



Tipos de transformações e interações com o Ambiente

CEN5738 Ecotoxicologia

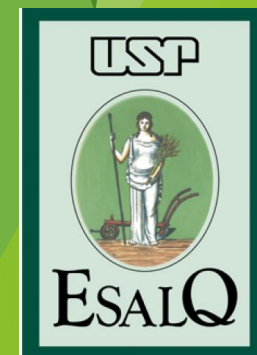
Prof. Dr. Ernani Pinto - ernani@usp.br

Prof. Dr. Diego Martinez - diego.martinez@Innano.cnpem.br

Profa. Dra. Vera Lucia Scherholz de Castro - vera-lucia.castro@embrapa.br

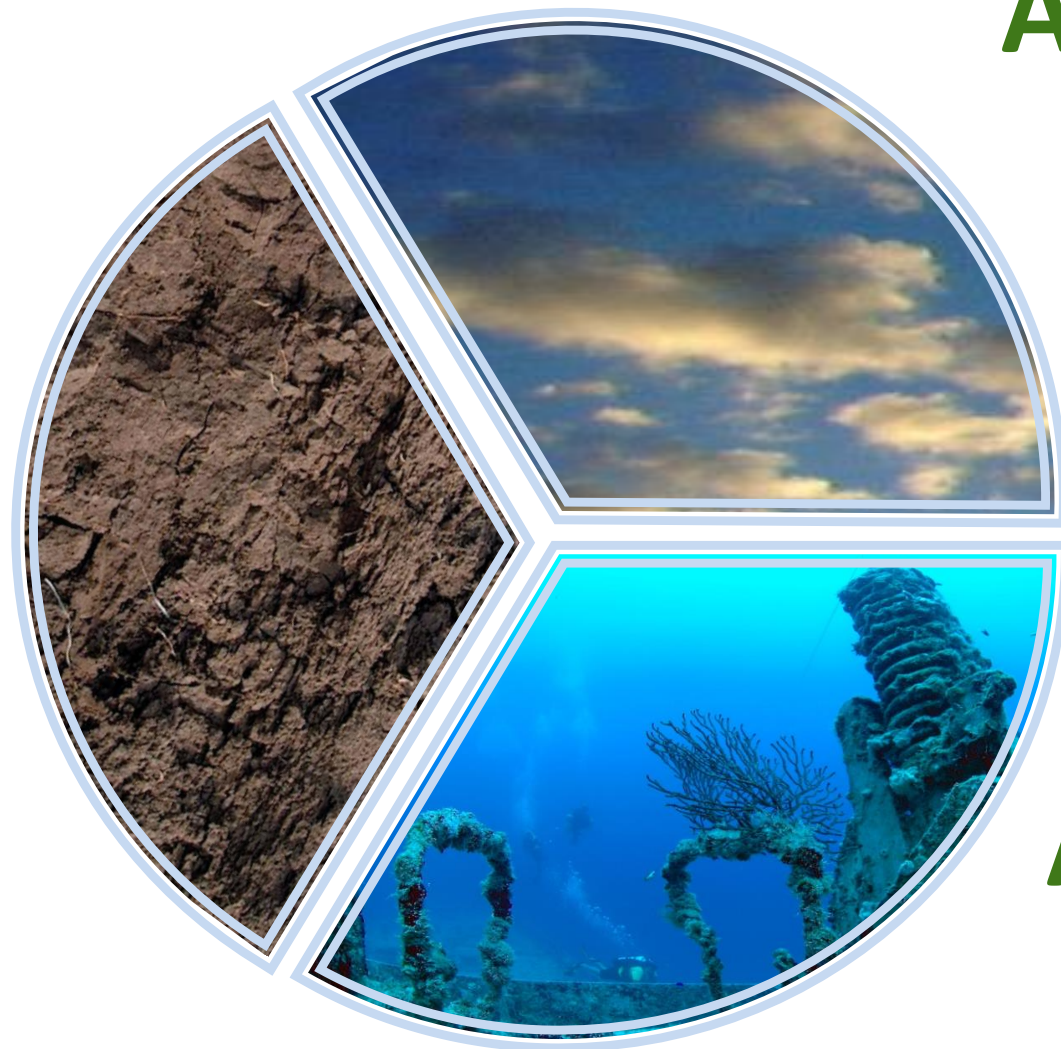
Universidade de São Paulo

CENA - USP



1. Introdução

Solo



Ar

Água

1. Introdução

Transformações Abióticas e Bióticas

Transformações (reações químicas) bióticas e abióticas são o que compõem os ecossistemas.

Transformações bióticas necessariamente envolvem seres vivos dentro de um ecossistema; como plantas, animais e bactérias.

Enquanto as **abióticas** são reações com mecanismos que **não envolvem componentes vivos**; ocorrem na água, solo e atmosfera.

A maneira como esses componentes interagem é fundamental em um ecossistema.

1. Introdução

Transformações Bióticas

Os organismos degradam compostos.

A maior parte da degradação biótica ocorre na água, solo, sedimento e biota.

No entanto, esses processos determinam os tipos de compostos que são emitidos para a atmosfera. Basicamente, as transformações bióticas podem ser uma combinação de processos biológicos e não biologicamente mediados, incluindo hidrólise, oxidação e redução.

Existem também processos completamente mediados biologicamente, especialmente a conjugação. As reações de conjugação ligam quimicamente produtos de hidrólise, oxidação e redução (ou seja, metabólitos de fase I) a glutatona, açúcares ou aminoácidos, de modo que os metabólitos subsequentes (ou seja, metabólitos de fase II) tenham maior solubilidade aquosa e, espera-se, menos toxicidade do que o composto de origem.

Certas moléculas resistem à biodegradação no ambiente. Sua estrutura os torna pouco atraentes como receptores de elétrons e doadores para micróbios. Essa recalcitrância é uma função tanto da estrutura química quanto das preferências dos microrganismos para aceitação de elétrons e carbono.

