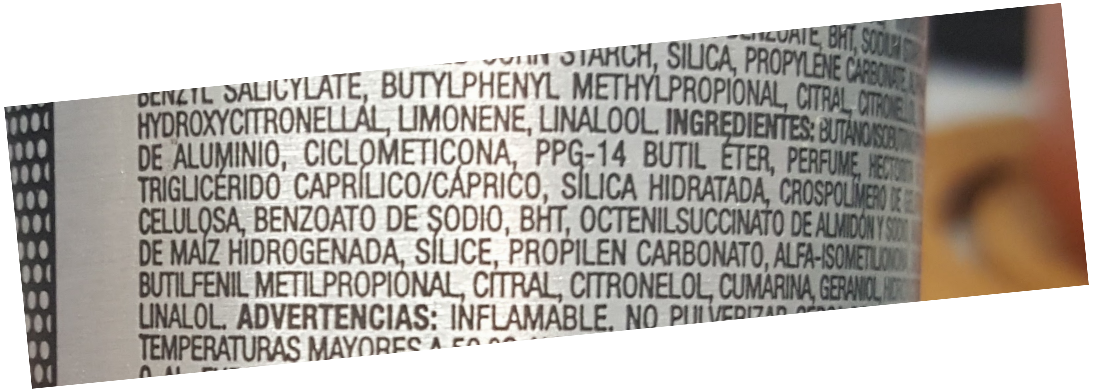


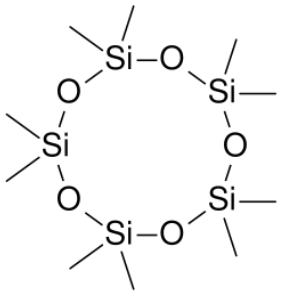
Espécies químicas
de
interesse ambiental

Espécies químicas no desodorante

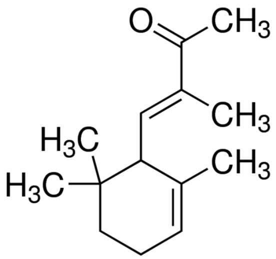
MOTIONSENSE™
SYSTEM
48H
PROTECCIÓN/PROTEÇÃO SECA
Rexona®
men active


ALPHA-ISOMETHYL IONONE,
PROPIONAL, CITRAL, CITRONELLOL, COUMARIN, GERANIOL,
CITRONELLAL, LIMONENE, LINALOOL. **INGREDIENTES:** BUTANO/ISOBUTANO/PROPANO, CLORHIDRATO
CICLOMETICONA, PPG-14 BUTIL ÉTER, PERFUME, HECTORITA DE DIESTEARDIMONIO,
CAPRÍLICO/CÁPRICO, SÍLICA HIDRATADA, CROSPOLÍMERO DE GELATINA, AGUA, GOMA DE
BENZOATO DE SODIO, BHT, OCTENILSUCCINATO DE ALMIDÓN Y SODIO, MALTODEXTRINA, FÉCULA
HIDROGENADA, SÍLICE, PROPILEN CARBONATO, ALFA-ISOMETILIONONA, SALICILATO DE BENCILO,
METILPROPIONAL, CITRAL, CITRONELOL, CUMARINA, GERANIOL, HIDROXICITRONELAL, DIPENTENO,
ADVERTENCIAS: INFLAMABLE. NO PULVERIZAR CERCA DE
MAYORES A 50 °C. NO APLICAR

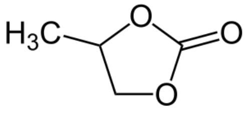

BENZOATE, BHT,
STARCH, SILICA, PROPYLENE CARBONATE,
BENZYL SALICYLATE, BUTYLPHENYL METHYLPROPIONAL, CITRAL,
HYDROXYCITRONELLAL, LIMONENE, LINALOOL. **INGREDIENTES:**
DE ALUMINIO, CICLOMETICONA, PPG-14 BUTIL ÉTER, PERFUME,
TRIGLICÉRIDO CAPRÍLICO/CÁPRICO, SÍLICA HIDRATADA, CROSPOLÍMERO DE
CELULOSA, BENZOATO DE SODIO, BHT, OCTENILSUCCINATO DE ALMIDÓN Y
DE MAÍZ HIDROGENADA, SÍLICE, PROPILEN CARBONATO, ALFA-ISOMETILIONONA
BUTILFENIL METILPROPIONAL, CITRAL, CITRONELOL, CUMARINA, GERANIOL,
LINALOL. **ADVERTENCIAS:** INFLAMABLE. NO
TEMPERATURAS


Si
O
Si
O
Si
O
Si
O
Si
O
Si
O

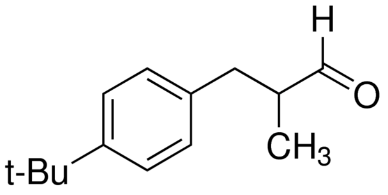
ciclometicona


O
CH3
CH3
H3C
H3C
CH3

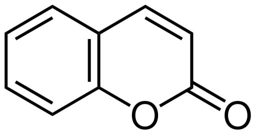
α-isometil ionona



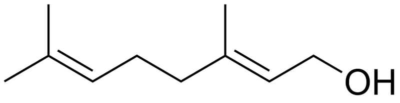
propileno carbonato



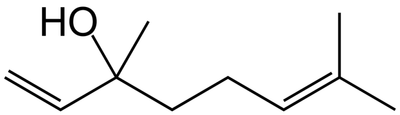
"butilfenil propional"
2-(4-tert-butilbenzil)propionaldeído



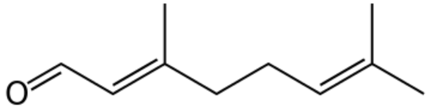
cumarina



geraniol



linalol



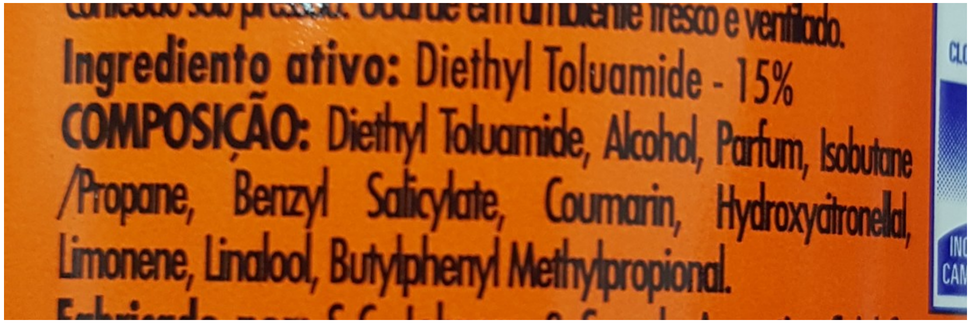
citral

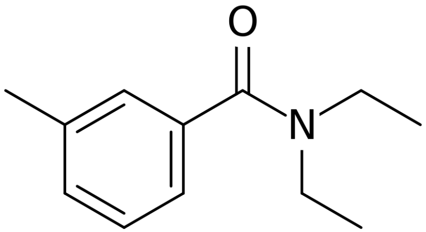
$AlCl_3$

cloreto de alumínio

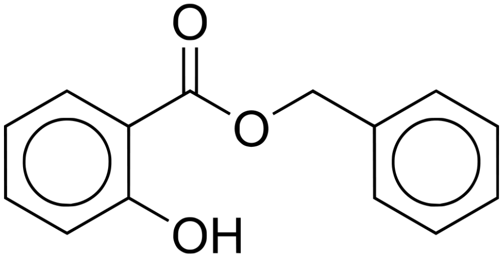
Espécies químicas no repelente

Testado Dermatologicamente
Johnson
A Family Company
OFF!
Aerossol Repelente de Insetos
FAMILY
Não Oleoso com Longa Duração
Antes de usar, leia as instruções do rótulo
165ml/127g

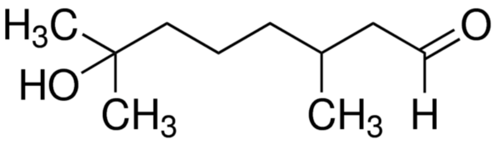

fresco e ventilado.
Ingrediento ativo: Diethyl Toluamide - 15%
COMPOSIÇÃO: Diethyl Toluamide, Alcohol, Parfum, Isobutane /Propane, Benzyl Salicylate, Coumarin, Hydroxycitronellal, Limonene, Linalool, Butylphenyl Methylpropional.



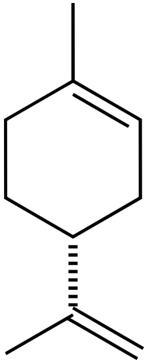
DEET (dietil toluamida)



salicilato de benzila


H3C
HO
CH3
CH3
H
O

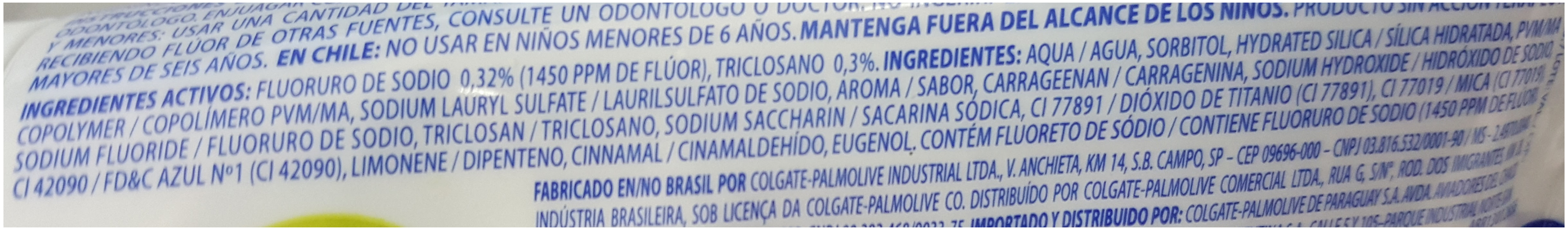
hidroxicitronelal



limoneno

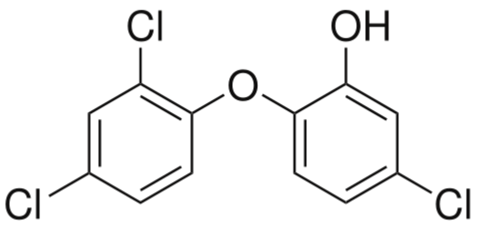
Reinaldo C. Bazito

PARA UMA BOCA MAIS SAUDÁVEL 12 benefícios incluindo Anticárie • Proteção da Gengiva • Hálito Fresco • Controle do Tártaro
PARA UNA BOCA MÁS SALUDABLE 12 beneficios incluyendo Anticaries • Protege Encías • Aliento Fresco • Control del Sarro
Colgate®
Creme Dental
Crema Dental
Anticárie com Flúor
Anticaries con Flúor
Total 12
Gel
Whitening
CONT. NETO 90 g (70 mL)
CPE
INDÚSTRIA BRASILEIRA / INDUSTRIA BRASILERA
INSTRUÇÕES DE USO: ESCOVE OS DENTES ADEQUADAMENTE APÓS CADA REFEIÇÃO, TRÊS VEZES AO DIA OU SEGUNDO A RECOMENDAÇÃO DE SEU DENTISTA.
PRECAUÇÕES: USO RECOMENDADO PARA CRIANÇAS MAIORES DE 6 ANOS. CRIANÇAS ATÉ 6 ANOS: USE
WWW.COLGATETOTAL.COM • WWW.COLGATETOTAL.COM.BR

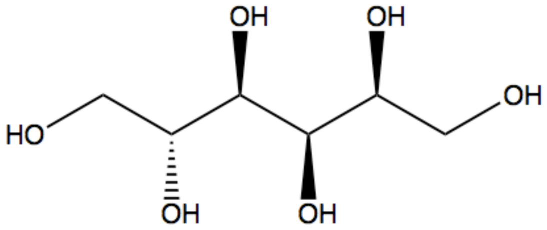


Y MENORES: USAR UNA CANTIDAD DEL
RECIBIENDO FLÚOR DE OTRAS FUENTES, CONSULTE UN ODONTÓLOGO O DOCTOR.
MAYORES DE SEIS AÑOS. **EN CHILE:** NO USAR EN NIÑOS MENORES DE 6 AÑOS. **MANTENGA FUERA DEL ALCANCE DE LOS NIÑOS.**
INGREDIENTES ACTIVOS: FLUORURO DE SODIO 0,32% (1450 PPM DE FLÚOR), TRICLOSANO 0,3%. **INGREDIENTES:** AQUA / AGUA, SORBITOL, HYDRATED SILICA / SÍLICA HIDRATADA, PVM/MA
COPOLYMER / COPOLÍMERO PVM/MA, SODIUM LAURYL SULFATE / LAURILSULFATO DE SODIO, AROMA / SABOR, CARRAGEENAN / CARRAGENINA, SODIUM HYDROXIDE / HIDRÓXIDO DE SODIO,
SODIUM FLUORIDE / FLUORURO DE SODIO, TRICLOSAN / TRICLOSANO, SODIUM SACCHARIN / SACARINA SÓDICA, CI 77891 / DIÓXIDO DE TITANIO (CI 77891), CI 77019 / MICA (CI 77019),
CI 42090 / FD&C AZUL Nº1 (CI 42090), LIMONENE / DIPENTENO, CINNAMAL / CINAMALDEHÍDO, EUGENOL. CONTÉM FLUORETO DE SÓDIO / CONTIENE FLUORURO DE SODIO (1450 PPM DE FLÚOR)
FABRICADO EN/NO BRASIL POR COLGATE-PALMOLIVE INDUSTRIAL LTDA., V. ANCHIETA, KM 14, S.B. CAMPO, SP – CEP 09696-000 – CNPJ 03.816.532/0001-90 / MS -
INDÚSTRIA BRASILEIRA, SOB LICENÇA DA COLGATE-PALMOLIVE CO. DISTRIBUÍDO POR COLGATE-PALMOLIVE COMERCIAL LTDA., RUA G, S/Nº, ROD. DOS IMIGRANTES,
IMPORTADO Y DISTRIBUIDO POR: COLGATE-PALMOLIVE DE PARAGUAY S.A. AVDA. AVIADORES DEL CHACO

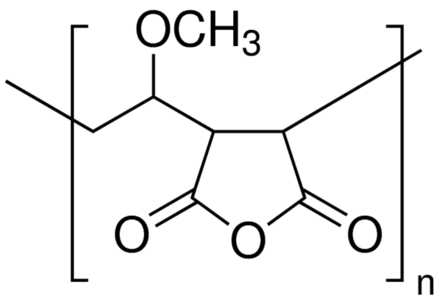
Espécies químicas no creme dental



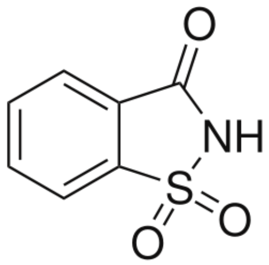
tricllosano


OH
OH
HO
OH
OH
OH

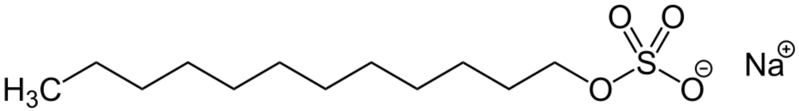
sorbitol



Copolímero PVM/MA
Copolímero poli(vinilmetiléter)-alt-(anidrido maleico)



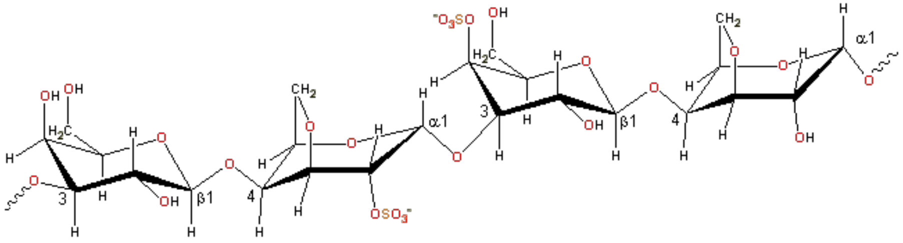
sacarina


H3C
O
O
S
O
O
Na

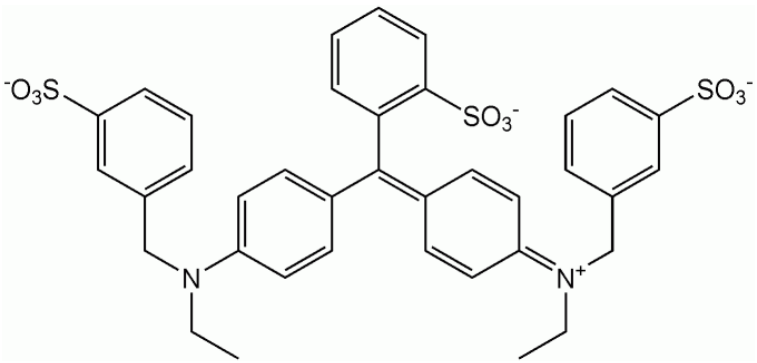
laurilsulfato de sódio (SDS)

TiO_2

dióxido de titânio


⁻O3SO
OH
H2C
α1
β1
3
4
CH2
OSO3⁻

carrageenan

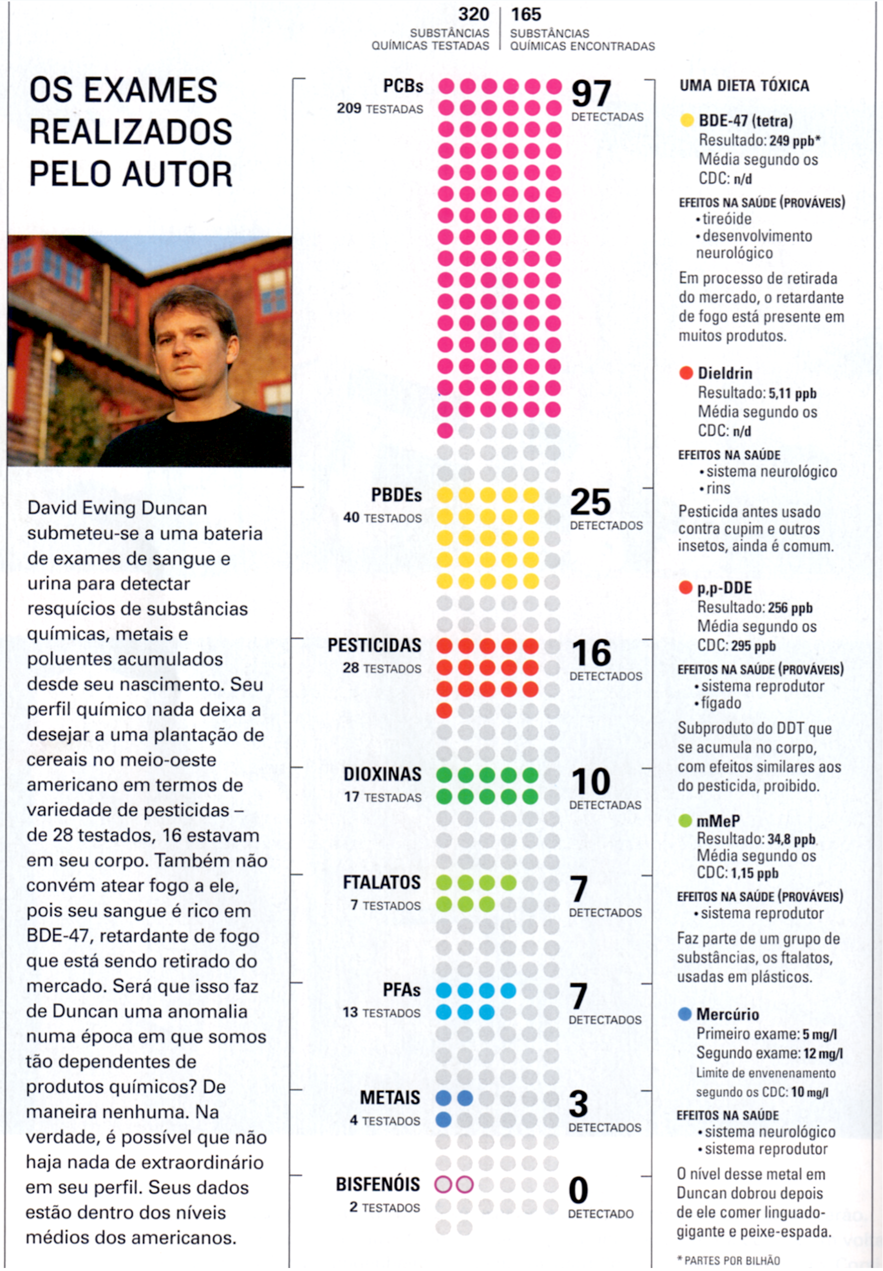

⁻O3S
SO3⁻
SO3⁻
N
N+

FD&C Azul no. 1 (Brilliant Blue FCF)

A poluição interior, por David Ewing Duncan

*"Na verdade, sou um escritor empenhado em uma jornada de autodescoberta química. No outono passado, fui submetido a exames para detectar **320 substâncias químicas** que poderia ter ingerido juntamente com alimentos e bebidas, com o ar que respiro e através de produtos que entram em contato com a minha pele. Eles incluem substâncias químicas a que posso ter sido exposto décadas atrás, como o **DDT** e as bifenilas policloradas (**PCBs**, polychlorinated biphenyls); poluentes, como **chumbo**, **mercúrio** e **dioxinas**; **pesticidas** mais recentes; **ingredientes de plástico**; e os compostos quase milagrosos que nos espreitam a vida moderna, como xampus cheirosos, panelas antiaderentes e tecidos resistentes à água e ao fogo."*

National Geographic
Edição 79/ Outubro de 2006
http://viajeaqui.abril.com.br/materias/a-poluicao-interior



OS EXAMES REALIZADOS PELO AUTOR

David Ewing Duncan submeteu-se a uma bateria de exames de sangue e urina para detectar resquícios de substâncias químicas, metais e poluentes acumulados desde seu nascimento. Seu perfil químico nada deixa a desejar a uma plantação de cereais no meio-oeste americano em termos de variedade de pesticidas – de 28 testados, 16 estavam em seu corpo. Também não convém atear fogo a ele, pois seu sangue é rico em BDE-47, retardante de fogo que está sendo retirado do mercado. Será que isso faz de Duncan uma anomalia numa época em que somos tão dependentes de produtos químicos? De maneira nenhuma. Na verdade, é possível que não haja nada de extraordinário em seu perfil. Seus dados estão dentro dos níveis médios dos americanos.

320 SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS TESTADAS	165 SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS ENCONTRADAS
PCBs 209 TESTADAS	**97** DETECTADAS
PBDEs 40 TESTADOS	**25** DETECTADOS
PESTICIDAS 28 TESTADOS	**16** DETECTADOS
DIOXINAS 17 TESTADAS	**10** DETECTADAS
FTALATOS 7 TESTADOS	**7** DETECTADOS
PFAs 13 TESTADOS	**7** DETECTADOS
METAIS 4 TESTADOS	**3** DETECTADOS
BISFENÓIS 2 TESTADOS	**0** DETECTADO

UMA DIETA TÓXICA

● **BDE-47 (tetra)**
Resultado: **249 ppb***
Média segundo os CDC: **n/d**

EFEITOS NA SAÚDE (PROVÁVEIS)
- tireóide
- desenvolvimento neurológico

Em processo de retirada do mercado, o retardante de fogo está presente em muitos produtos.

● **Dieldrin**
Resultado: **5,11 ppb**
Média segundo os CDC: **n/d**

EFEITOS NA SAÚDE
- sistema neurológico
- rins

Pesticida antes usado contra cupim e outros insetos, ainda é comum.

● **p,p-DDE**
Resultado: **256 ppb**
Média segundo os CDC: **295 ppb**

EFEITOS NA SAÚDE (PROVÁVEIS)
- sistema reprodutor
- fígado

Subproduto do DDT que se acumula no corpo, com efeitos similares aos do pesticida, proibido.

● **mMeP**
Resultado: **34,8 ppb**
Média segundo os CDC: **1,15 ppb**

EFEITOS NA SAÚDE (PROVÁVEIS)
- sistema reprodutor

Faz parte de um grupo de substâncias, os ftalatos, usadas em plásticos.

● **Mercúrio**
Primeiro exame: **5 mg/l**
Segundo exame: **12 mg/l**
Limite de envenenamento segundo os CDC: **10 mg/l**

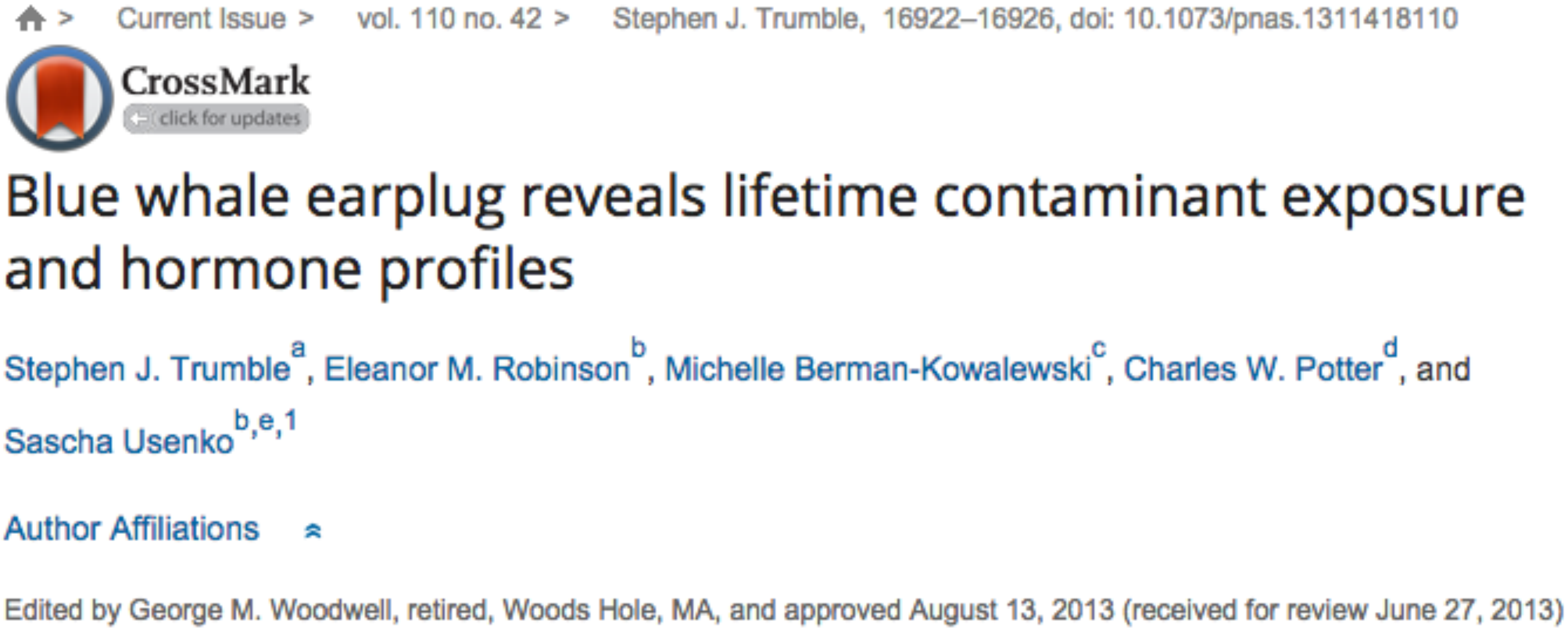
EFEITOS NA SAÚDE
- sistema neurológico
- sistema reprodutor

O nível desse metal em Duncan dobrou depois de ele comer linguado-gigante e peixe-espada.

* PARTES POR BILHÃO

A poluição interior,
David Ewing Duncan
National Geographic
Edição 79/ Outubro de 2006, p. 106

Compostos do Ciclo do Carbono no meio ambiente



Current Issue > vol. 110 no. 42 > Stephen J. Trumble, 16922–16926, doi: 10.1073/pnas.1311418110

Blue whale earplug reveals lifetime contaminant exposure and hormone profiles

Stephen J. Trumble[a], Eleanor M. Robinson[b], Michelle Berman-Kowalewski[c], Charles W. Potter[d], and Sascha Usenko[b,e,1]

Author Affiliations

Edited by George M. Woodwell, retired, Woods Hole, MA, and approved August 13, 2013 (received for review June 27, 2013)

Blue whale earplug reveals lifetime contaminant exposure and hormone profiles
Stephen J. Trumble, Eleanor M. Robinson, Michelle Berman-Kowalewski, Charles W. Potter, and Sascha Usenko
PNAS 2013: 110 (42), p.16922-16926; doi:10.1073/pnas.1311418110

http://www.pnas.org/content/110/42/16922.full

http://phenomena.nationalgeographic.com/2013/09/16/biography-of-a-blue-whale-told-through-ear-wax/

Compostos do Ciclo do Carbono no meio ambiente

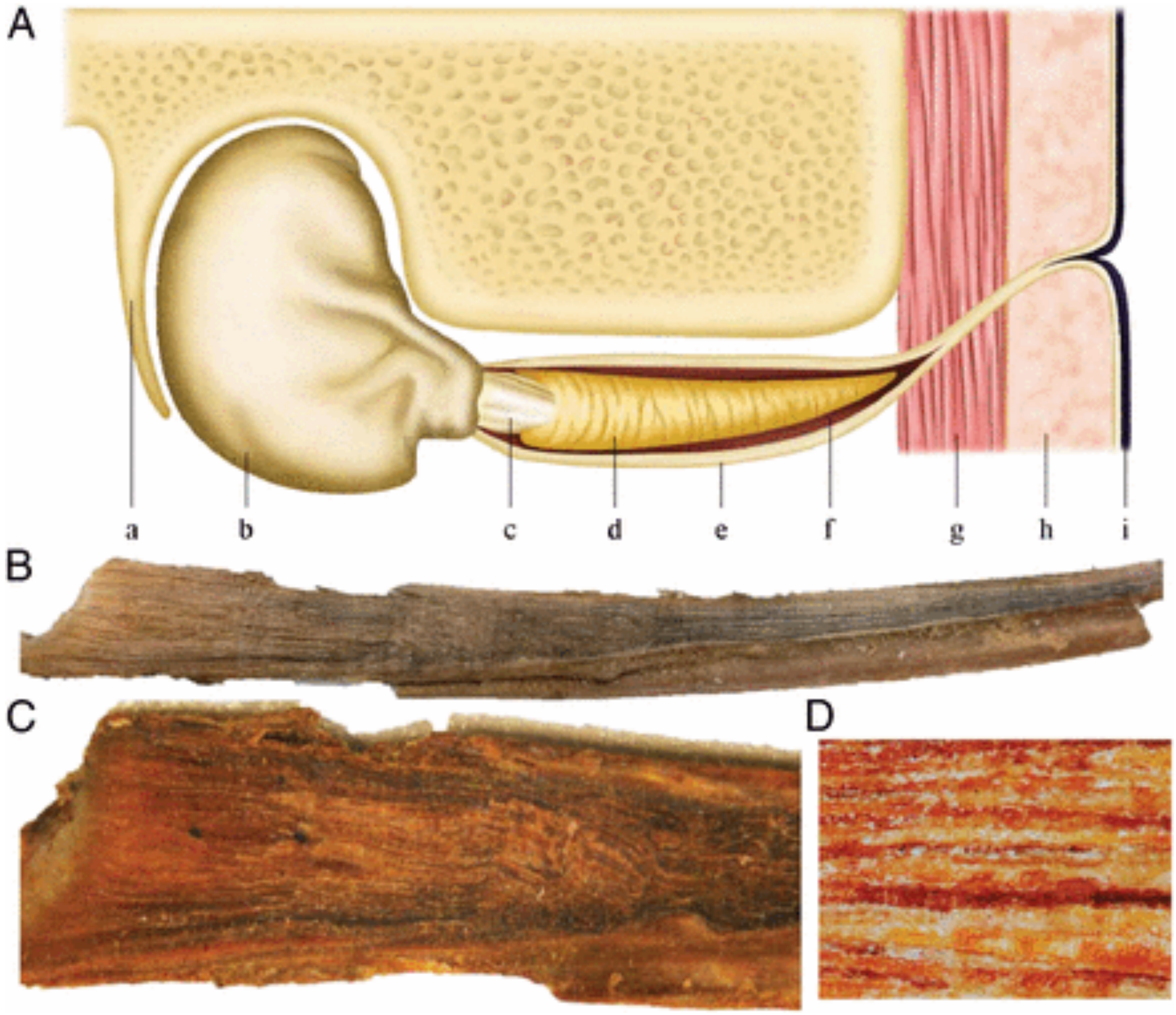


Fig. 1.
Illustration of a blue whale earplug.
(A) Schematic diagram showing the location of the earplug within the ear canal: (a) whale skull, (b) tympanic bulla, (c) pars flaccida/tympanic membrane (“glove finger”), (d) cerumen (earplug), (e) external auditory meatus, (f) auditory canal, (g) muscle tissue, (h) blubber tissue, and (i) epidermis.
(B) Extracted blue whale earplug; total length 25.4 cm.
(C) Earplug longitudinal cross-section.
(D) View (20×) of earplug cross-section showing discrete laminae.

http://www.pnas.org/content/110/42/16922.full

Compostos do Ciclo do Carbono no meio ambiente

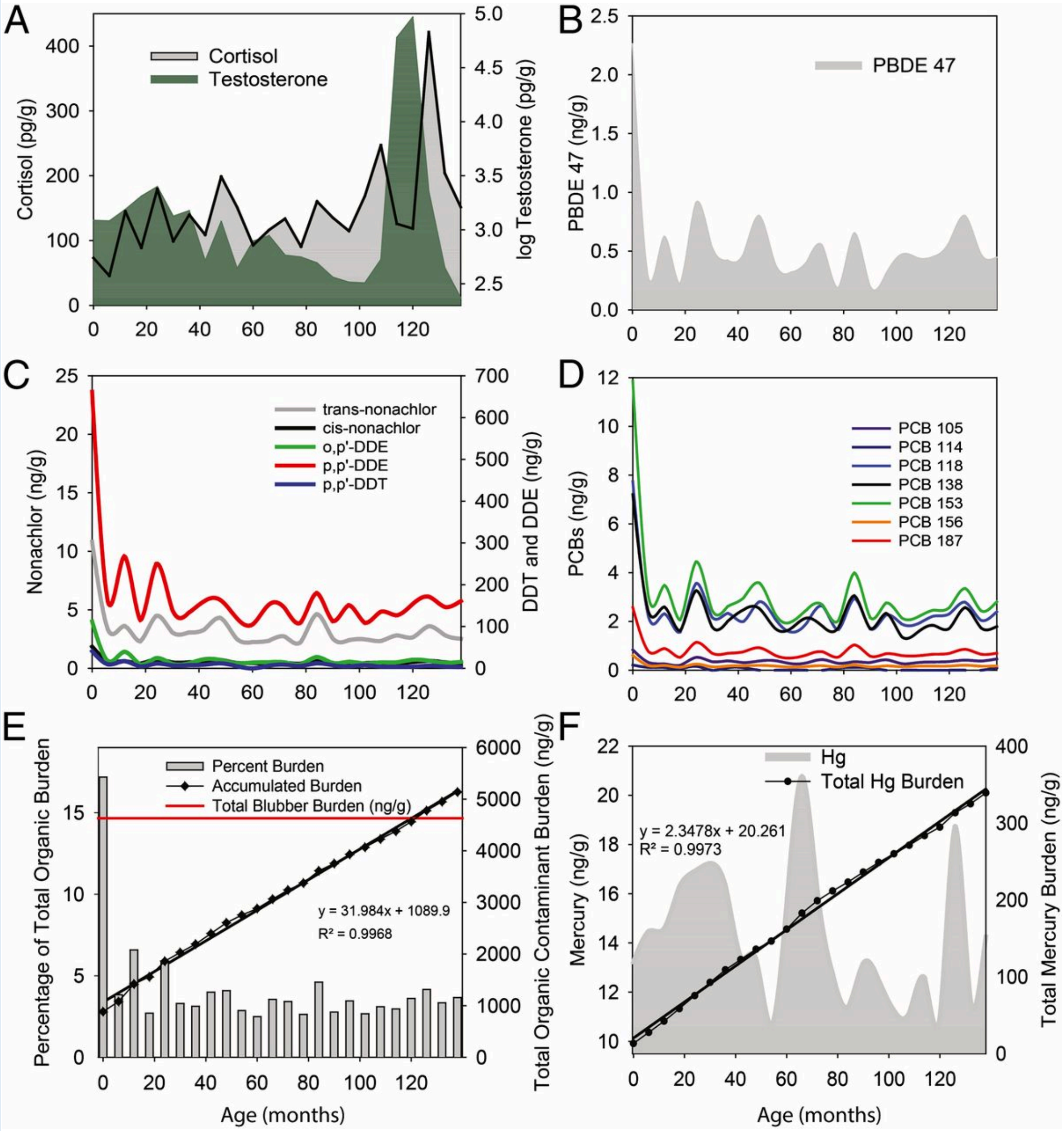


Fig. 2.