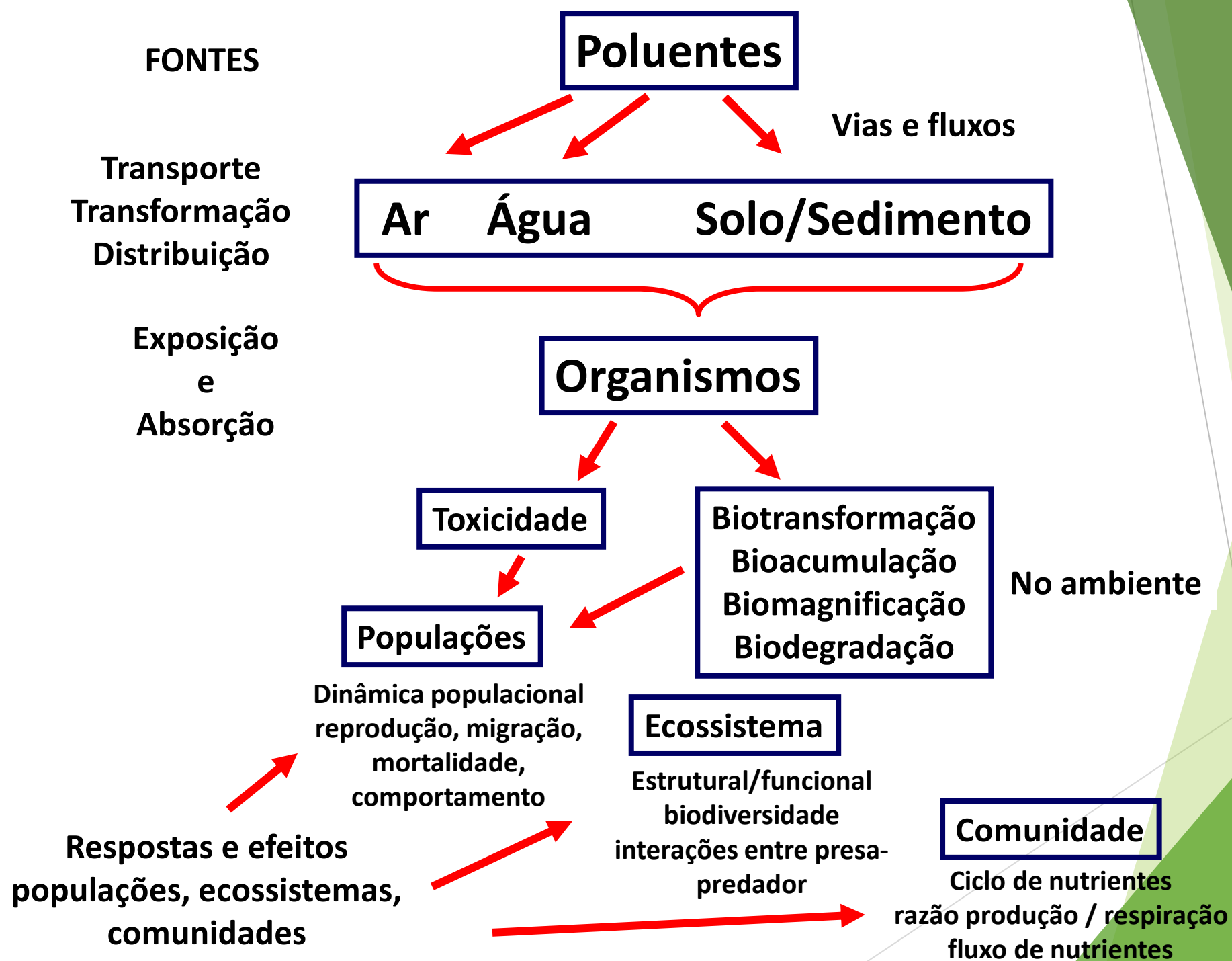
1. Introdução

Transformações Abióticas

As transformações abióticas podem incluir oxidações ou reduções químicas em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos, respectivamente. As transformações podem tornar o produto químico mais ou menos tóxico, dependendo da reação envolvida. A degradação envolve a quebra de um produto químico em moléculas menores. A degradação abiótica pode ocorrer por meio de reações do produto químico com oxigênio, ácidos, álcalis, outros produtos químicos ou por exposição à luz solar ('fotólise' ou 'fotodegradação').

Se um produto químico resiste a degradações bióticas e abióticas, é denominado um produto químico “persistente”. Alguns produtos químicos especialmente persistentes, como o diclorodifeniltricloroetano, por exemplo, podem permanecer em solos e sedimentos por décadas.

Os produtos químicos também podem ser transferidos via cadeia alimentar (“transferência trófica”). Certos produtos químicos que são lipofílicos (isto é, se acumulam em gordura) podem atingir concentrações cada vez maiores em animais cada vez mais altos na cadeia alimentar. Tal processo é chamado de “biomagnificação” ou “bioamplificação”.



Transformações de poluentes

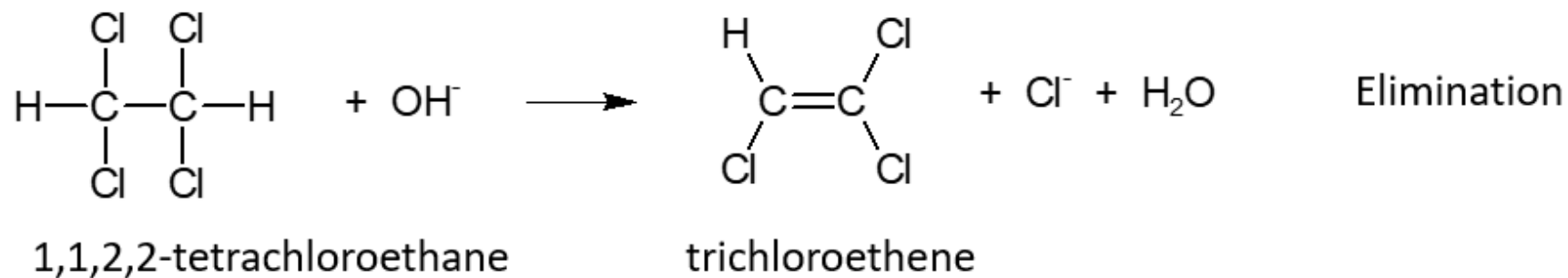
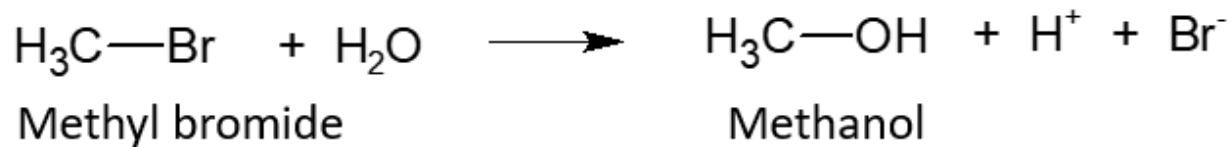
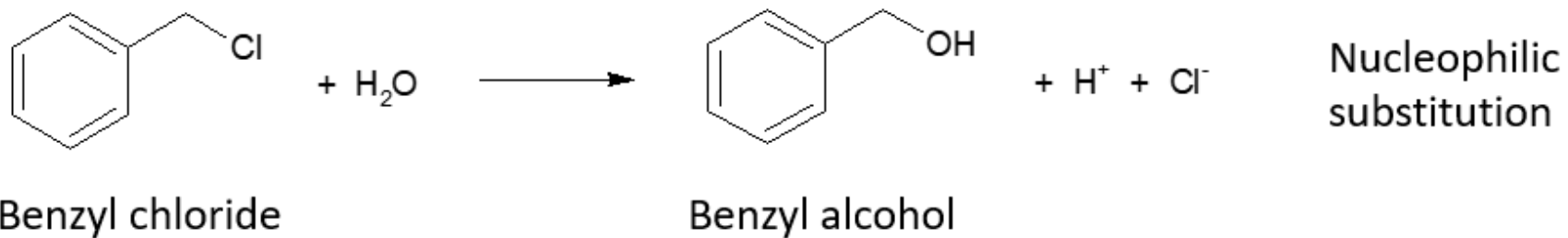
Abióticas: alterações químicas e fotoquímicas decorrentes de variações do ambiente: fotólise direta e indireta, hidrólise, reações redox, etc.

Transformações de poluentes

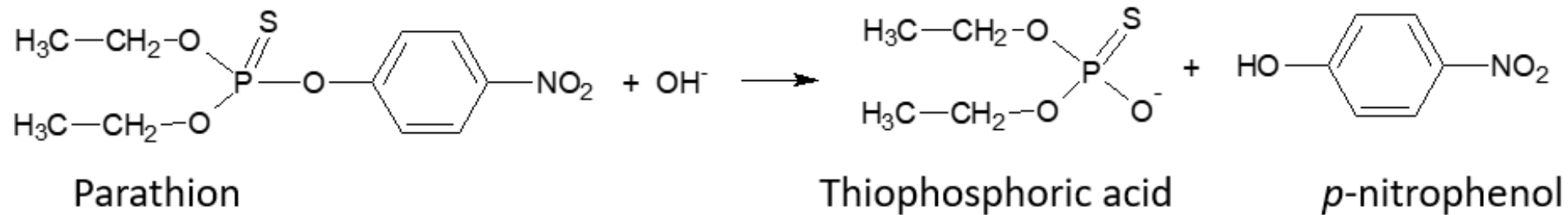
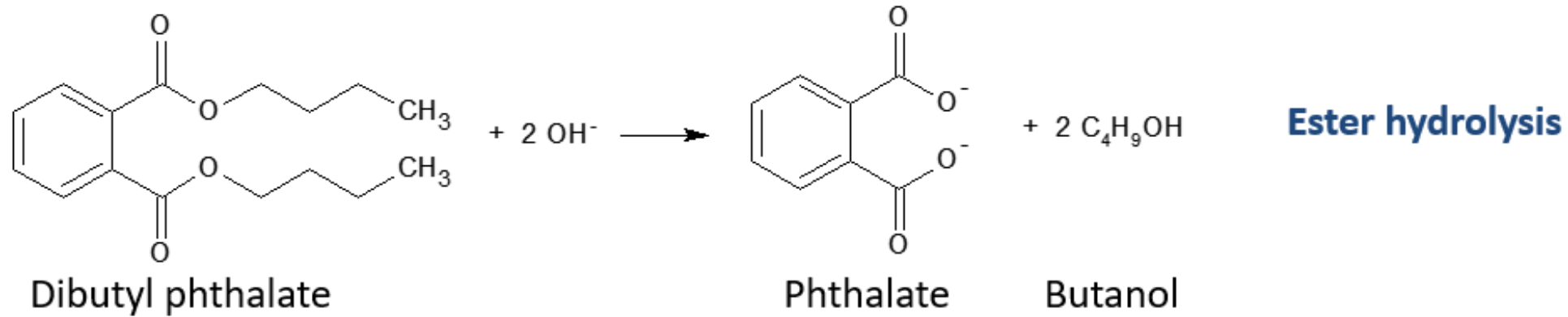
Bióticas: alterações moleculares que necessariamente envolvem organismos: fase 1 e fase 2.

Degradações microbianas, biotransformações em organismos mais complexos, por exemplo.