Reconstructed chemical profiles measured in a blue whale earplug. Each measurement reflects the mean concentration during lamina production. (A) Cortisol levels increased with age, whereas testosterone peaked at 120 mo (~100× increase). (B) PBDE 47 profiles demonstrate considerable depuration from mother during periods of early development. (C) Historic-use pesticide profiles of DDT and metabolites and nonachlor compounds. (D) PCB profiles showed trends similar to the other pesticides with the highest levels measured in the first lamina. (E) Total mercury and organic contaminant deposition accumulation rate. (F) Life span mercury profile shows two unique peaks at 60–72 and 120–126 mo.

http://www.pnas.org/content/110/42/16922.full

Compostos do Ciclo do Carbono no meio ambiente

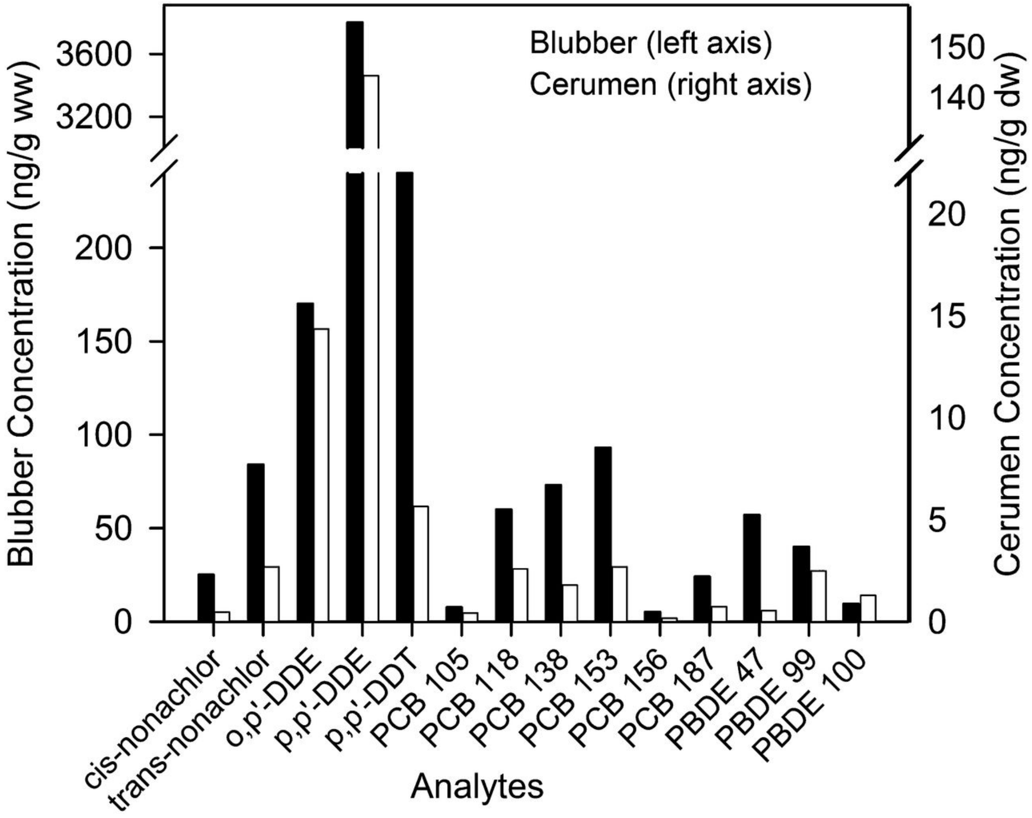


Fig. 3.

Male blue whale blubber (left axis) and earplug (right axis) contaminant profiles. Blubber was sampled near muscle blubber interface and compared with the lamina corresponding to 72–78 mo in the earplug, which represents a midpoint in the organism lifespan.

http://www.pnas.org/content/110/42/16922.full

Classes de compostos orgânicos de interesse ambiental

Hidrocarbonetos

alifáticos saturados

CH_4 metano

CH_3CH_3 etano

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ butano

decomposição microbiana anaeróbica
atividade industrial

C_{23}-C_{33} n-alcanos (impar)

cera epicuticular de plantas
ambientes limpos

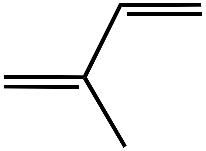
C_{24}-C_{30} alcanos ramificados

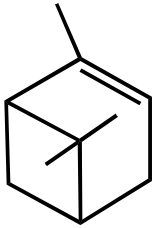
combustão veicular

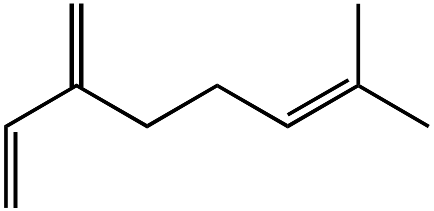
cíclicos e insaturados (inúmeras fontes)

$CH_2{=}CH_2$ eteno (etileno)

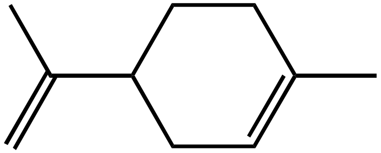
plantas (atividade hormonal em plantas)
combustão de madeira, carvão, etc.


isopreno


a-pineno

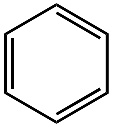

mirceno

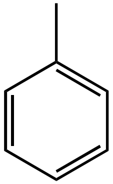
plantas

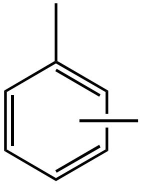

limoneno

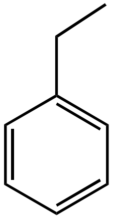
Hidrocarbonetos

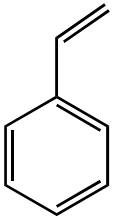
derivados do benzeno

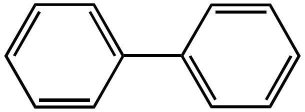

benzeno


tolueno


o, *m* e *p*-xileno

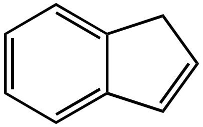

etil benzeno

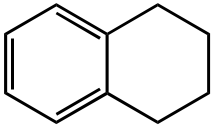

estireno


bifenila

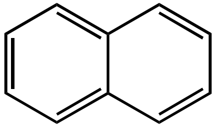
BTEX

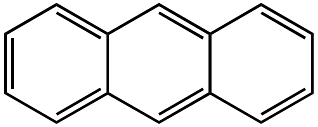
evaporação de gasolina, combustão de diesel

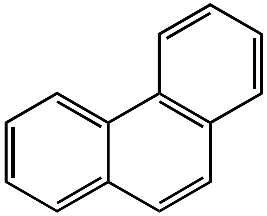

indeno

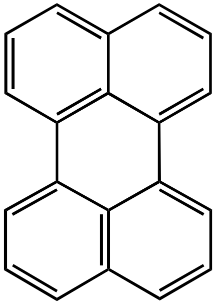

tetralina

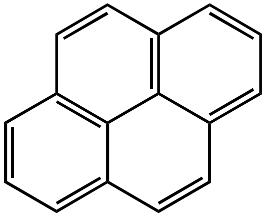
poliaromáticos (HPA)

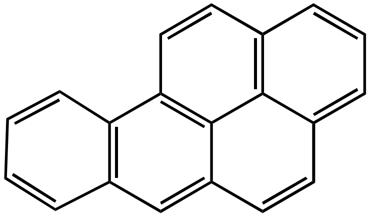

naftaleno


antraceno


fenantreno

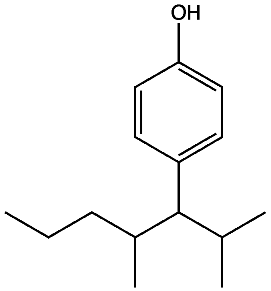

perileno


pireno


benzo[a]pireno

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

Álcoois, fenóis e éteres



4-nonilfenol

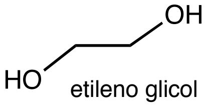
CH_3OH

metanol

CH_3CH_2OH

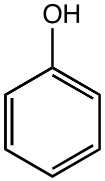
etanol

intermediário químico, solvente, combustível

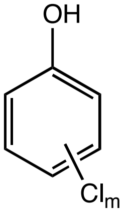


etileno glicol

intermediário químico, solvente, agente anticongelamento

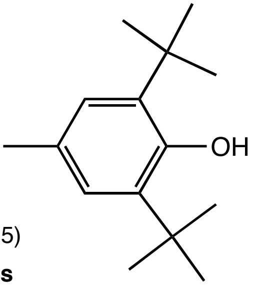


fenol



clorofenol (m = 1-5)

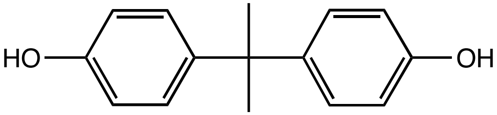
intermediário químico, biocidas



DBPC

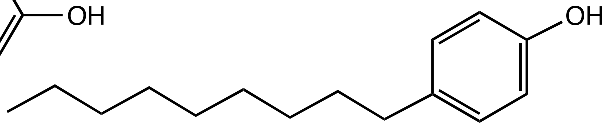
2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol

antioxidante



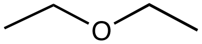
bisfenol A

intermediário químico

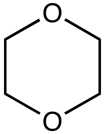


4-nonilfenol

metabólito de surfactantes não iônicos

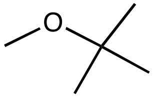


éter etílico



1,4-dioxano

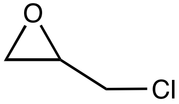
solventes



MTBE

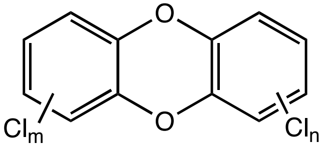
metil-*t*-butil éter

aditivo para gasolina



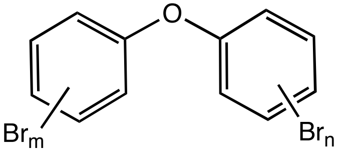
epicloridrina

intermediário químico



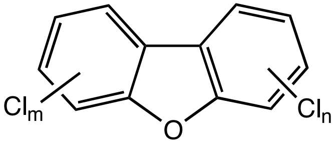
dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (175 representantes)

produtos secundários da produção de fenóis clorados

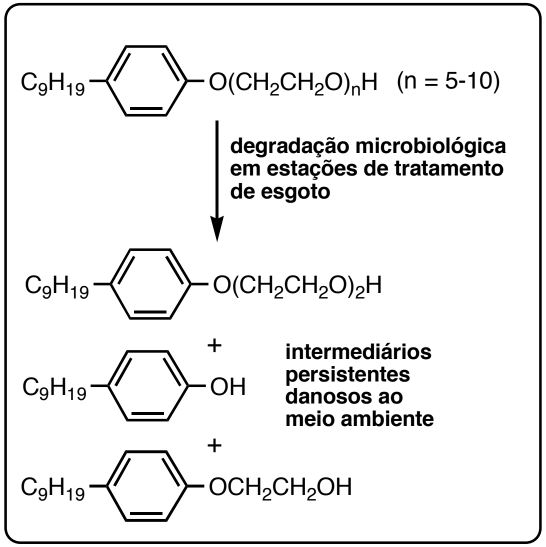


difenil éteres polibromados

retardante de chama



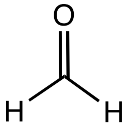
dibenzo-furanos policlorados (135 representantes)


C_9H_{19}
$O(CH_2CH_2O)_nH$ (n = 5-10)
C_9H_{19}
$O(CH_2CH_2O)_2H$
+
C_9H_{19}
OH
+
C_9H_{19}
OCH_2CH_2OH

degradação microbiológica em estações de tratamento de esgoto

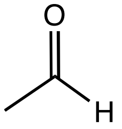
intermediários persistentes danosos ao meio ambiente

Aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos



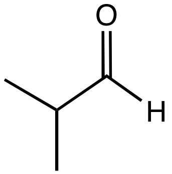
formaldeído

desinfetante
intermediário químico



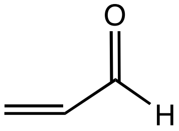
acetaldeído

solvente
intermediário químico



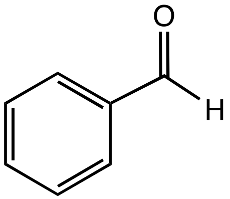
isobutiraldeído

solvente
intermediário químico
produto secundário do
tratamento de água



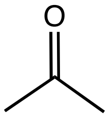
acroleína

intermediário químico

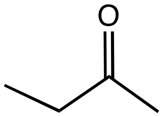


benzaldeído

solvente
intermediário químico

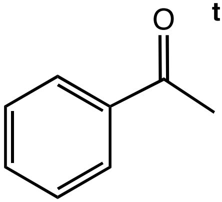


acetona

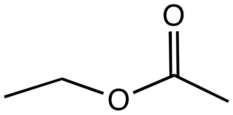


2-butanona

solventes
intermediários químicos

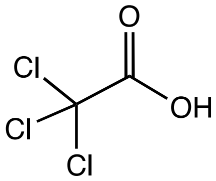


acetofenona



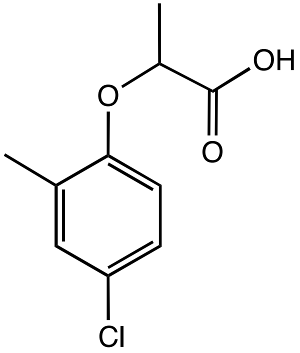
acetato de etila

solvente



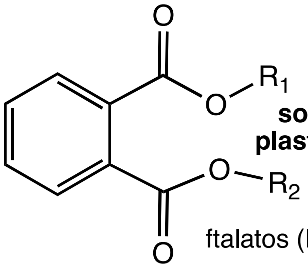
ácido tricloroacético

herbicida
produto de quebra
de compostos clorados
na atmosfera



(R,S)-mecoprop

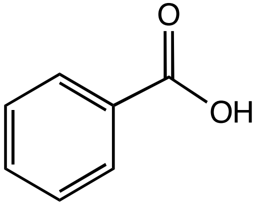
herbicida



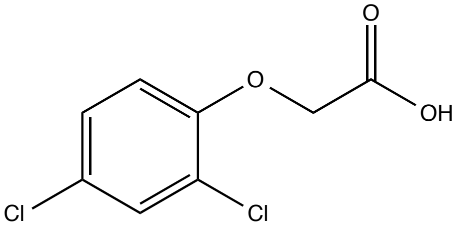
solvente
plastificante

ftalatos (R_1, R_2 = C_1 a C_{10})

conservante alimentício
intermediário químico

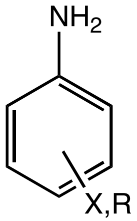


ácido benzóico



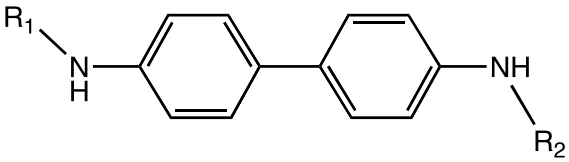
2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético)