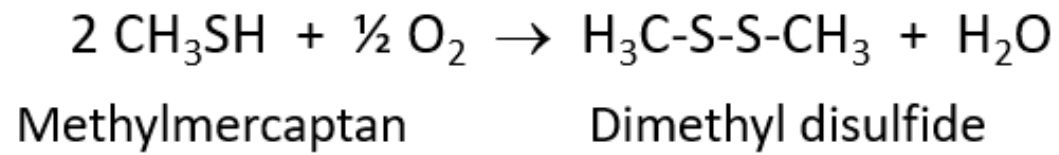
Transformações químicas de poluentes orgânicos - Exemplos



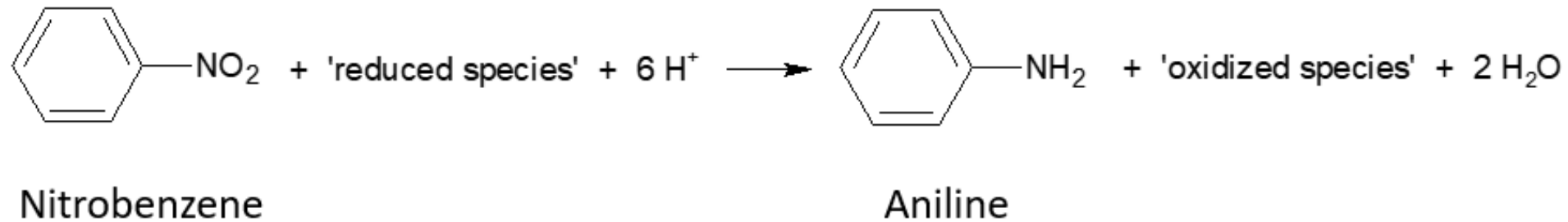
Transformações químicas de poluentes orgânicos - Exemplos



Transformações químicas de poluentes orgânicos - Exemplos



Oxidation



Reduction

Hidrólise

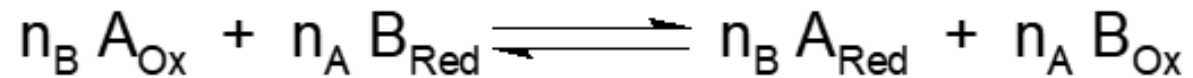
- **Substituição de átomo ou grupo funcional por molécula de água ou ânion hidroxônio.**
- **Processo muito importante em águas naturais.**
- **Os produtos da hidrólise são mais polares do que os compostos originais, que têm propriedades ambientais diferentes.**
- **Normalmente, os produtos da hidrólise apresentam menor risco ambiental do que os compostos originais.**
- **A hidrólise é geralmente considerada como uma reação irreversível e é frequentemente catalisada por íons H^+ ou OH^-**

Hidrólise

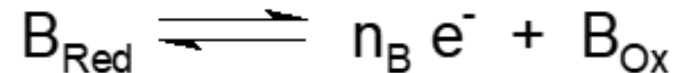
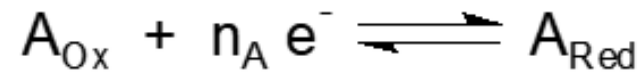
Compounds resistant to hydrolysis	Compounds amenable to hydrolysis
Alkanes, alkenes, alkynes	Alkylhalogenides
Aromatic and polyaromatic hydrocarbons	Amides of carboxylic acids
Halogen- and nitro-derivatives of PAHs	Alkylamines
Arylamines	Carbamates
Alcohols, phenols, glycols	Carboxylic acid esters
Ethers	Epoxides
Aldehydes, ketones	Carboxylic acid nitriles
Carboxylic acids	Phosphoric acid esters
Sulfoacids	Sulfuric acid esters

Reações redox

- Reações baseadas na transferência de elétrons de compostos redutores para oxidantes:



Two half-reactions:



- A oxidação é o principal processo de transformação da maioria dos compostos orgânicos na troposfera e também participa da transformação de diversos poluentes nas águas superficiais.

Reações redox

Exemplos de oxidantes ambientais importantes presentes na atmosfera em concentrações suficientes, que reagem prontamente com compostos orgânicos:

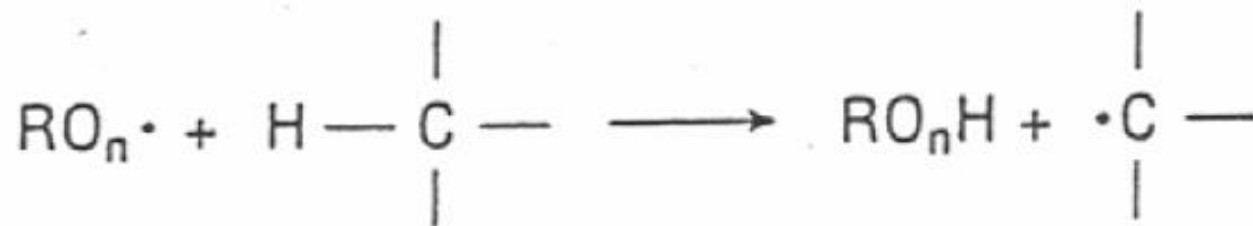
- Radicais alcoxi RO•
- Radicais peroxi ROO•
- Radicais hidroxí OH•
- Oxigênio singlete $^1\text{O}_2$
- Ozônio O_3

Esses oxidantes são gerados principalmente a partir de reações fotoquímicas na atmosfera.

Reações redox

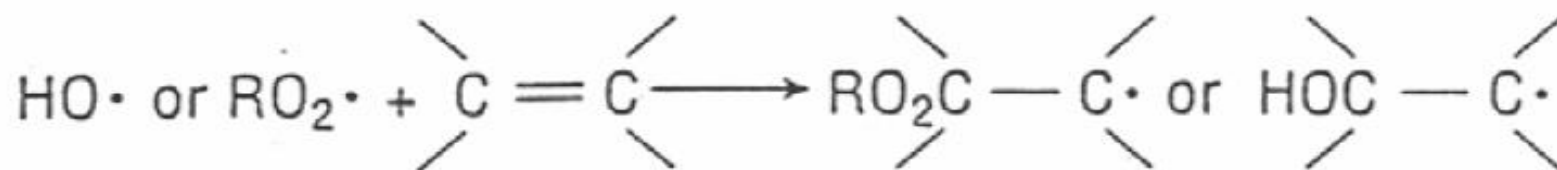
Principais vias de reação para a oxidação ambiental:

- Transferência de átomos H



R = alkyl or H; n = 1 or 2

- Adição de ligações duplas OH•

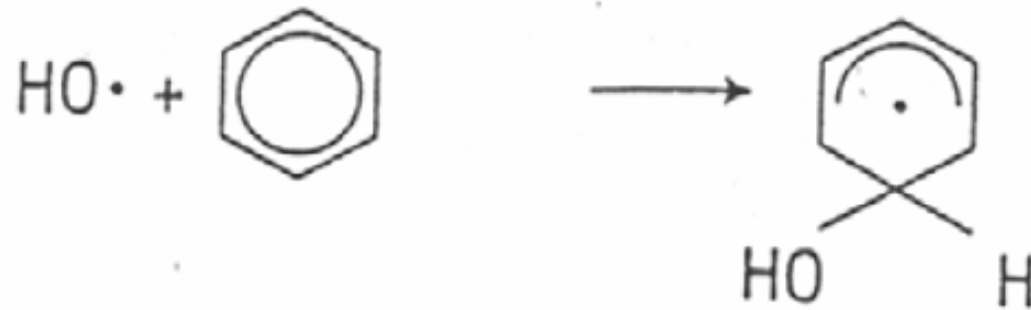


R = alkyl or H

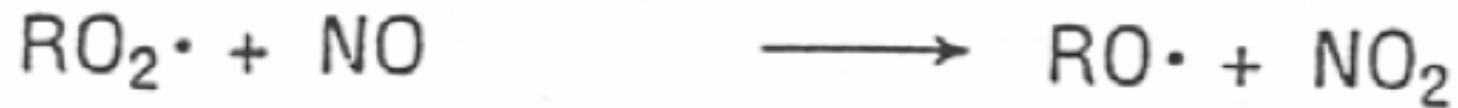
Reações redox

Principais vias de reação para a oxidação ambiental:

- Adição a compostos aromáticos



- Transferência de O de $\text{ROO}\cdot$ para espécies nucleofílicas



Reações redox

Taxa de oxidação:

$$R_{ox} = k_{ox} \cdot [C] \cdot [OX]$$

R_{ox} ... taxa de oxidação [mol.l-1.s-1]

k_{ox} ... constante de velocidade de oxidação [l.mol-1.s-1]

[C] ... concentração do composto [mol.l-1]

[OX] ... concentração de oxidante [mol.l-1]

Meias-vidas para oxidação troposférica de vários compostos orgânicos no hemisfério norte:

Compound	Half-live [d]
Alkanes	1 - 10
Alcohols	1 - 3
Aromatics	1 - 10
Olefins	0.06 - 1
Halomethanes	100 - 47,000

Reações redox

Redução

Transferência de elétrons do agente redutor (que é oxidado) para o composto reduzido.