Compostos nitrogenados



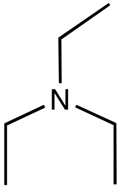
anilina e anilinas substituídas

intermediários químicos



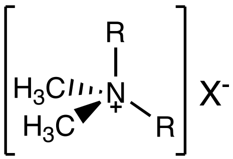
N,N'-dialquil/aril *p*-fenilenodiaminas

antioxidantes



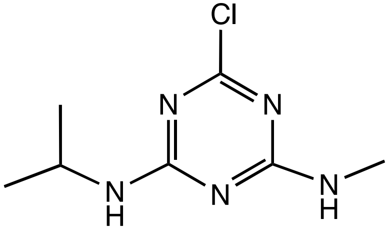
trietilamina

solvente, agente umectante, inibidor de corrosão propelente


R
H_3C
N
+
H_3C
R
X^-

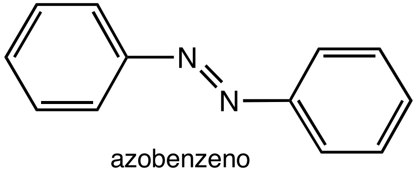
sais quaternários de amônio

surfactantes



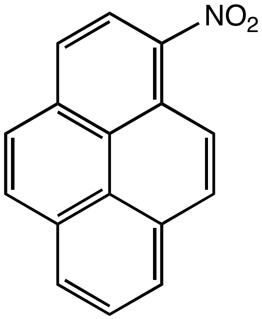
atrazina

herbicida



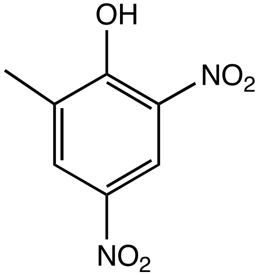
azobenzeno

intermediário químico pesticida



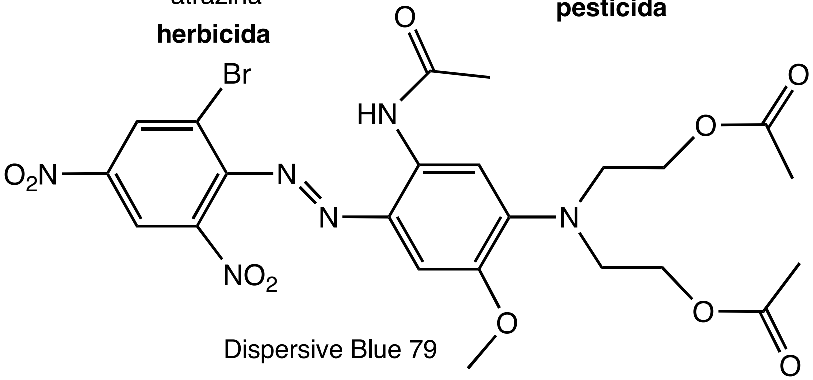
1-nitropireno

combustão



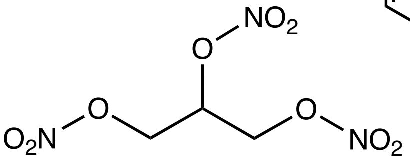
2,4-dinitro-*o*-cresol

herbicida

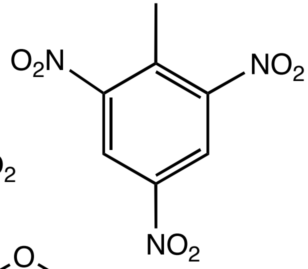

O
HN
Br
O_2N
N
N
N
NO_2
O
O
O
O
O

Dispersive Blue 79

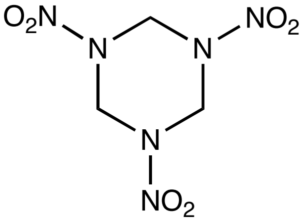
pigmento têxtil


NO_2
O
O_2N
O
O
NO_2

nitroglicerina



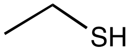
TNT


O_2N
N
N
NO_2
N
NO_2

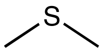
RDX

explosivos

Compostos sulfurados


etilmercaptana

agente de odor
intermediário químico

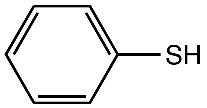

dimetilssulfeto

solvente
produto biogênico

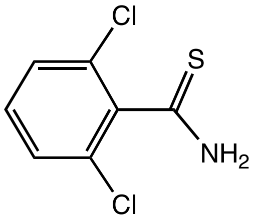
S_n^{-2}

sulfeto e polissulfetos

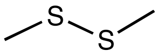
produto biogênico


tiofenol

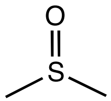
intermediário químico


clortiamida

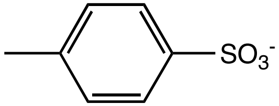
herbicida


dimetildissulfeto

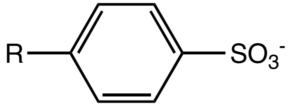
produto biogênico


dimetilssulfóxido (DMSO)

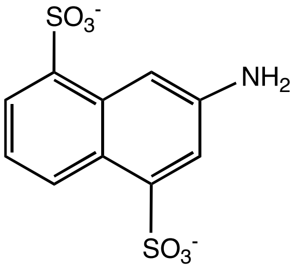
solvente


p-toluenossulfonato

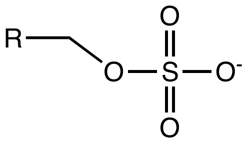
estabilizante


linear alquil benzenossulfonatos (LAS)
R = C_{10}-C_{13}

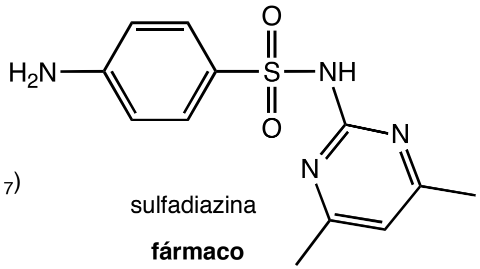
surfactantes


2-amino-naftaleno-4,8-dissulfonato

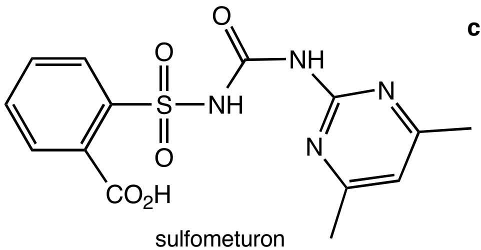
componente de pigmento azo


sulfatos de ácidos graxos (FAS, R = C_{11}-C_{17})

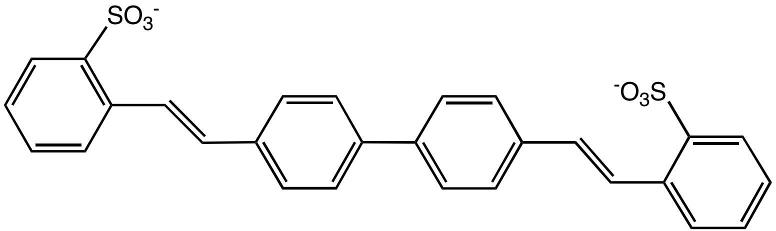
surfactantes


sulfadiazina

fármaco

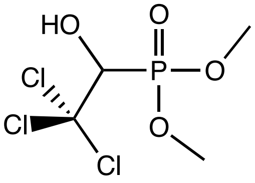

sulfometuron

herbicida


4-4'-bis(2-sulfosteril)bifenila

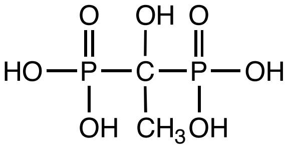
agente branqueador fluorescente

Compostos fosforados



triclorfon

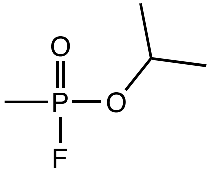
inseticida



$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OH$$ with $\underset{OH}{}$, $\underset{CH_3}{}$, $\underset{OH}{}$ below

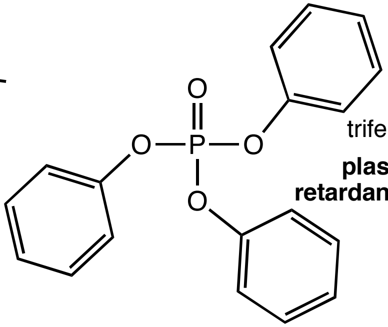
HEDP

agente complexante



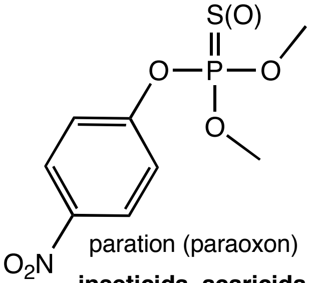
sarin

gás neurotóxico



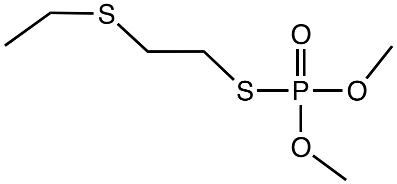
trifenilfosfato

plastificante retardante de chama



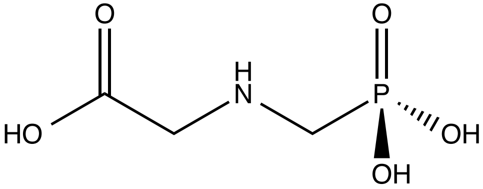
paration (paraoxon)

inseticida, acaricida



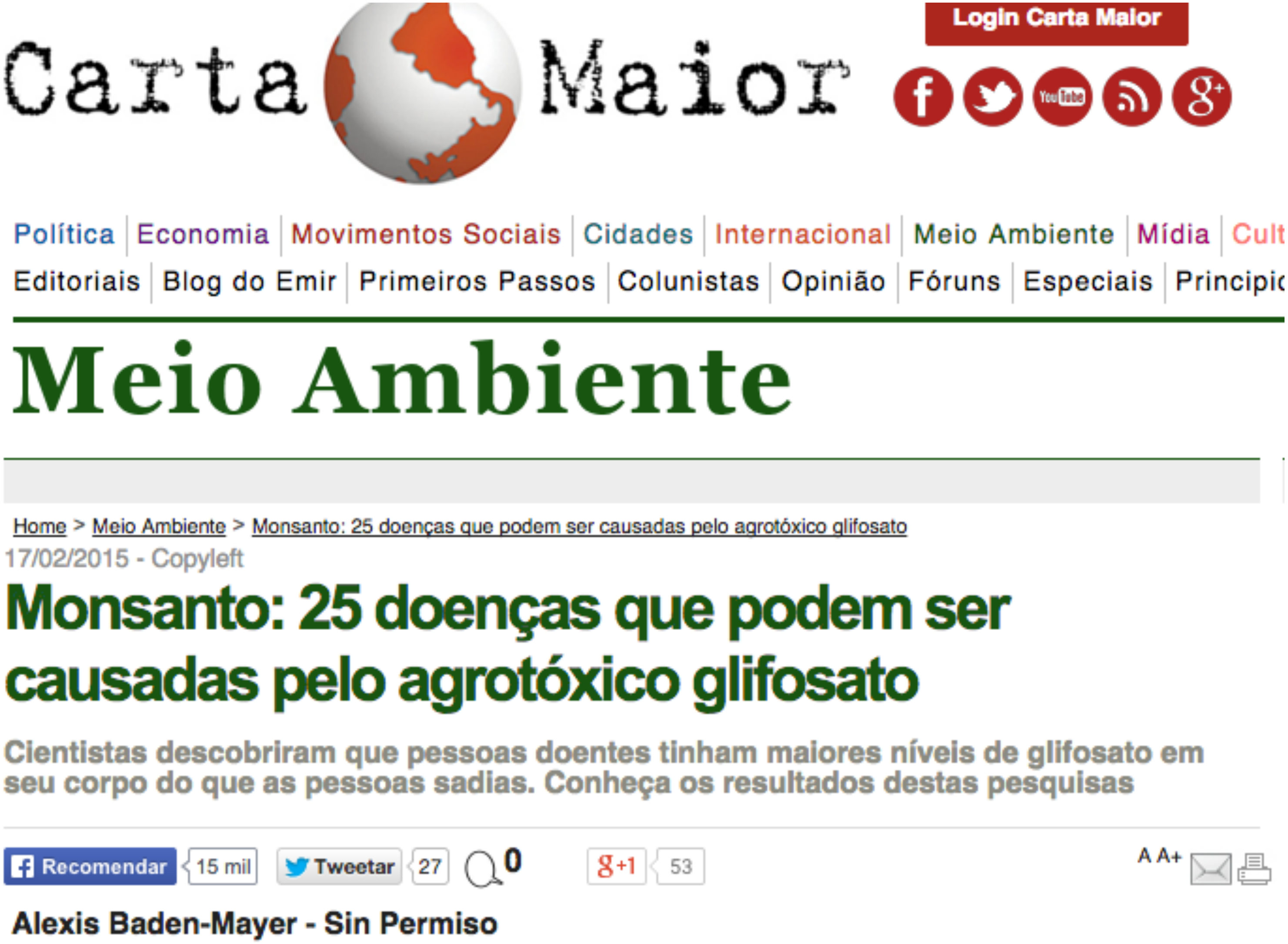
disulfoton

inseticida, acaricida



Glifosato (“Round Up”)

Defensivos agrícolas e saúde


Carta Maior
Login Carta Maior
Política | Economia | Movimentos Sociais | Cidades | Internacional | Meio Ambiente | Mídia | Cult
Editoriais | Blog do Emir | Primeiros Passos | Colunistas | Opinião | Fóruns | Especiais | Principi
Meio Ambiente
Home > Meio Ambiente > Monsanto: 25 doenças que podem ser causadas pelo agrotóxico glifosato
Recomendar 15 mil
Tweetar 27
0
+1 53
A A+

17/02/2015 - Copyleft

Monsanto: 25 doenças que podem ser causadas pelo agrotóxico glifosato

Cientistas descobriram que pessoas doentes tinham maiores níveis de glifosato em seu corpo do que as pessoas sadias. Conheça os resultados destas pesquisas

Alexis Baden-Mayer - Sin Permiso

http://cartamaior.com.br/?/Editoria/Meio-Ambiente/Monsanto-25-doencas-que-podem-ser-causadas-pelo-agrotoxico-glifosato/3/32891

Glifosato realmente causa tudo isso?

6) **Câncer cerebral:** em um estudo comparativo entre crianças sadias e crianças com câncer cerebral, os pesquisadores detectaram que, se um dos pais estivera exposto ao Roundup dois anos antes do nascimento da criança, as possibilidades de ela desenvolver câncer no cérebro dobravam.

18) **Doença de Lou Gehrig:** a deficiência de sulfato no cérebro foi associada à Esclerose Lateral Amiotrófica. O glifosato altera a transmissão de sulfato do aparelho digestivo ao fígado, e poderia levar a uma deficiência de sulfato em todos os tecidos, incluindo o cérebro.

19) **Esclerose múltipla:** encontrou-se uma correlação entre uma incidência aumentada de inflamação de intestino e a Esclerose Múltipla. O glifosato poderia ser um fator causal. A hipótese é que a inflamação intestinal induzida pelo glifosato faz com que bactérias do aparelho digestivo se infiltrem no sistema circulatório, ativando uma reação imune e, como consequência, uma desordem autoimune, resultando na destruição da bainha de mielina.

http://cartamaior.com.br/?/Editoria/Meio-Ambiente/Monsanto-25-doencas-que-podem-ser-causadas-pelo-agrotoxico-glifosato/3/32891

Compostos halogenados

CH_3Cl

clorofórmio

emissões vulcânicas
fermentação
combustão da vegetação
tratamento de água
combustão veicular
S_N2 com CH_3I (algas)

CH_3Br

bromofórmio

CH_3I

iodofórmio

algas

CH_2Cl_2

diclorometano

solvente

$ClCH_2CH_2Cl$

1,2-dicloroetano

$BrCH_2CH_2Br$

1,2-dibromoetano

solvente
agente antichoque

CH_3CCl_3

1,1,1-tricloroetano

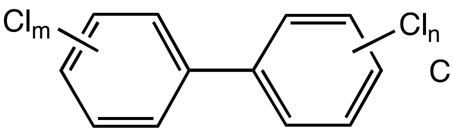
$ClCH{=}CCl_2$

1,1,2-tricloroeteno

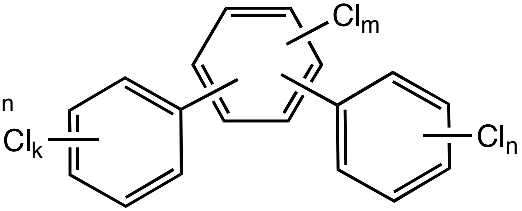
$Cl_2C{=}CCl_2$

tetracloroeteno

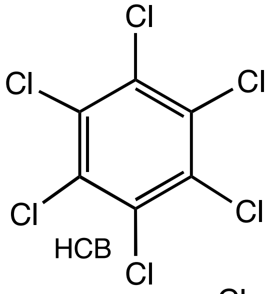
lavagem a seco



bifenilas cloradas (PCBs)
209 representantes



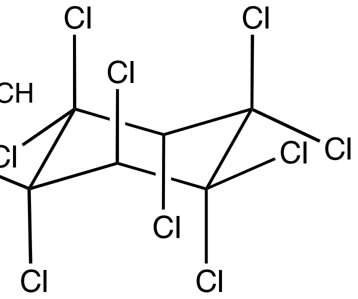
terfenilas cloradas (PCTs)
8149 representantes


Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl

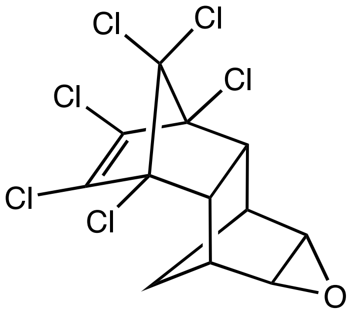
HCB

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

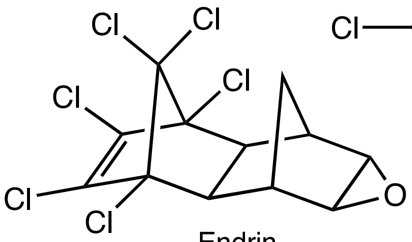
pesticidas


Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl

HCH

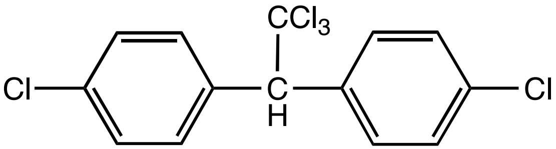

Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
O

Dieldrin


Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
Cl
O

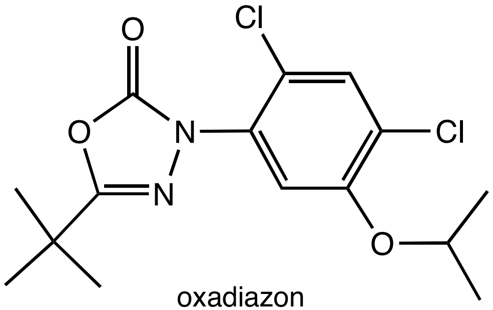
Endrin

herbicidas


Cl
CCl$_3$
C
H
Cl

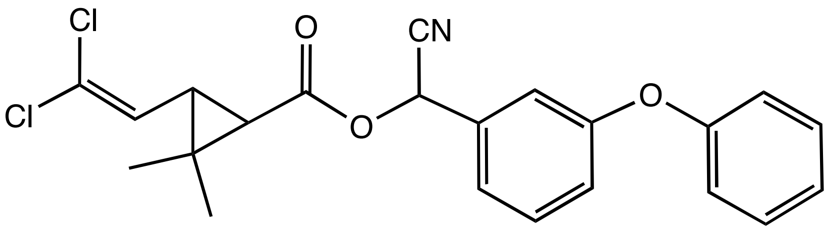
DDT

Defensivos agrícolas complexos e fármacos



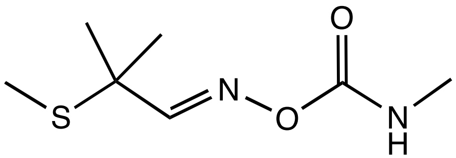
oxadiazon

herbicida



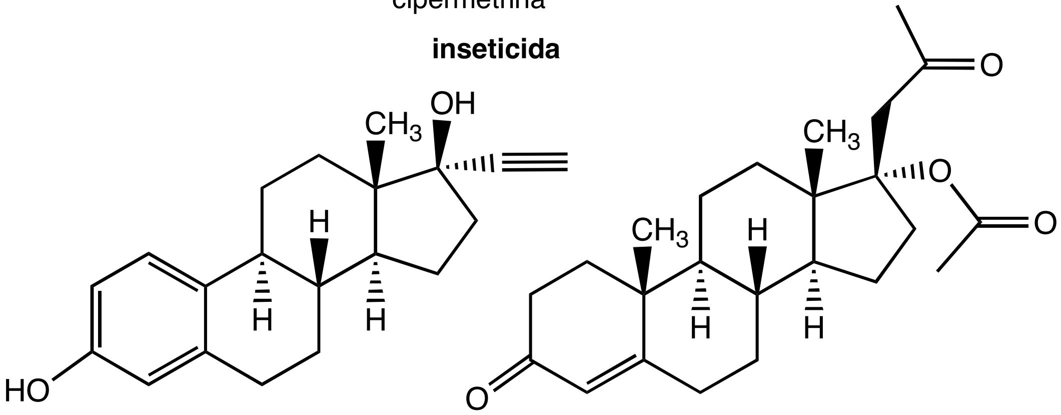
cipermetrina

inseticida



aldicarb

inseticida, acaricida e nematicida

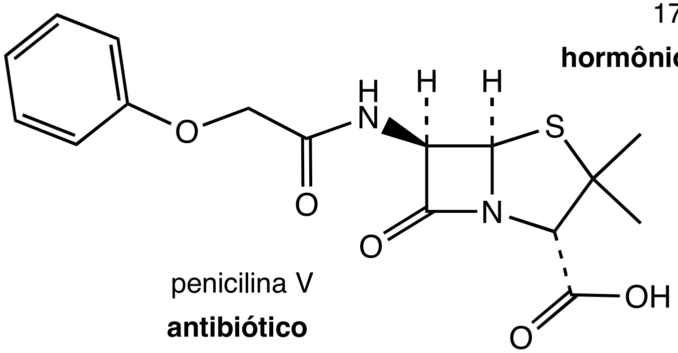


17-etinil estradiol

hormônio, anticoncepcional

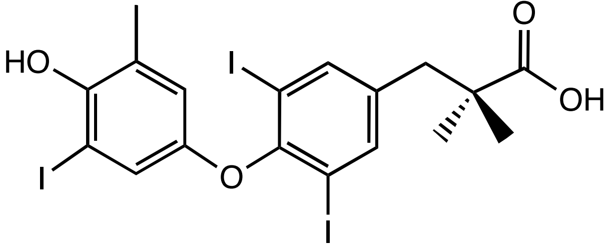
17a-acetóxi-progesterona

hormônio



penicilina V

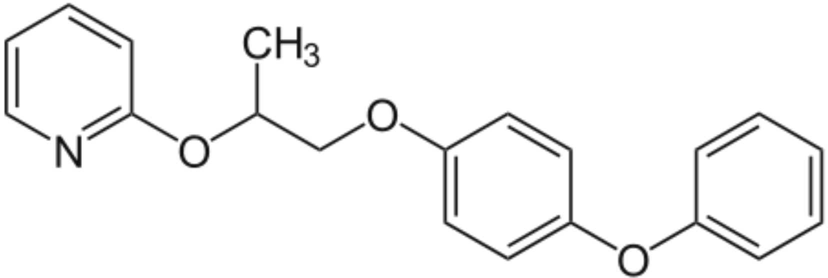
antibiótico



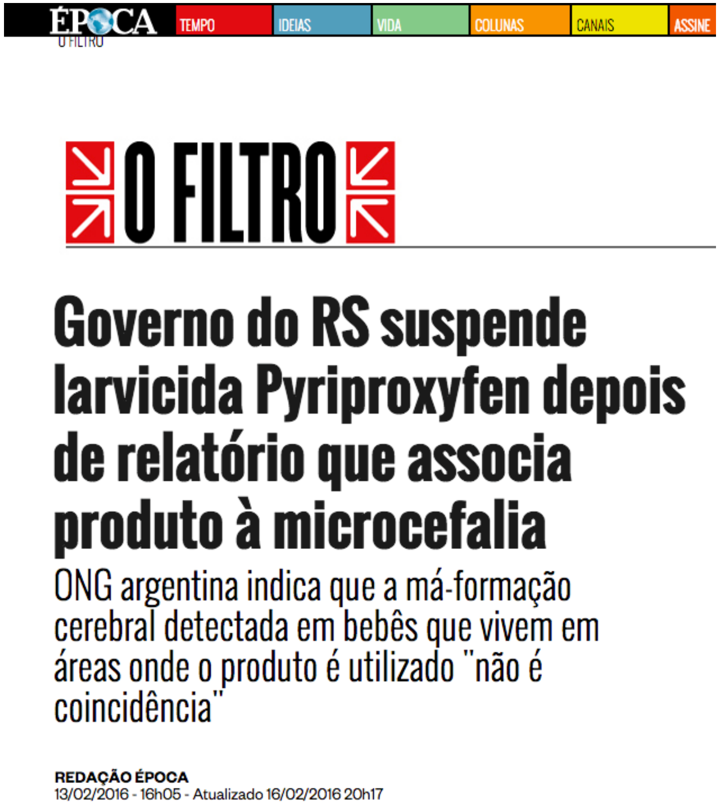
levotiroxina

hormônio

Defensivos agrícolas complexos e fármacos



Pyriproxyfen


ÉPOCA
TEMPO
IDEIAS
VIDA
COLUNAS
CANAIS
ASSINE
O FILTRO
O FILTRO

Governo do RS suspende larvicida Pyriproxyfen depois de relatório que associa produto à microcefalia

ONG argentina indica que a má-formação cerebral detectada em bebês que vivem em áreas onde o produto é utilizado "não é coincidência"

REDAÇÃO ÉPOCA
13/02/2016 - 16h05 - Atualizado 16/02/2016 20h17

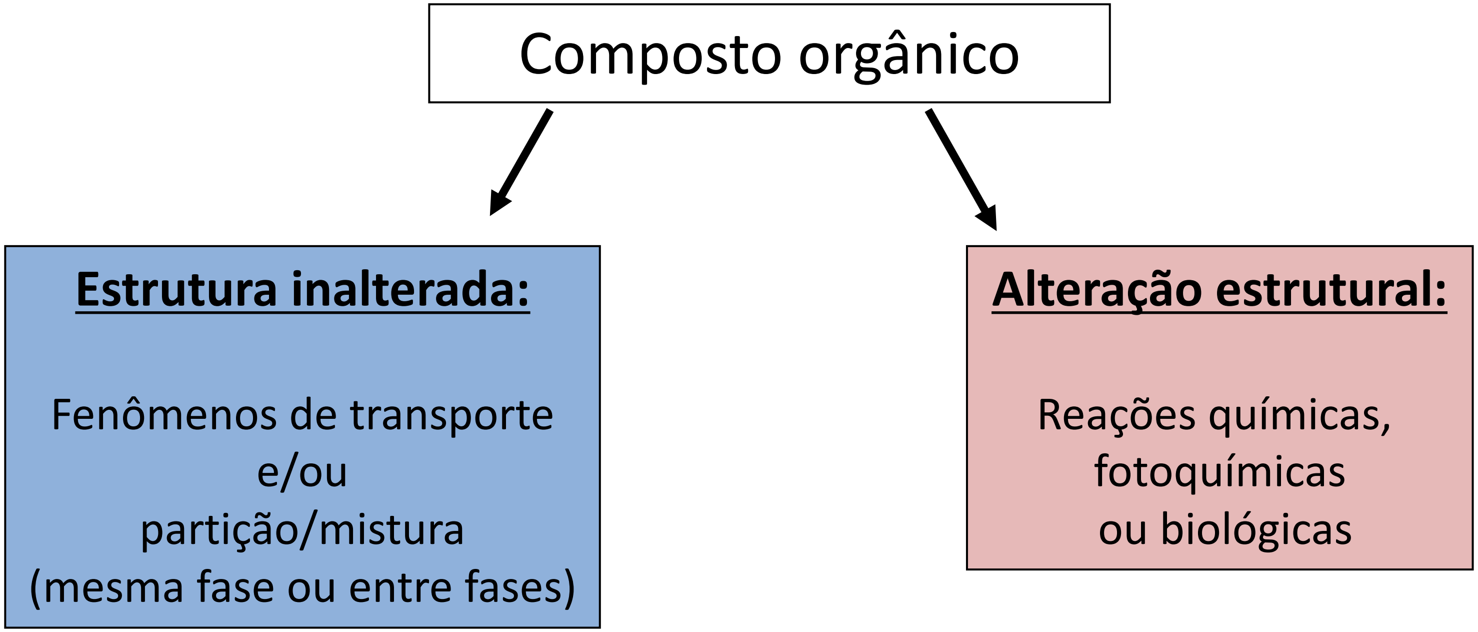
Microcefalia é causada por:

Pyriproxyfen?
Vacina?
Vírus Zika?

http://epoca.globo.com/tempo/filtro/noticia/2016/02/governo-do-rs-suspende-larvicida-pyriproxyfen-depois-de-estudo-que-associa-produto-microcefalia.html

O que ocorre com os compostos orgânicos no meio ambiente?

Processos químicos, físicos e biológicos no meio ambiente



Composto orgânico

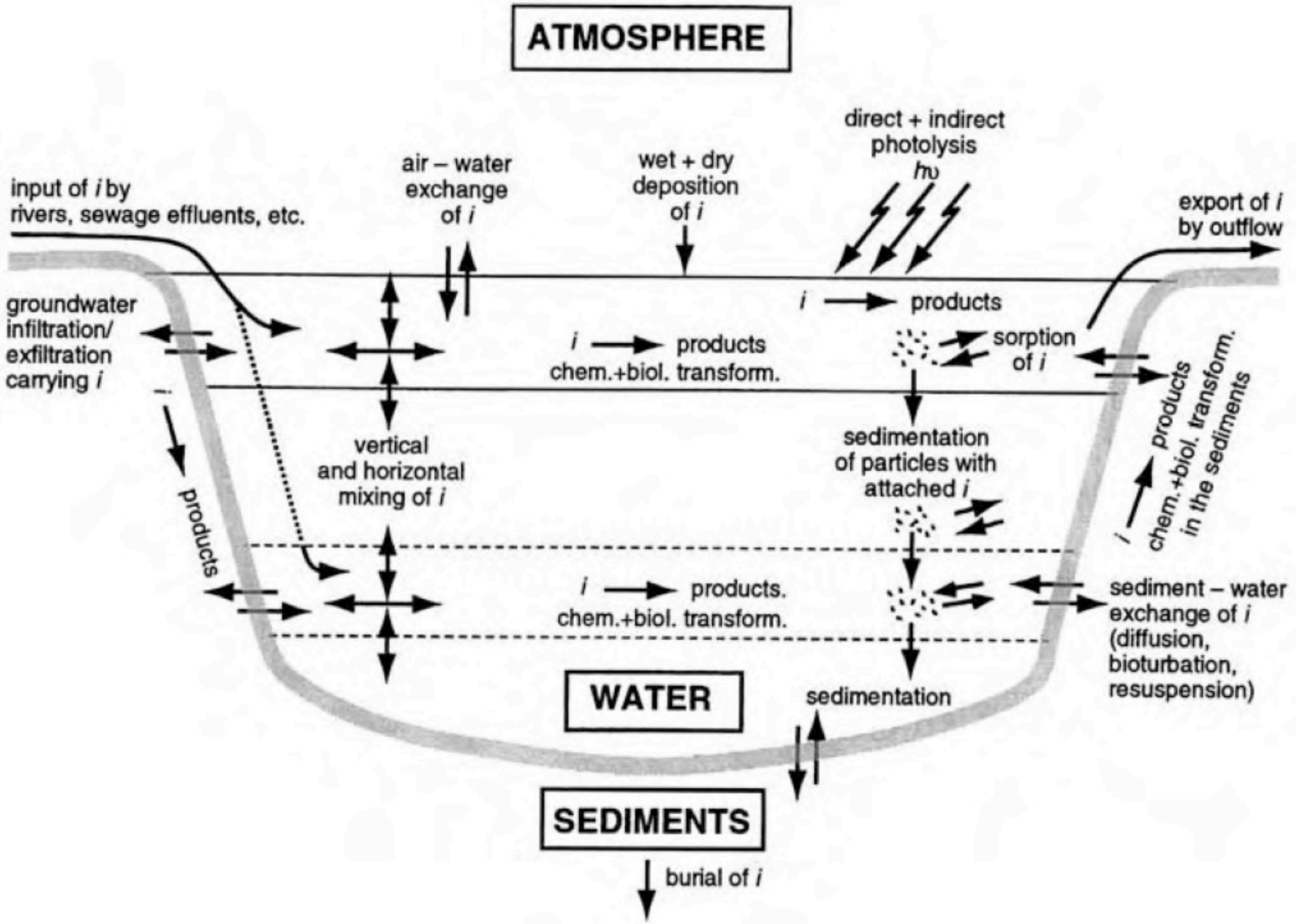
Estrutura inalterada:

Fenômenos de transporte
e/ou
partição/mistura
(mesma fase ou entre fases)

Alteração estrutural:

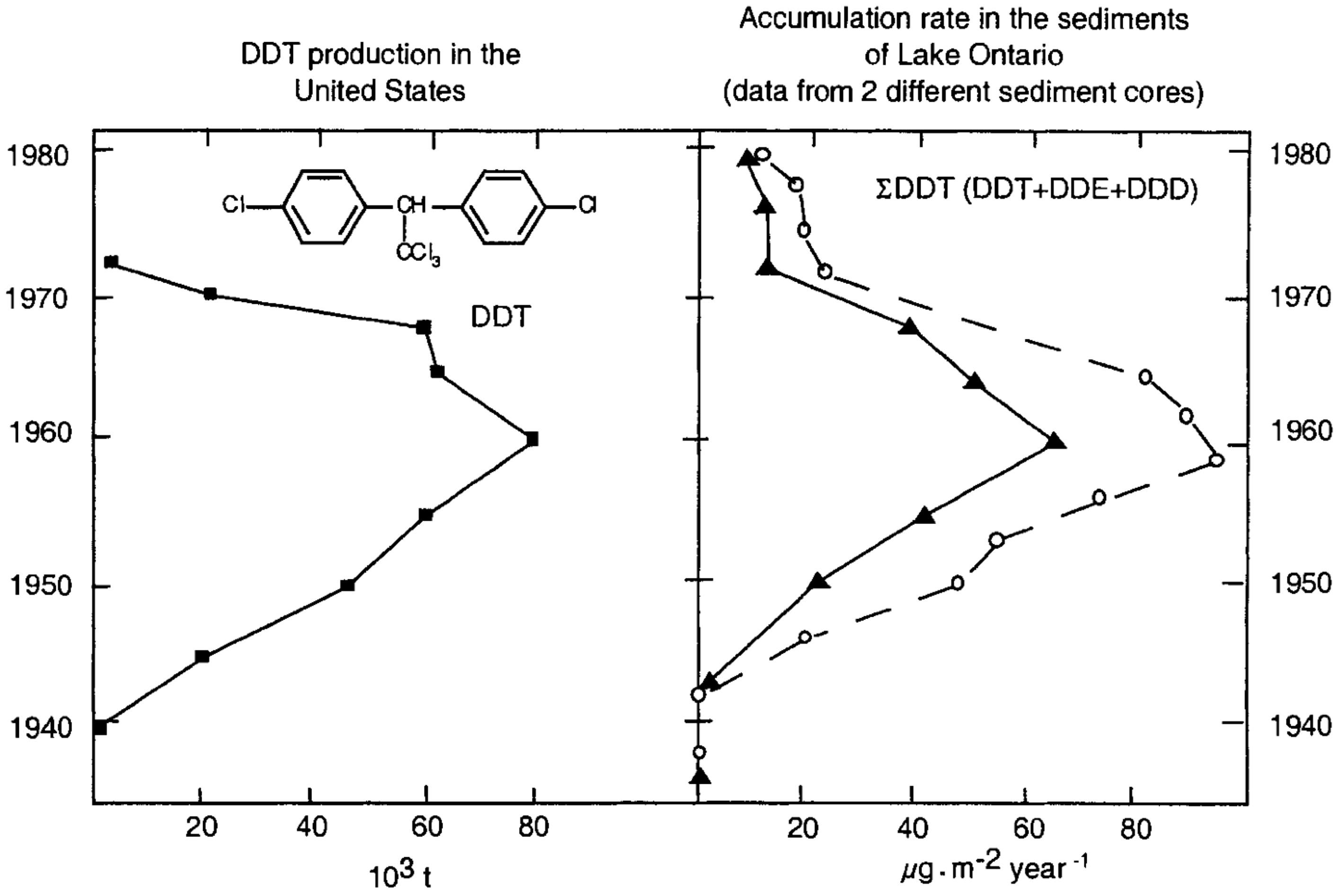
Reações químicas,
fotoquímicas
ou biológicas

Processos químicos, físicos e biológicos no meio ambiente


ATMOSPHERE
input of *i* by rivers, sewage effluents, etc.
air – water exchange of *i*
wet + dry deposition of *i*
direct + indirect photolysis
hν
export of *i* by outflow
groundwater infiltration/ exfiltration carrying *i*
i → products
i → products
chem.+biol. transform.
sorption of *i*
vertical and horizontal mixing of *i*
sedimentation of particles with attached *i*
products
i → products chem.+biol. transform. in the sediments
i → products.
chem.+biol. transform.
sediment – water exchange of *i* (diffusion, bioturbation, resuspension)
WATER
sedimentation
SEDIMENTS
burial of *i*

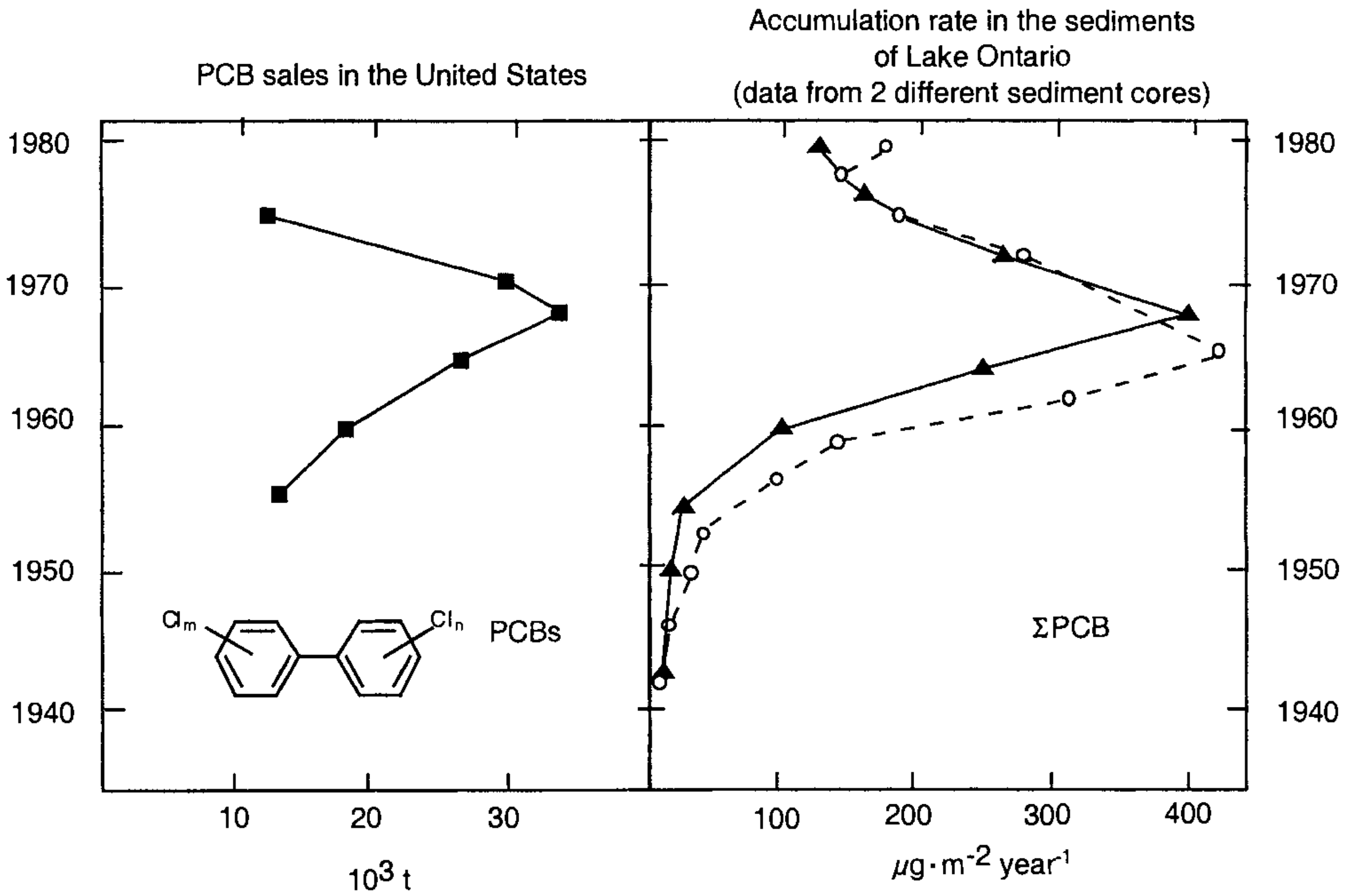
Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Processos químicos, físicos e biológicos no meio ambiente



Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Processos químicos, físicos e biológicos no meio ambiente



Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Qual o destino de uma espécie 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:

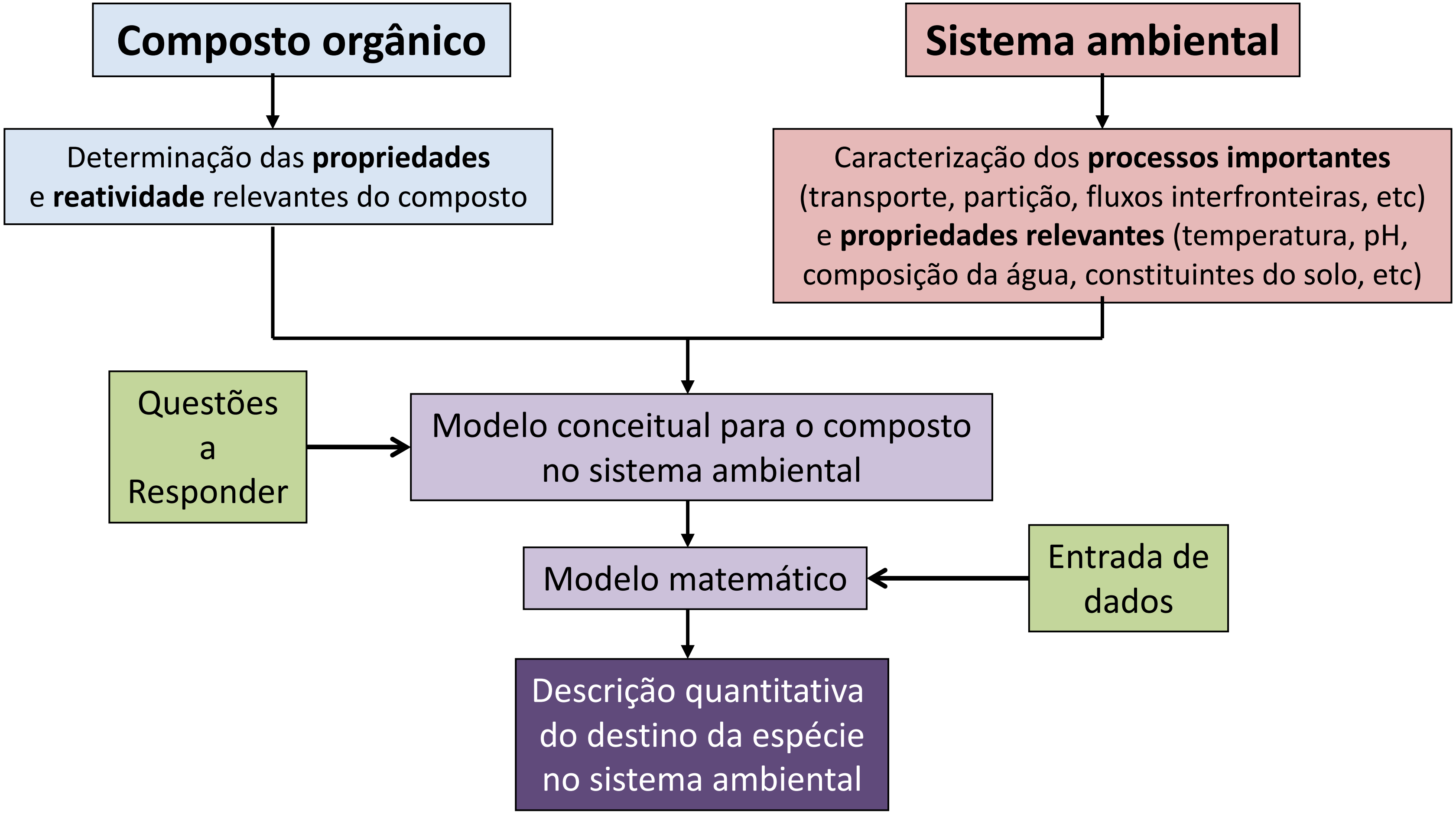
a) "Intemperismo" – série de processos químicos não biológicos (redox, ácido-base, hidratação, hidrólise, complexação, fotólise, etc);
b) Biodegradação – processos biológicos

Avaliação do comportamento ambiental de espécies

Reconhecer:

- processos importantes numa dada situação;
- Como a estrutura química afeta esses processos;
- Fatores inerentes ao composto;
- Fatores inerentes ao sistema

Avaliação do comportamento ambiental de espécies



Composto orgânico

Determinação das **propriedades** e **reatividade** relevantes do composto

Sistema ambiental

Caracterização dos **processos importantes** (transporte, partição, fluxos interfronteiras, etc) e **propriedades relevantes** (temperatura, pH, composição da água, constituintes do solo, etc)

Questões a Responder

Modelo conceitual para o composto no sistema ambiental

Modelo matemático

Entrada de dados

Descrição quantitativa do destino da espécie no sistema ambiental

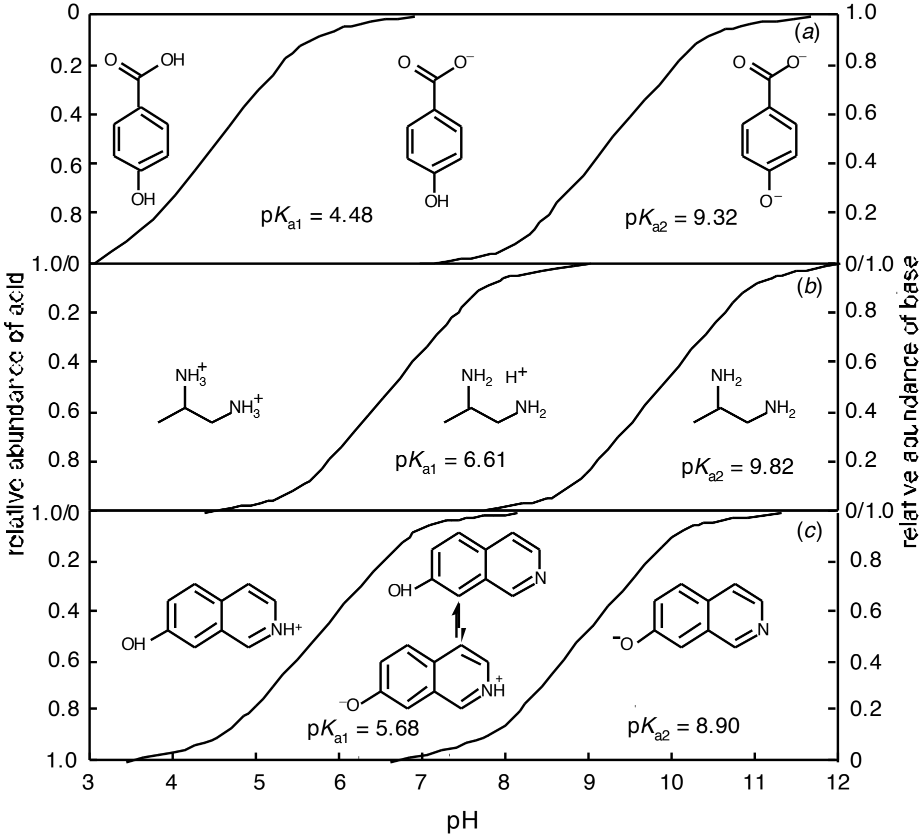
Avaliação do comportamento ambiental de espécies

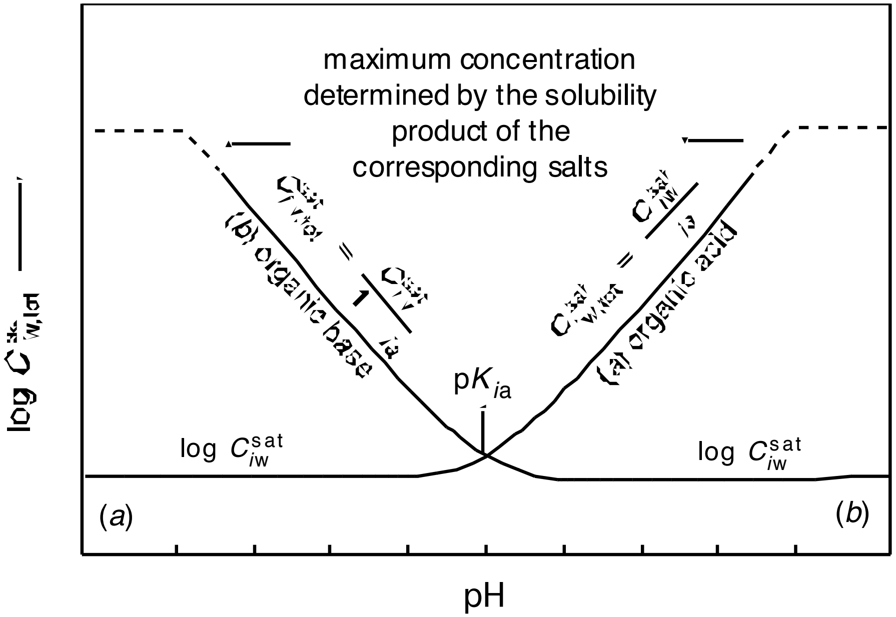
- Quais são as propriedades relevantes de um composto orgânico?
- Como a estrutura influencia tais propriedades ?
- Como quantificar/estimar essas propriedades ?

Propriedades importantes de uma espécie

- Estado Físico
- Solubilidade – em água e solventes orgânicos
- Volatilidade
- Densidade
- Reatividade Química (“grupos funcionais”, redox, ácido base, etc)
- Biodegradabilidade
- Propriedades de “Partição” (tendência de adsorção a sólidos, partição em líquidos, etc)

Propriedades importantes de uma espécie





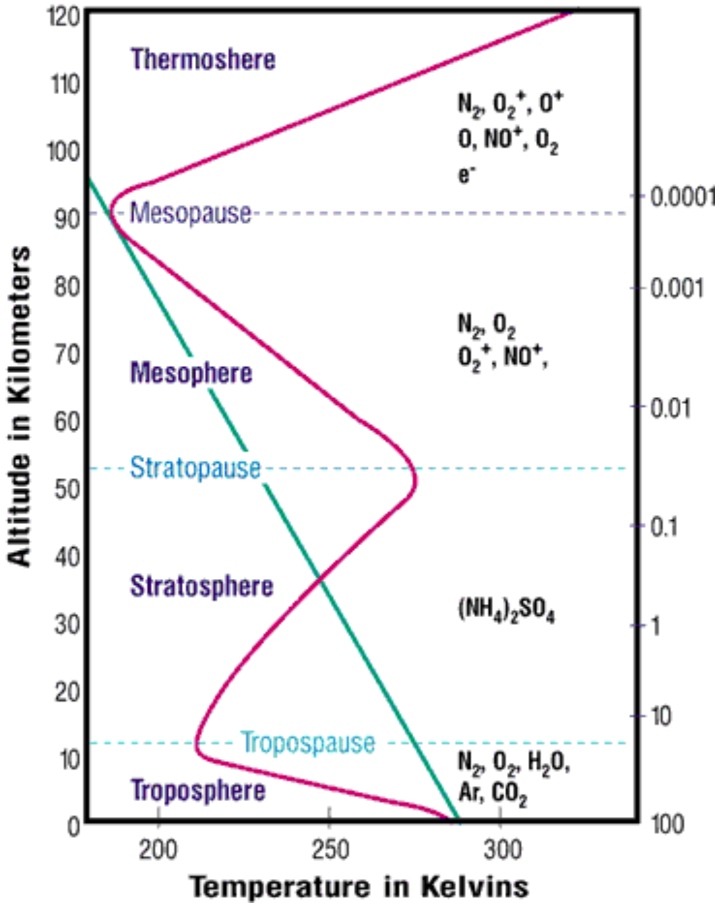
Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Dependem do sistema específico: ar, corpos de água ou solo!

Atmosfera, por exemplo:

- Concentração/pressão dos gases;
- Tipo de espécies presentes;
- Radiação presente (intensidade e comprimento de onda);
- Transporte;
- Temperatura.