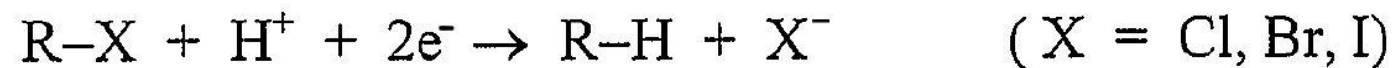
Redução de ambientes na natureza:

Águas e solos subterrâneos, sedimentos aquáticos, lodo de esgoto, solos turfosos alagados, hipolímnio de lagos estratificados, sedimentos livres de oxigênio de rios eutróficos.

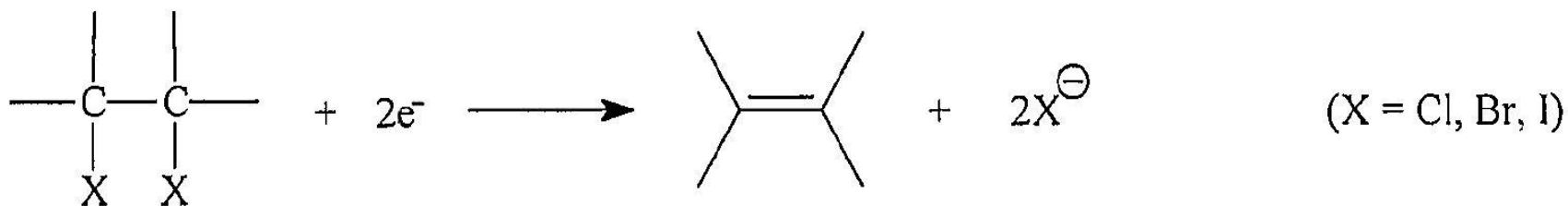
Reações redox

Transformações ambientais redutivas:

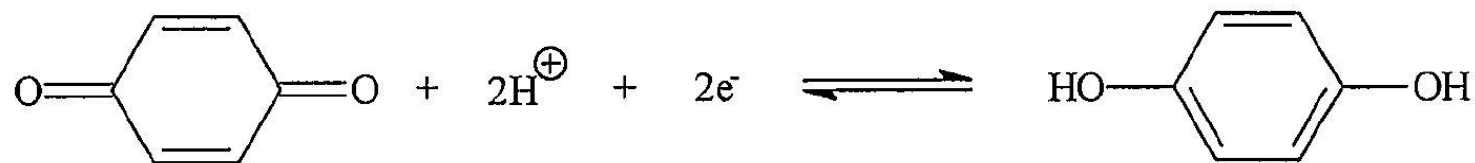
1. Hidrogenólise



2. Desalogenação vicinal



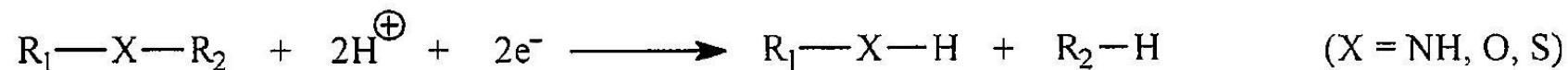
3. Redução de quinona



Reações redox

Transformações ambientais redutivas:

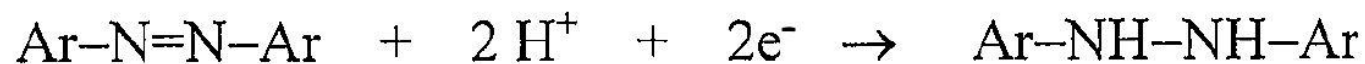
4. Desalquilação redutiva



5. Redução nitroaromática



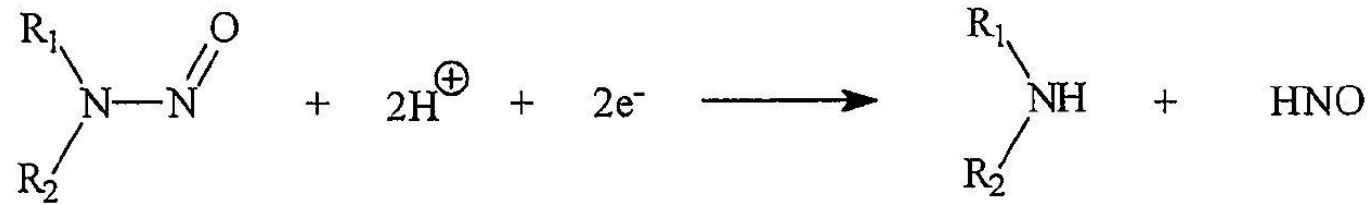
6. Redução azo aromática



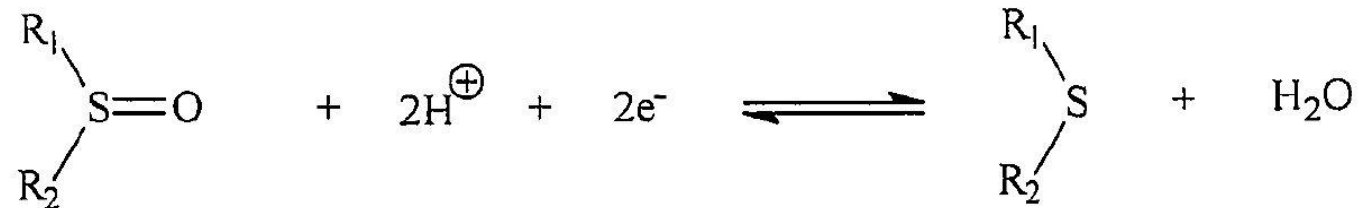
Reações redox

Transformações ambientais redutivas:

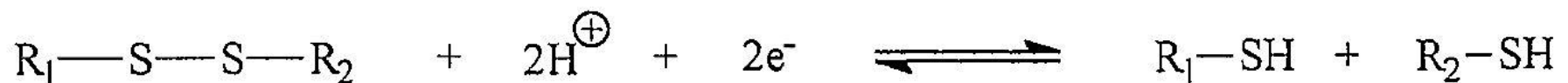
7. Redução de N-nitrosoamina



8. Redução de sulfóxido

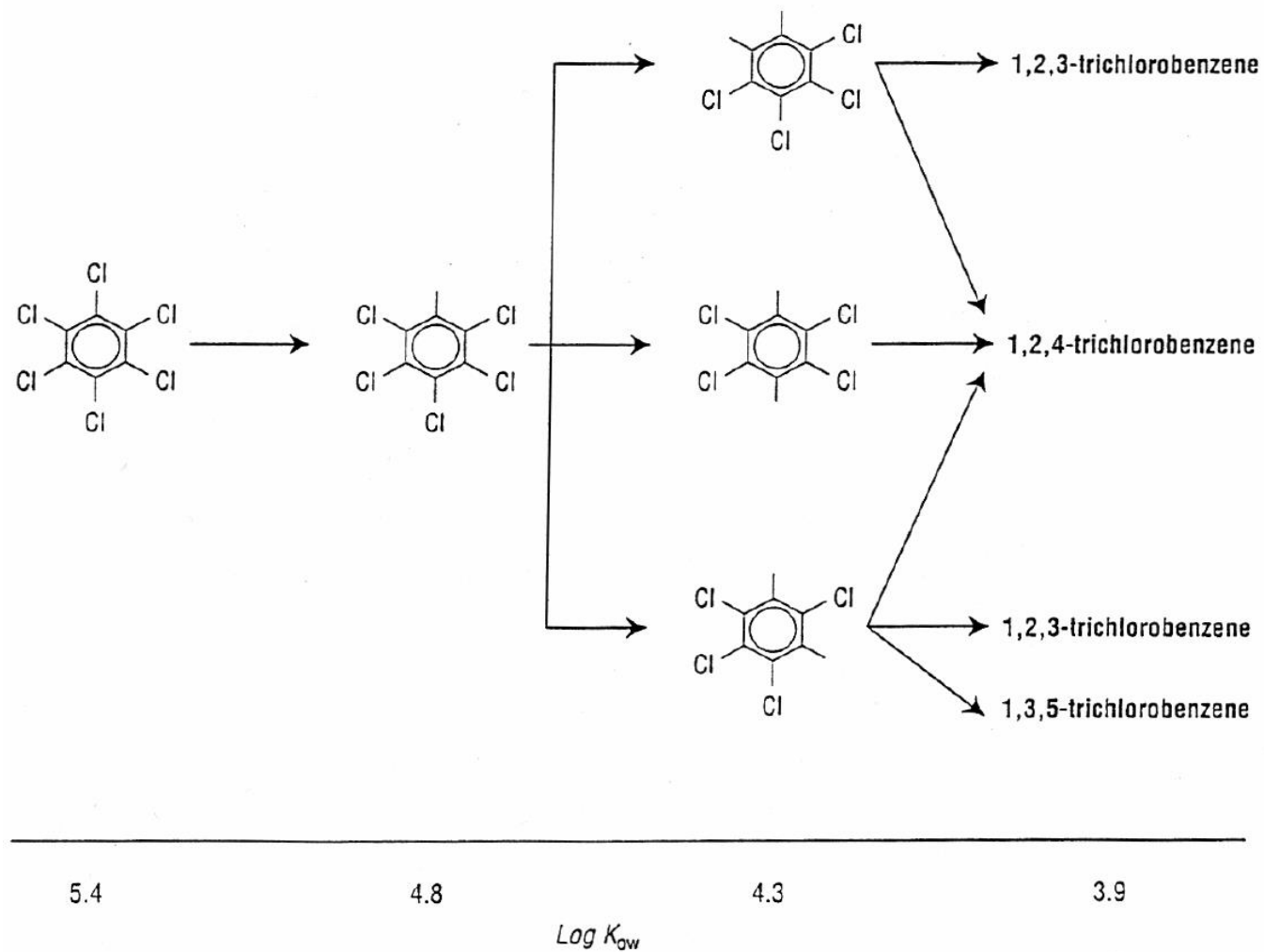


9. Redução de dissulfeto

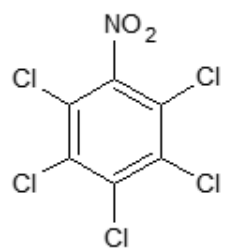


Reações redox

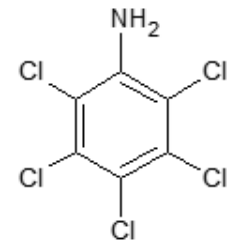
Desalogenação redutiva de HCB:



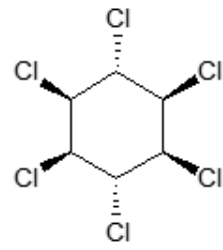
Reações redutoras selecionadas (anaeróbicas) de xenobióticos



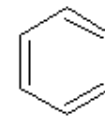
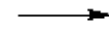
Pentachloro-
nitrobenzene



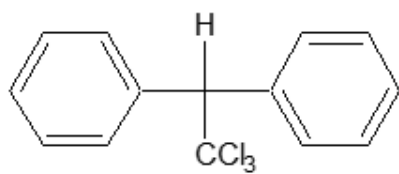
Pentachloro-
nitroaniline



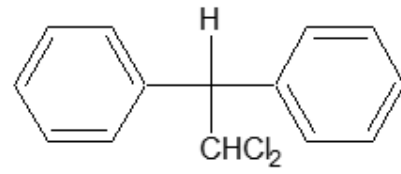
Lindane



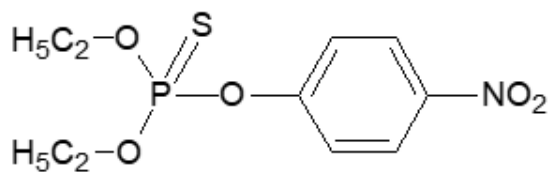
Benzene



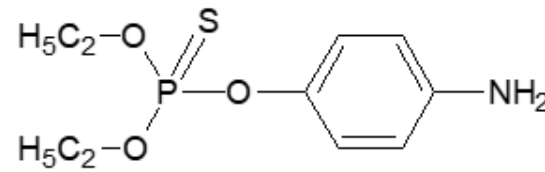
DDT



DDD



Parathion



Amino-parathion

Processos de transformação fotoquímica

Fotoquímica

Estudo das reações químicas que ocorrem com a absorção da luz por átomos ou moléculas.

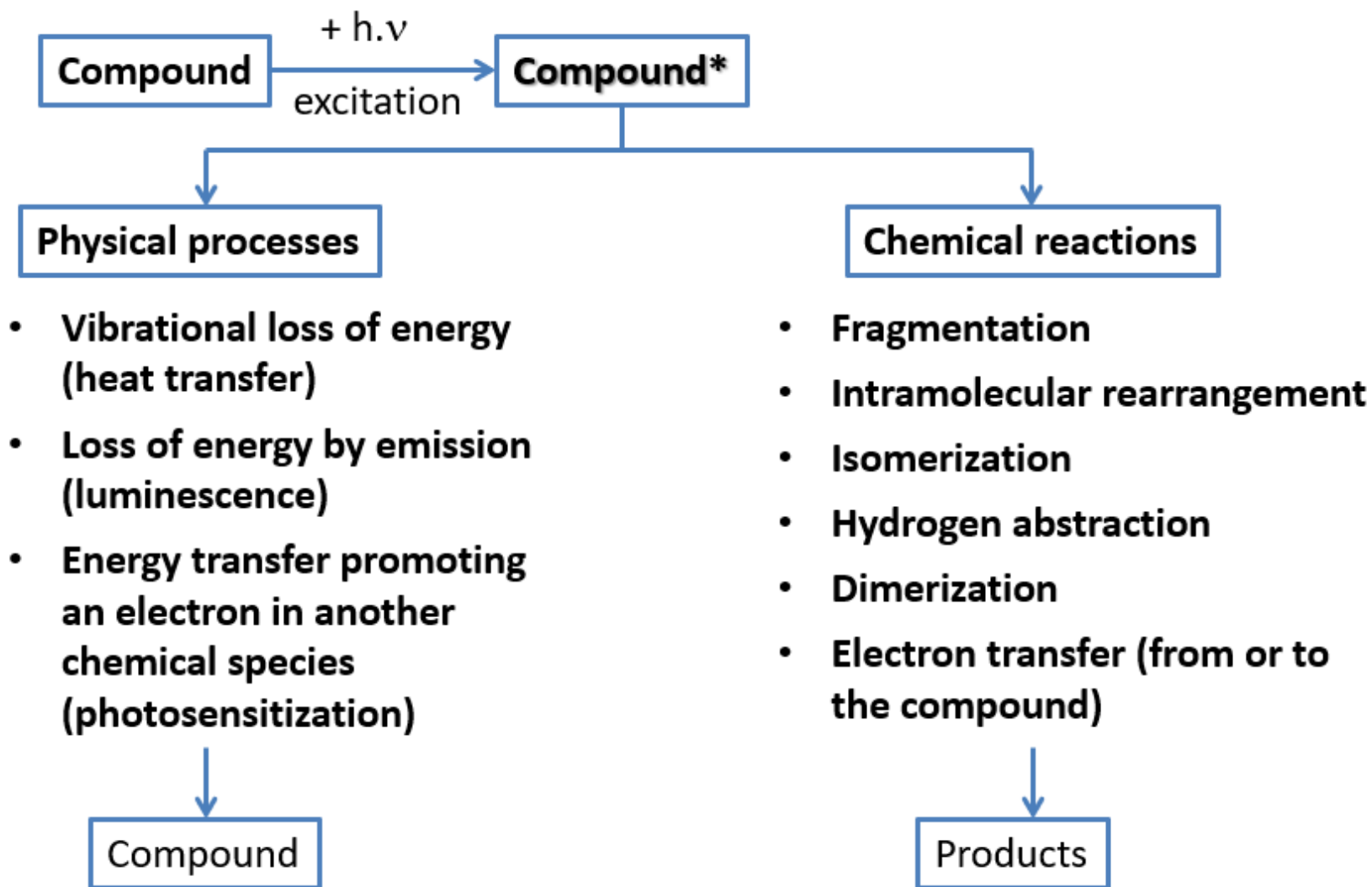
Exemplos:

Fotossíntese, degradação de plásticos, formação de vitamina D com a luz solar.

Princípio: absorção de fótons (UV, VIS) por átomo ou molécula.

Mudanças induzidas pela energia adquirida: física/químico.

Processos de transformação fotoquímica



Processos de transformação fotoquímica

Os processos ambientais fotoquímicos ocorrem em:

Atmosfera

Parte superior da hidrosfera

Superfície da pedosfera

Superfície da vegetação

O processo fotoquímico ambiental típico abrange 3 etapas:

- 1.** Absorção de fóton > excitação de átomo ou molécula (eletrônica).
- 2.** Processo fotoquímico primário > transformação do estado excitado eletrônico, desexcitação.
- 3.** Reações secundárias de compostos resultantes de processos fotoquímicos primários.