Propriedades importantes de um sistema ambiental

Corpos de água:

- Temperatura
- Qualidade (composição química, pH, potencial redox, alcalinidade, dureza, turbidez, oxigênio dissolvido, BOD, coliformes fecais)
- Velocidade e padrão de fluxo
- Presença de sólidos ou outras fases líquidas

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Corpos de água:

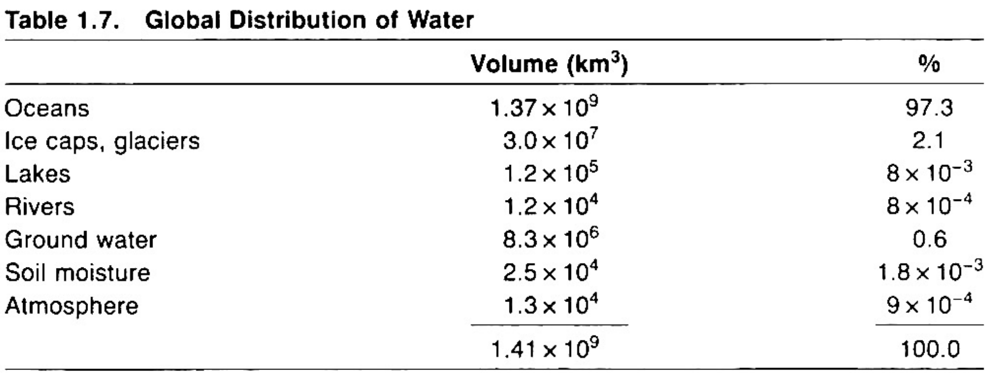


Table 1.7. Global Distribution of Water

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

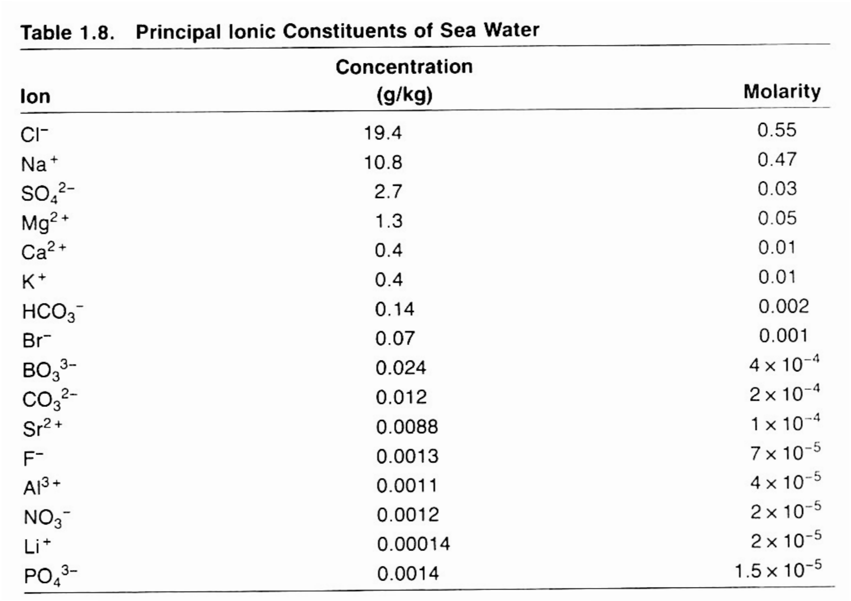


Table 1.8. Principal Ionic Constituents of Sea Water

Ion	Concentration (g/kg)	Molarity
Cl^-	19.4	0.55
Na^+	10.8	0.47
SO_4^{2-}	2.7	0.03
Mg^{2+}	1.3	0.05
Ca^{2+}	0.4	0.01
K^+	0.4	0.01
HCO_3^-	0.14	0.002
Br^-	0.07	0.001
BO_3^{3-}	0.024	4×10^{-4}
CO_3^{2-}	0.012	2×10^{-4}
Sr^{2+}	0.0088	1×10^{-4}
F^-	0.0013	7×10^{-5}
Al^{3+}	0.0011	4×10^{-5}
NO_3^-	0.0012	2×10^{-5}
Li^+	0.00014	2×10^{-5}
PO_4^{3-}	0.0014	1.5×10^{-5}

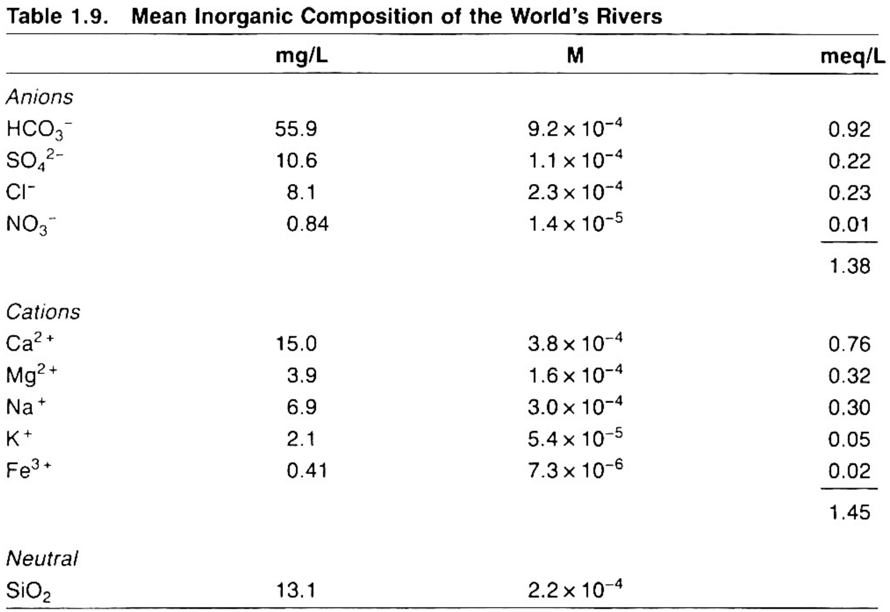


Table 1.9. Mean Inorganic Composition of the World's Rivers

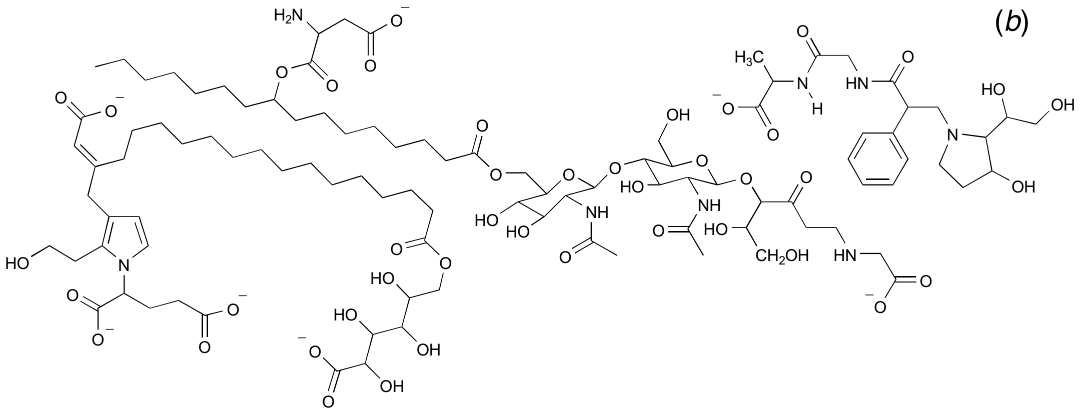
	mg/L	M	meq/L
Anions			
HCO_3^-	55.9	9.2×10^{-4}	0.92
SO_4^{2-}	10.6	1.1×10^{-4}	0.22
Cl^-	8.1	2.3×10^{-4}	0.23
NO_3^-	0.84	1.4×10^{-5}	0.01
			1.38
Cations			
Ca^{2+}	15.0	3.8×10^{-4}	0.76
Mg^{2+}	3.9	1.6×10^{-4}	0.32
Na^+	6.9	3.0×10^{-4}	0.30
K^+	2.1	5.4×10^{-5}	0.05
Fe^{3+}	0.41	7.3×10^{-6}	0.02
			1.45
Neutral			
SiO_2	13.1	2.2×10^{-4}	

Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry, Larson, Weber, 1ª ed., Lewis Pub., Boca Raton, FL, EUA, 1994

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Corpos de água:

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



Material Húmico Aquático

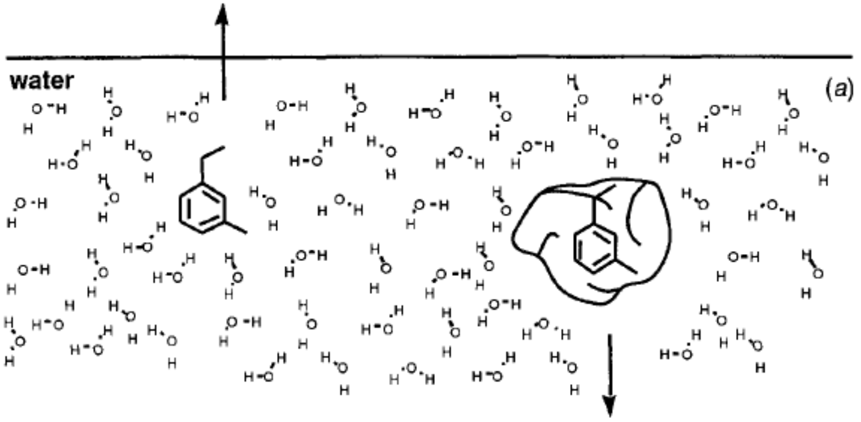
1. Maior concentração de hidrogênio e nitrogênio,
2. Menor número de estruturas aromáticas e muito conjugadas,
3. Maior quantidade de carboidratos, proteínas e moléculas pigmentas inalteradas.

	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 (TOC).

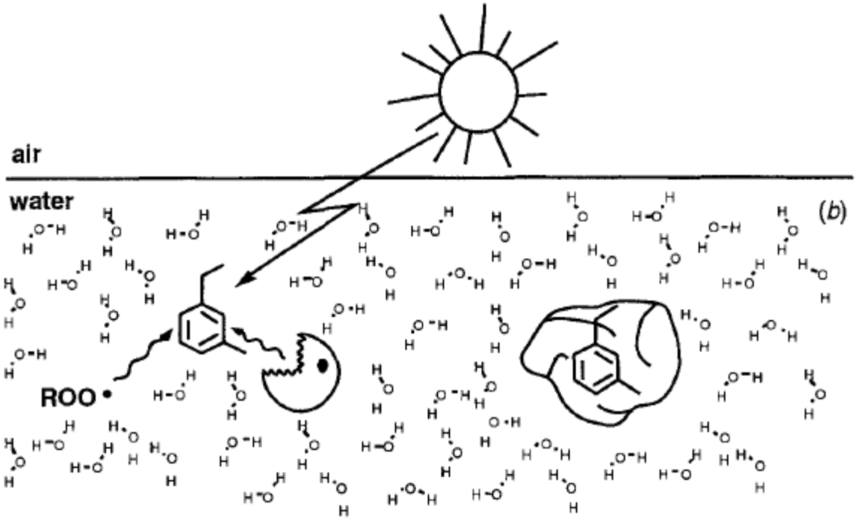
Propriedades importantes de um sistema ambiental

Corpos de água:



dissolved organic molecules colliding with air-water interface and volatilizing

settling with particles for sorbed organic molecules



dissolved organic molecules are more accessible to light, to other dissolved chemicals, and to microorganisms than sorbed molecules

Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos:

- Composição mineral
- Quantidade de matéria orgânica
- Capacidade de sorção (coeficiente de sorção)
- Mobilidade de sólidos
- Porosidade
- Distribuição de tamanho de partículas
- Condutividade hidráulica
- Presença de fluidos

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos:

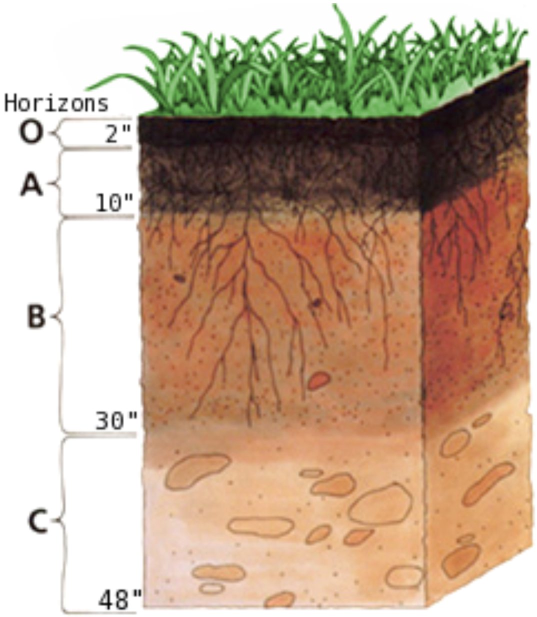
Perfil do Solo - Horizontes

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).



http://www.wpclipart.com/geography/features/soil/Soil_profile_horizons.png.html

http://nesoil.com/images/haven2.jpg

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos: **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

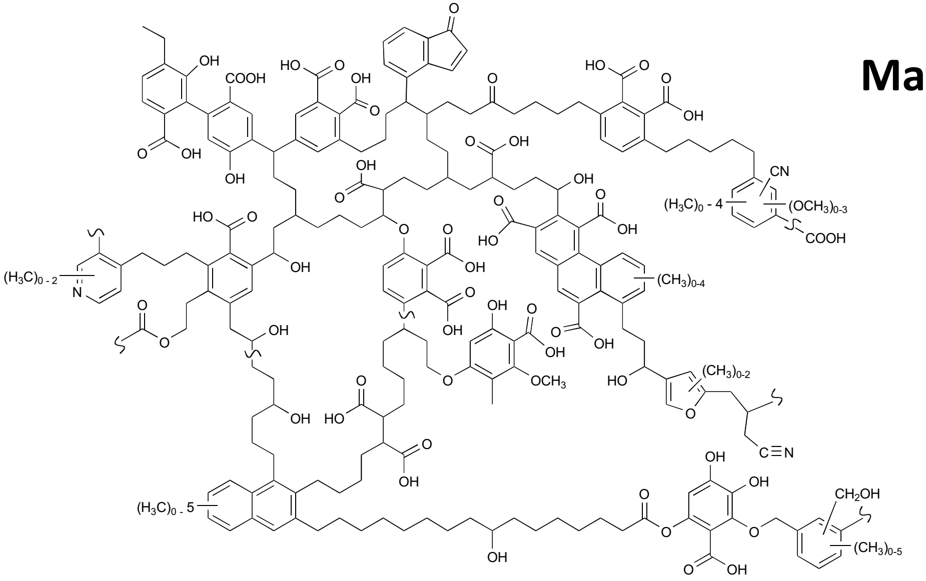
matéria vegetal → humina → ácido húmico → ácido fúlvico → moléculas menores

formação da matéria húmica

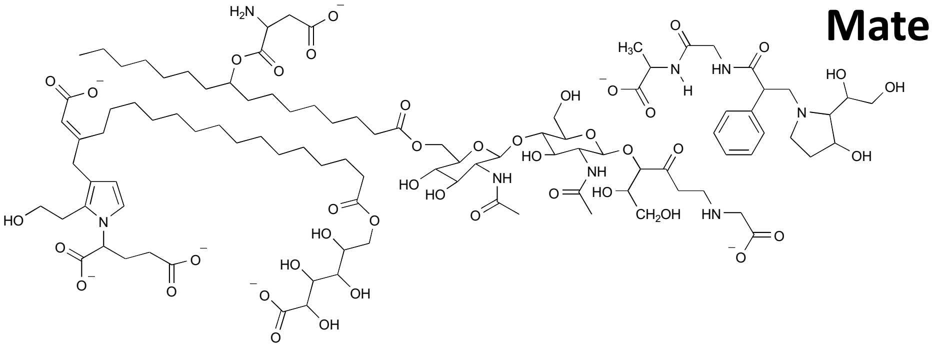
matéria vegetal → Moléculas menores → ácido fúlvico → ácido húmico → humina

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos:



Material húmico do solo



Material húmico da água do mar

Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Material húmico:

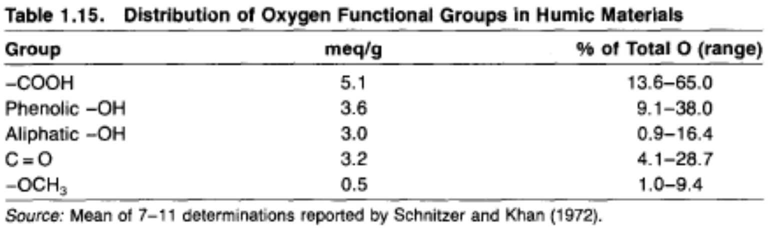


Table 1.15. Distribution of Oxygen Functional Groups in Humic Materials

Group	meq/g	% of Total O (range)
–COOH	5.1	13.6–65.0
Phenolic –OH	3.6	9.1–38.0
Aliphatic –OH	3.0	0.9–16.4
C=O	3.2	4.1–28.7
$-OCH_3$	0.5	1.0–9.4

Source: Mean of 7–11 determinations reported by Schnitzer and Khan (1972).

Ácido húmico

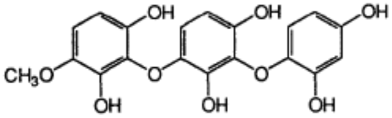


Figure 1.23. Flaig's model for humic acid structure. From Swain (1963). Reprinted by permission of Pergamon Press.

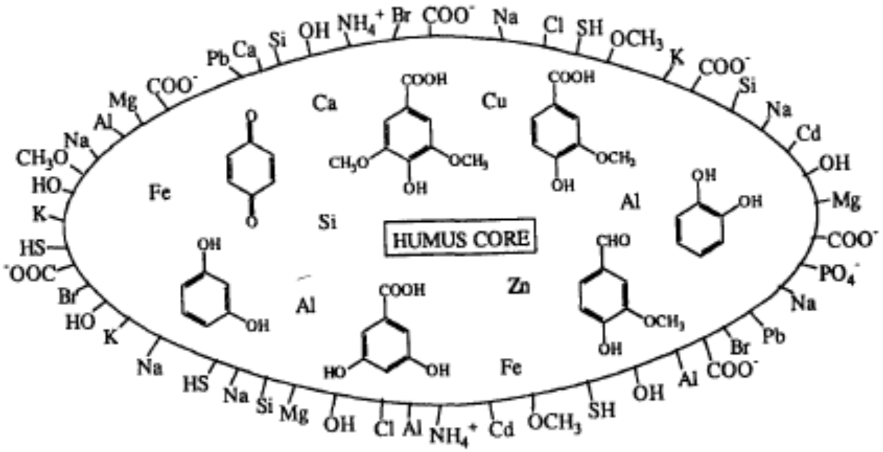


Figure 1.27. Gjessing's (1976) "eclectic" concept of humic material. Reprinted by permission of Lewis Publishers.