Processos de transformação fotoquímica

Para processos fotoquímicos duas exigências são essenciais:

Capacidade de absorção de fótons pelo composto;

Presença de ligações duplas (conjugadas);

Ciclos aromáticos;

Quantidade suficiente de energia solar;

A absorção direta de fótons leva a:

Clivagem;

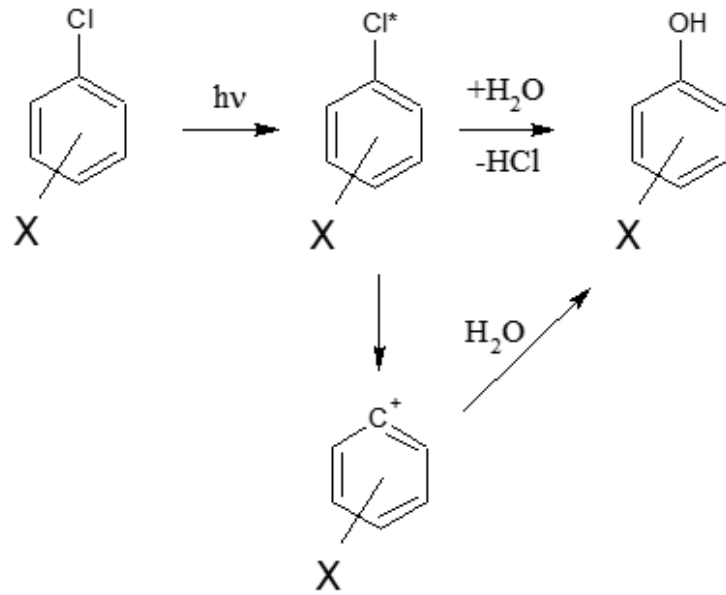
Dimerização;

Oxidação;

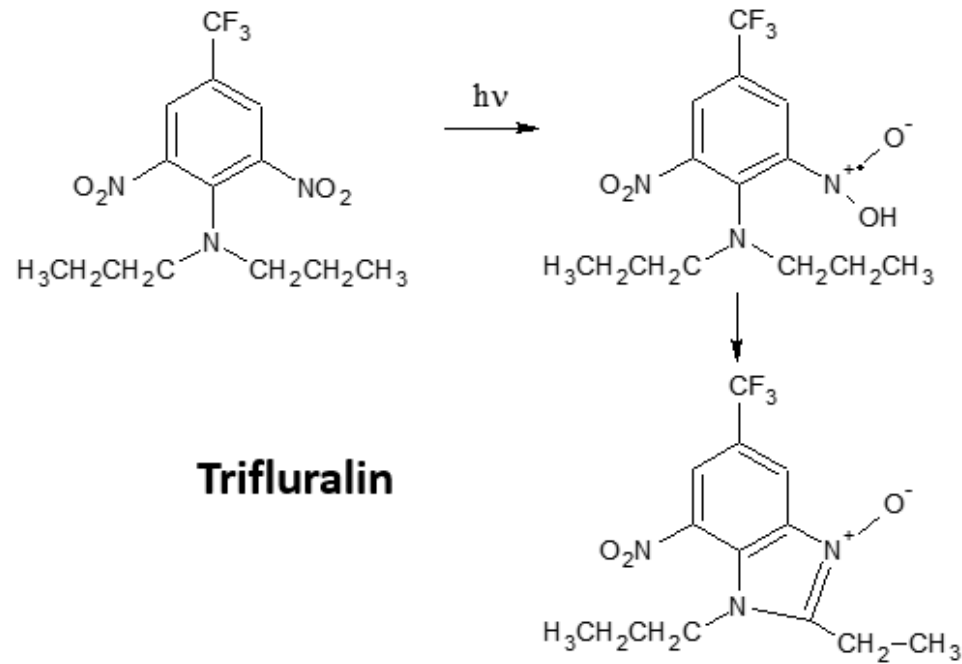
Hidrólise;

Rearranjos;

Transformações fotoquímicas selecionadas



Chlorobenzene derivatives



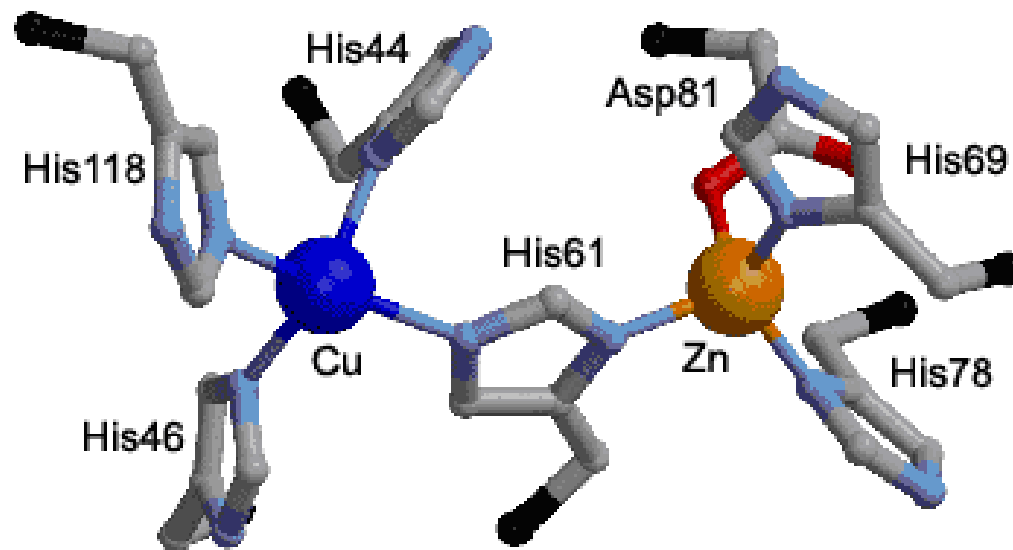
Trifluralin

2

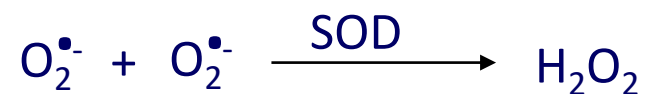
Compostos químicos de interesse em Ecotoxicologia

- ▶ Orgânicos persistentes, praguicidas, herbicidas e alguns metais pesados
- ▶ Produtos químicos produzidos pelo homem, no entanto, nem todos tem implicações ecotoxicológicas
- ▶ Metais pesados, nem todos tem implicações ecotoxicológicas (Non-Essential Heavy Metals; NEHMs)

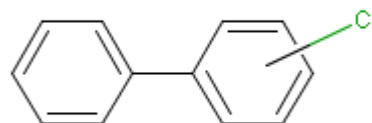
- ▶ Metais pesados – Alguns são Co-fatores de Enzimas



Superóxido-dismutase - SOD



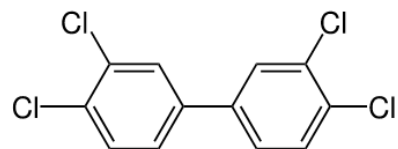
PCBs – Propriedades Fisico-Químicas Brasil: Ascarel (aroclor®)



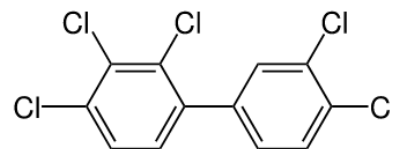
Propriedade F/Q	Valor	Unidades
Ponto Ebulição	340 - 375	°C
Log P	6,2	sem
Solubilidade em água	0,1	mg/L
Pressão de Vapor	4,94 x 10 ⁻⁴	mmHg

Hazardous Substances Data Bank (HSDB)
<https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>