Ácido fúlvico

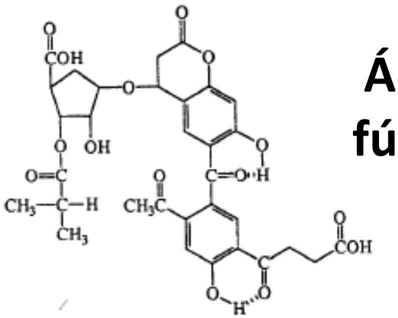


Figure 1.26. Leenheer's "average structural model" for freshwater fulvic acid. Reprinted from R. C. Averett et al., "Humic Substances in the Suwanee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures," U.S. Geological Survey report #87–557,

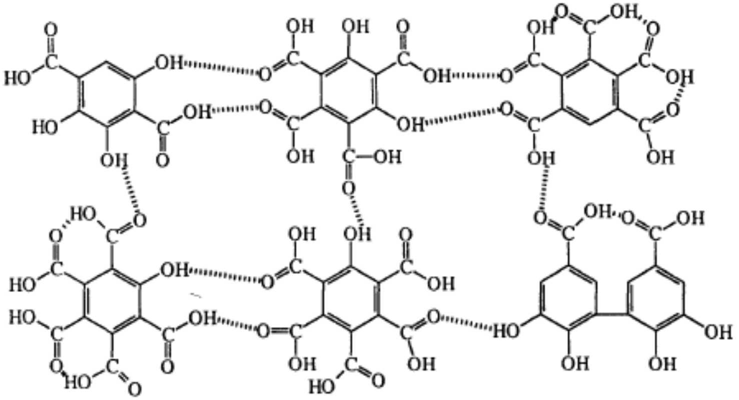
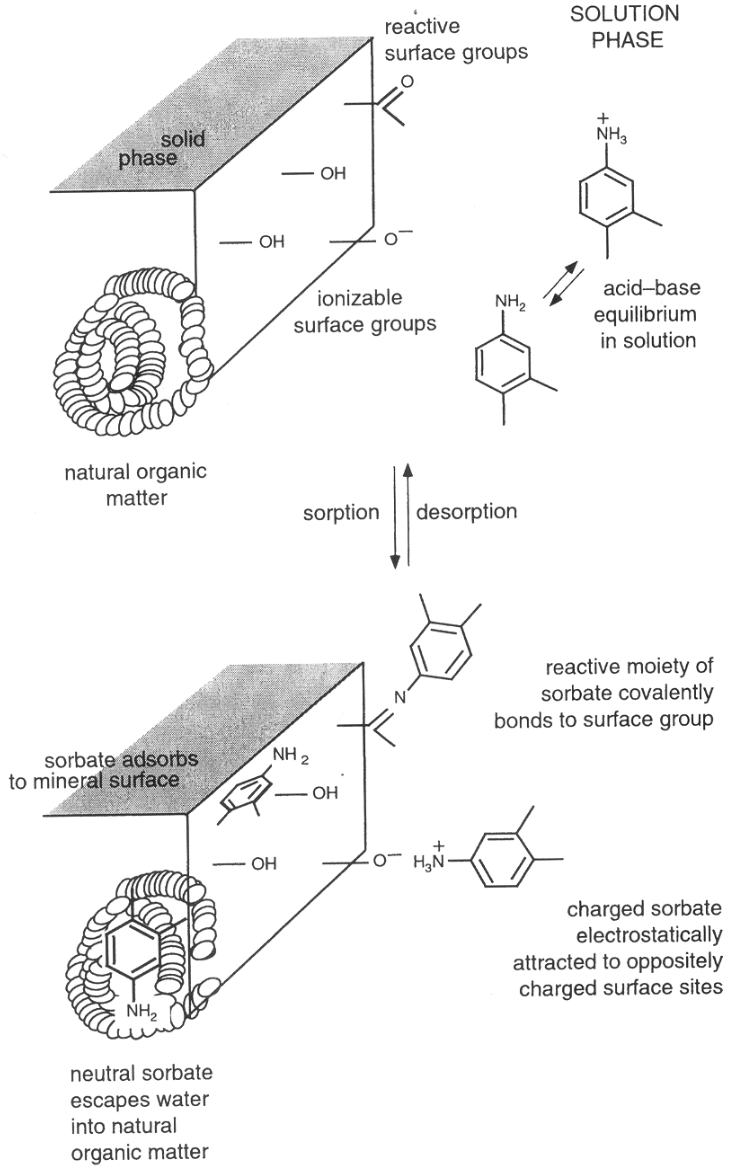


Figure 1.24. Schnitzer and Kahn's (1972) model for fulvic acid structure. Reprinted by permission of Marcel Dekker, Inc.

Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry, Larson, Weber, 1ª ed., Lewis Pub., Boca Raton, FL, EUA, 1994

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos:

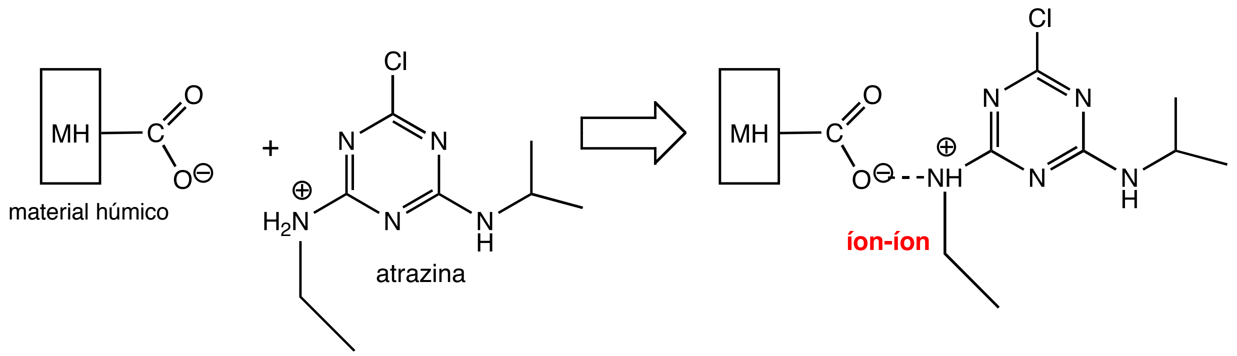

reactive
surface groups
SOLUTION
PHASE
O
solid
phase
$\overset{+}{NH_3}$
OH
OH
O⁻
NH_2
acid–base
equilibrium
in solution
ionizable
surface groups
natural organic
matter
sorption
desorption
N
reactive moiety of
sorbate covalently
bonds to surface group
sorbate adsorbs
to mineral surface
NH_2
OH
OH
O⁻
$H_3\overset{+}{N}$
charged sorbate
electrostatically
attracted to oppositely
charged surface sites
NH_2
neutral sorbate
escapes water
into natural
organic matter

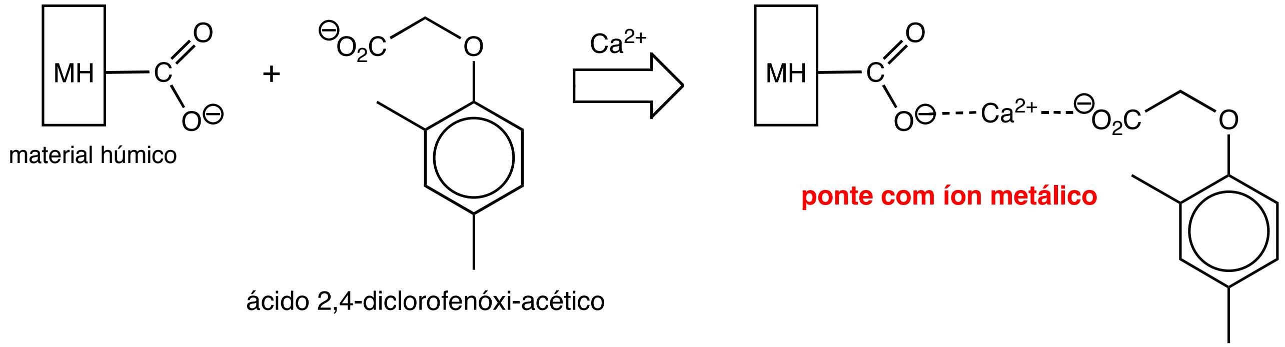
Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos:

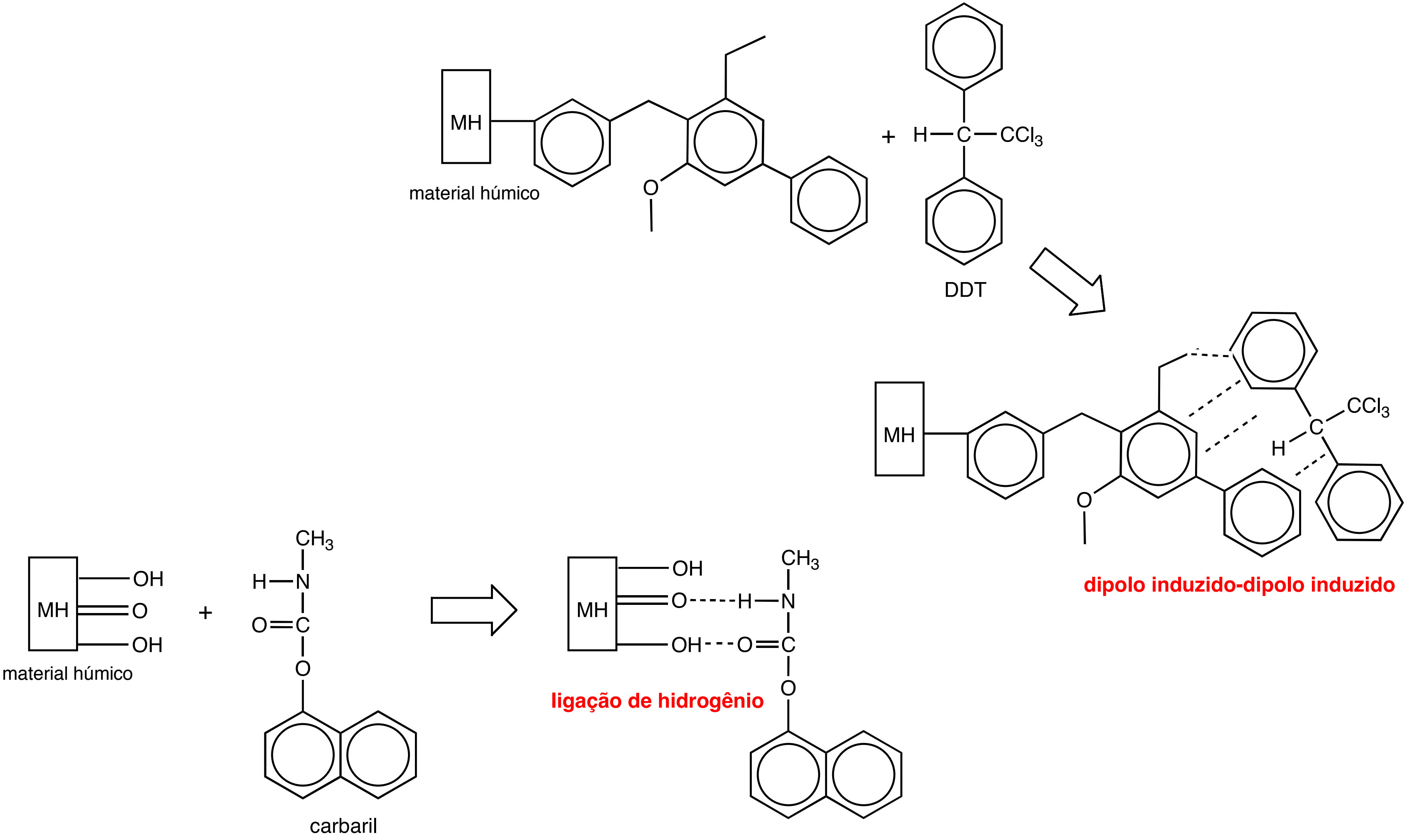
Interação de espécies com material húmico


MH
C
O
O⊖
material húmico
+
Cl
N
N
N
⊕
H2N
N
H
atrazina
MH
C
O
O⊖
⊕
NH
Cl
N
N
N
N
H
íon-íon


MH
C
O
O⊖
material húmico
+
⊖O2C
O
ácido 2,4-diclorofenóxi-acético
Ca2+
MH
C
O
O⊖
Ca2+
⊖O2C
O
ponte com íon metálico

Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos: *Interação de espécies com material húmico*

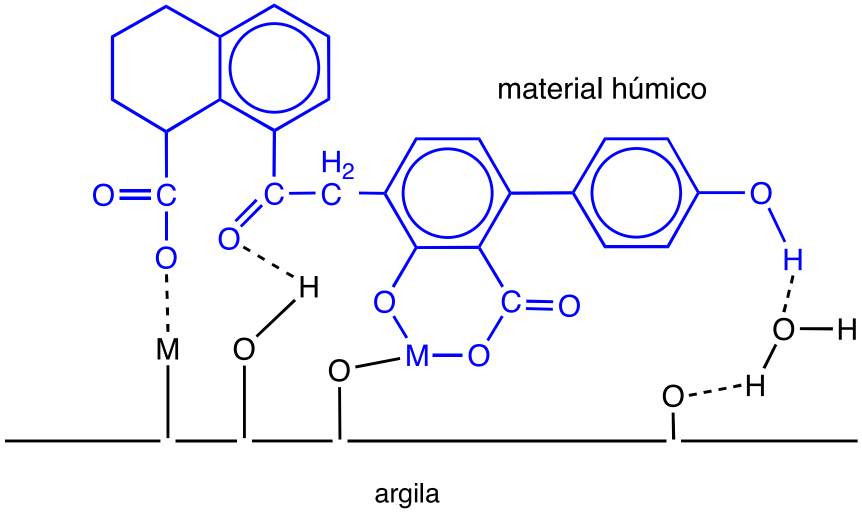

MH
material húmico
O
+
H
C
CCl3
DDT
MH
O
CCl3
C
H
MH
OH
O
OH
material húmico
+
CH3
H
N
O
C
O
carbaril
MH
OH
O
H
N
CH3
OH
O
C
O

dipolo induzido-dipolo induzido

ligação de hidrogênio

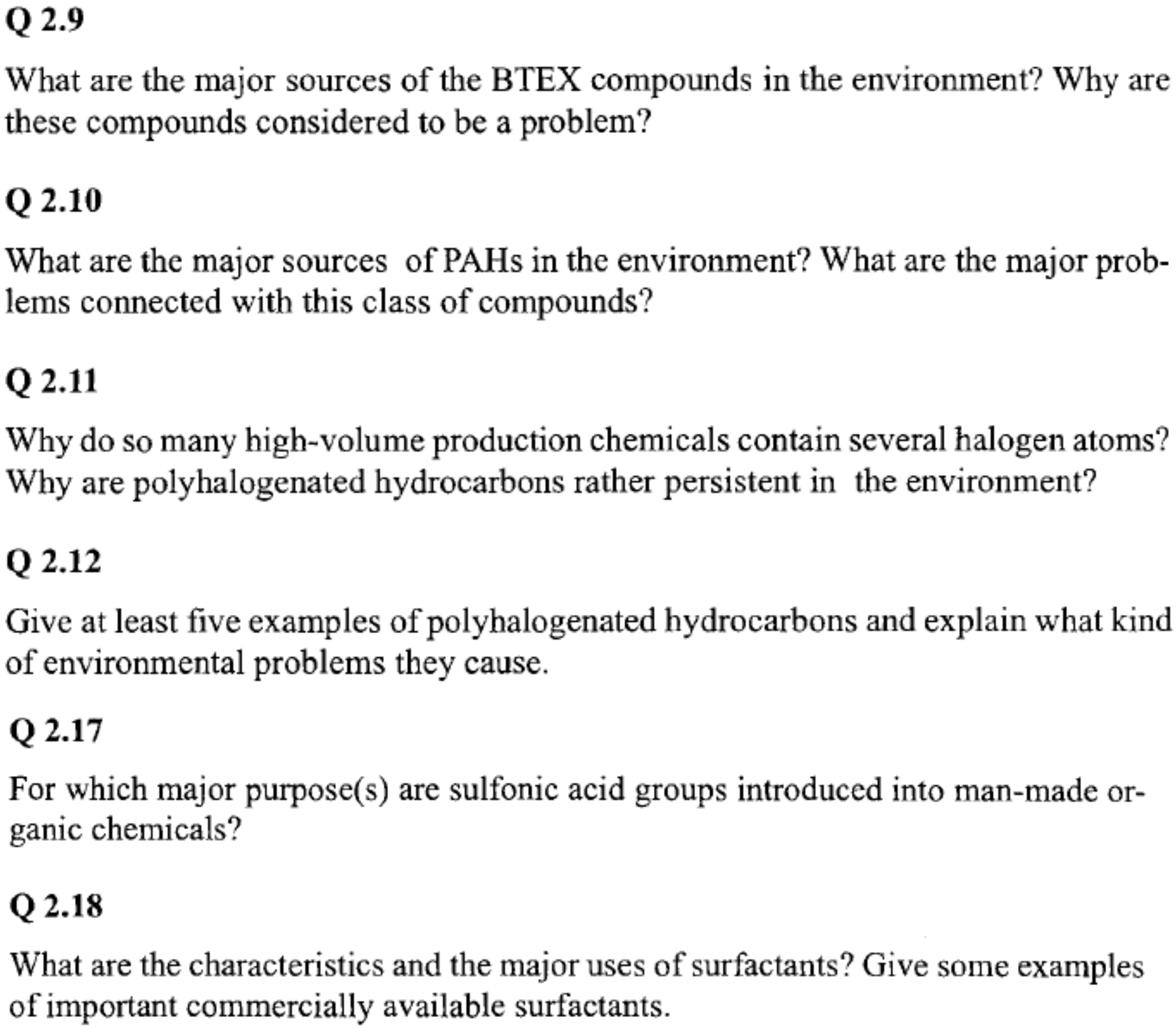
Propriedades importantes de um sistema ambiental

Solos: *Interação de material húmico com minerais*


material húmico
argila
O=C
O
M
C
O
H
O
H_2
C
O
M
O
O
C=O
O
H
O–H
H
O

Exercícios

Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003 – Capítulo 2



Q 2.9

What are the major sources of the BTEX compounds in the environment? Why are these compounds considered to be a problem?

Q 2.10

What are the major sources of PAHs in the environment? What are the major problems connected with this class of compounds?

Q 2.11

Why do so many high-volume production chemicals contain several halogen atoms? Why are polyhalogenated hydrocarbons rather persistent in the environment?

Q 2.12

Give at least five examples of polyhalogenated hydrocarbons and explain what kind of environmental problems they cause.

Q 2.17

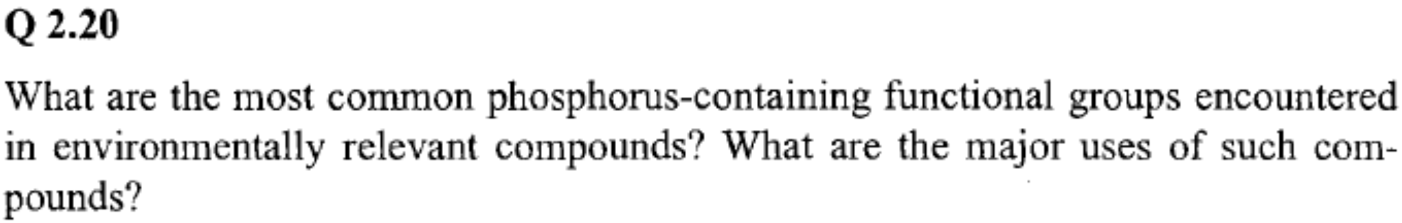
For which major purpose(s) are sulfonic acid groups introduced into man-made organic chemicals?

Q 2.18

What are the characteristics and the major uses of surfactants? Give some examples of important commercially available surfactants.

Exercícios

Environmental Organic Chemistry, Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2ª ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003 – Capítulo 2



Q 2.20

What are the most common phosphorus-containing functional groups encountered in environmentally relevant compounds? What are the major uses of such compounds?