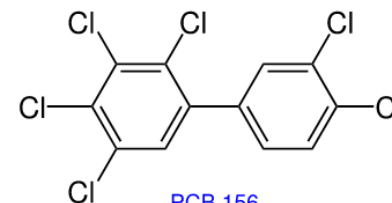
PCBs – Propriedades Fisico-Quimicas



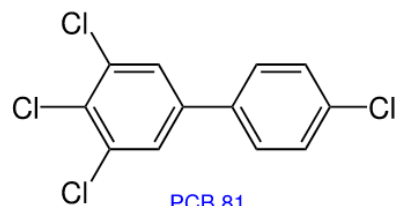
PCB 77



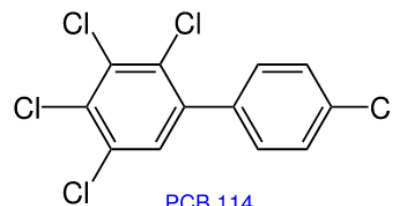
PCB 105



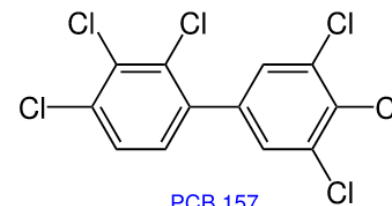
PCB 156



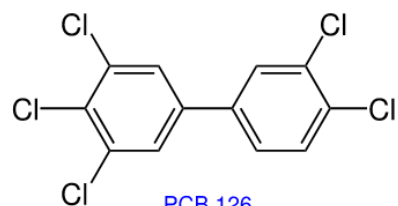
PCB 81



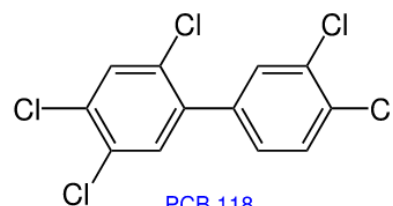
PCB 114



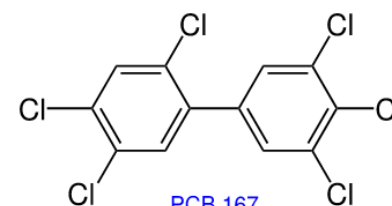
PCB 157



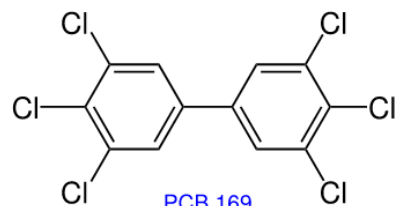
PCB 126



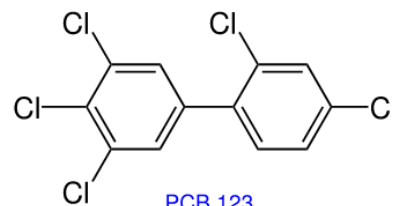
PCB 118



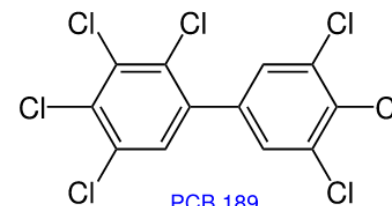
PCB 167



PCB 169



PCB 123



PCB 189

Hazardous Substances Data Bank (HSDB)

<https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>



2

Compostos químicos de interesse em Ecotoxicologia

- ▶ **Metais pesados:** - Pb, Hg, Cd, As, Fe, Cu, Mn, Ni, Ag, Be:
- ▶ Estão naturalmente presentes no meio ambiente, no entanto, grande parte é liberada pelo homem
- ▶ **Pb, Hg, Cd** são muito estudados em ecotoxicologia pois **não são metais essenciais** e por isso sua presença em organismos é um indicador de contaminação

- ▶ Arsênio (As), embora seja um metal essencial em níveis traço, é altamente tóxico e muito usado como praguicida e tem interesse especial em ecotoxicologia
- ▶ **Pb, Hg, Cd e As são importantes interferentes endócrinos e imunossupressores**
- ▶ **Mercúrio (Hg)**
 - ▶ Não apresenta função biológica
 - ▶ Altamente tóxico (forma orgânica)

2

Compostos químicos de interesse em Ecotoxicologia

- ▶ Por isso, Hg é o mais sério problema de poluição por metais pesados
- ▶ Hg Especificação: Hg^0 , Hg^{2+} , MeHg^+ , e SeHgMe

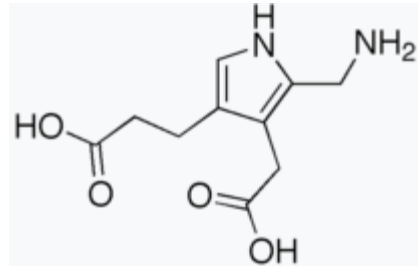
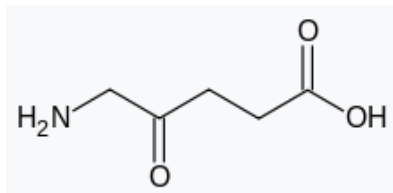
- ▶ **Especiação:** A especiação química descreve as diferentes formas (espécies) em que um elemento existe num sistema. As espécies de metais em sistemas aquáticos incluem o metal livre hidratado, complexos orgânicos e inorgânicos, metais ligados a partículas sólidas, coloidais ou microorganismos. A biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dos íons metálicos está diretamente ligada à sua especiação.

Biomarcadores

Tabela 2: Alguns biomarcadores utilizados em ambientes aquáticos. AChE: acetilcolinesterase; EROD: Etoxiresorufina *O*-desetilase.

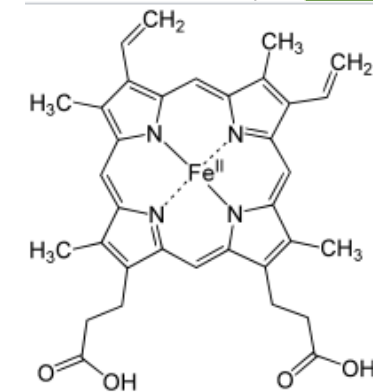
Biomarcador	Organismo	Poluente
Inibição da AChE	Peixes, moluscos e crustáceos	Pesticidas organofosforados e carbamatos
Indução de metalotioninas	Peixes	Metais como Zn, Cu, Cd, Hg
Indução da EROD ou citocromo P450 1A	Peixes	PAH, PCB planares, dioxinas
Inibição da ALA-D	Peixes	Chumbo
Indução de vitelogenina	Peixes jovens e machos	Substâncias estrogênicas
Formação de adutos de DNA	Peixes, moluscos	PAHs, praguicidas - amino triazinas

Inibição da ALA-D por Chumbo



Delta-aminolevulinic acid dehydratase

Co-fator: Zn

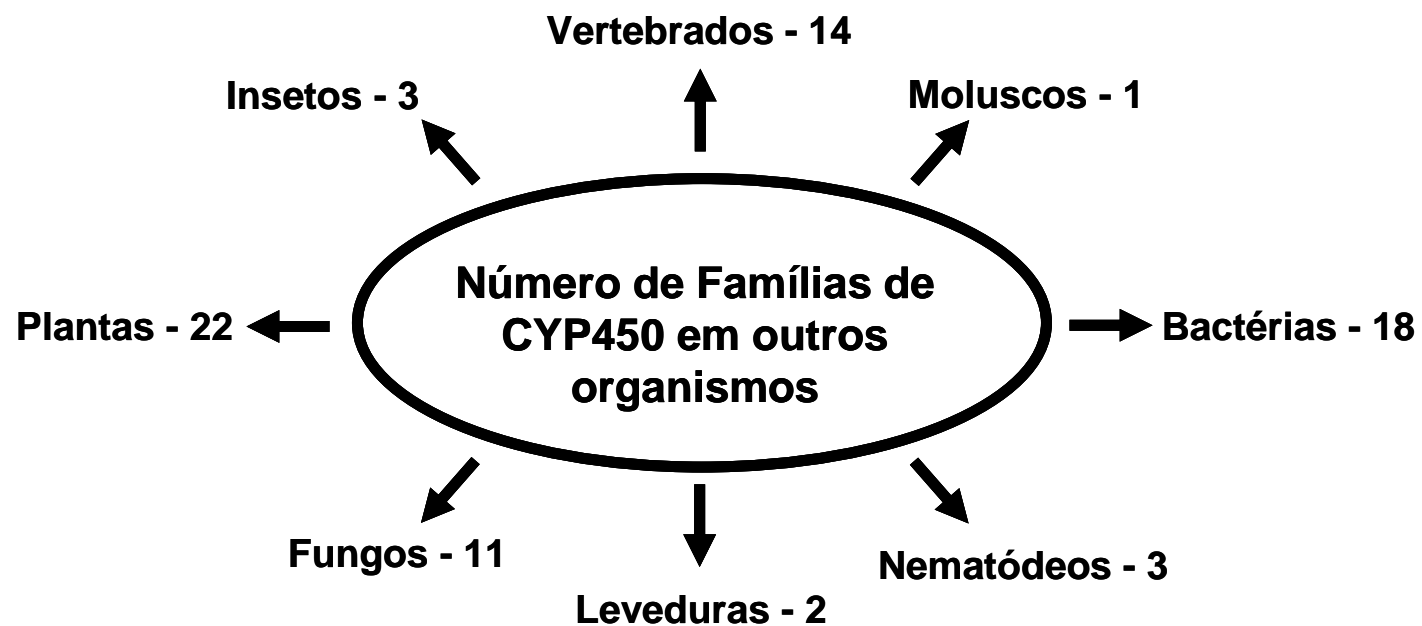


Mecanismos de Biotransformação

Algumas enzimas envolvidas no metabolismo de poluentes.

Fase I	Fase II
Álcool e Aldeído desidrogenases Citocromo P450 - monooxigenases Flavina - monooxigenases Monoamino oxidase Xantina oxidase Esterases	Glutathiona transferase Metiltransferase Sulfotransferases Tiol transferase UDP-glucuronosil transferases Acetiltransacetilase

Número de isoformas de CYP450 presentes em diversas espécies.

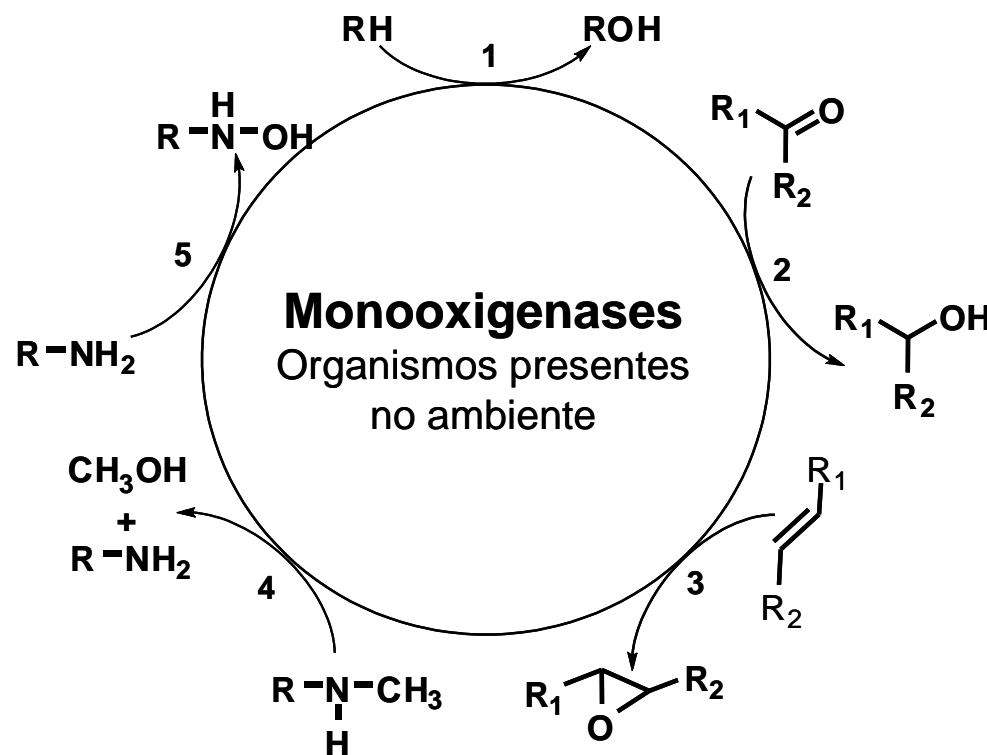


Fase 1

2

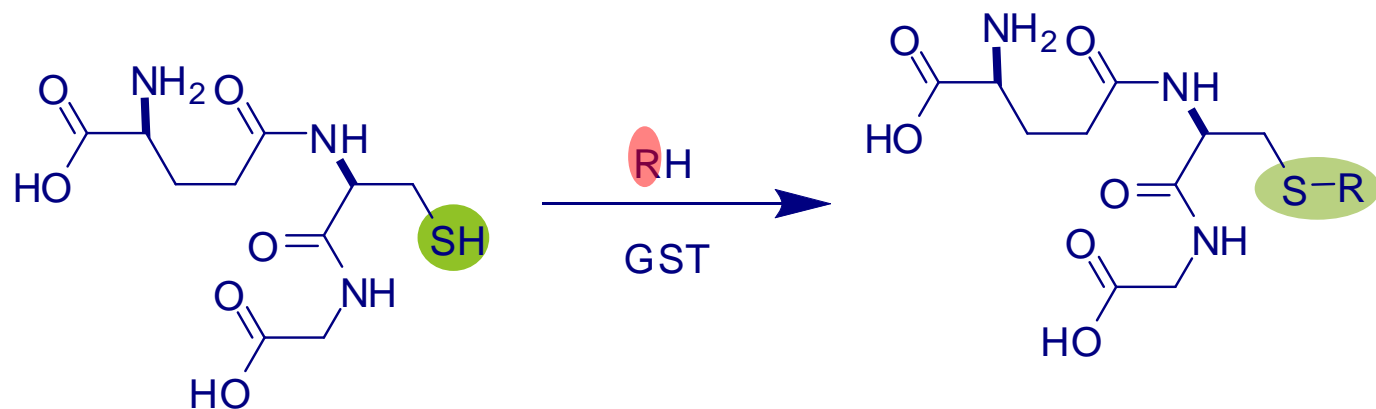
Mecanismos - Biotransformação

Representação das principais reações bioquímicas que as monooxigenases desempenham. Onde: 1 – hidroxilação; 2 – Redução de carbonila; 3 – Formação de epóxido; 4 – Desaminação; 5 – Desalquilação. As reações ocorrem às custas de NADPH e na presença de O₂ em meio ácido.



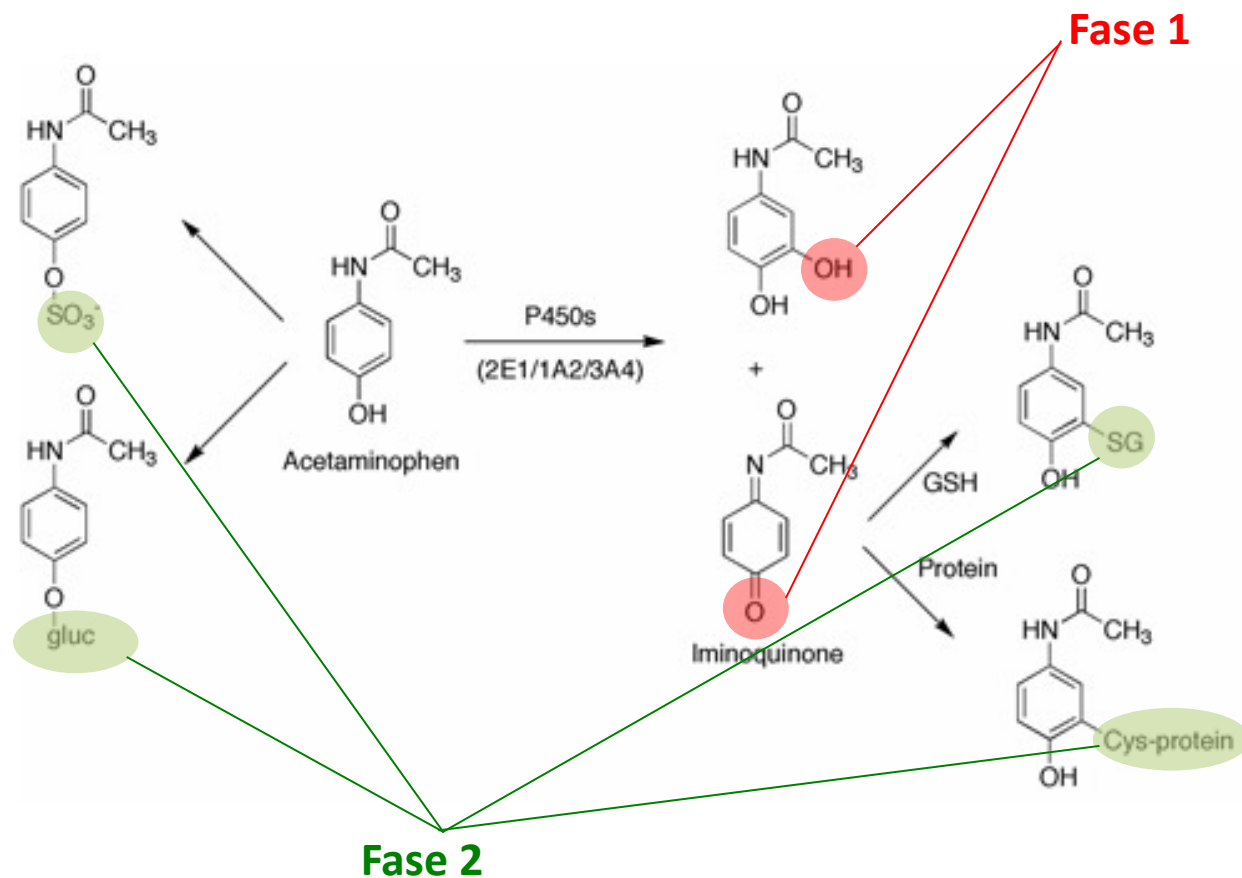
Fase 1

Principal reação de fase 2 – Glutathiona S-transferase



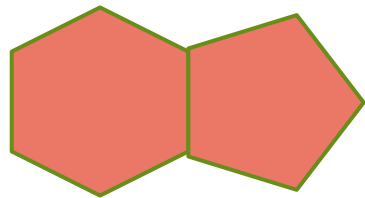
Fase 2

Exemplo: Fase 1 e Fase 2 – Acetaminofeno

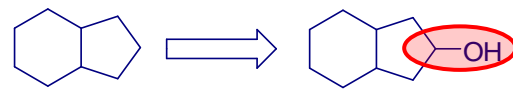


Mecanismo de Ação de Carcinógenos

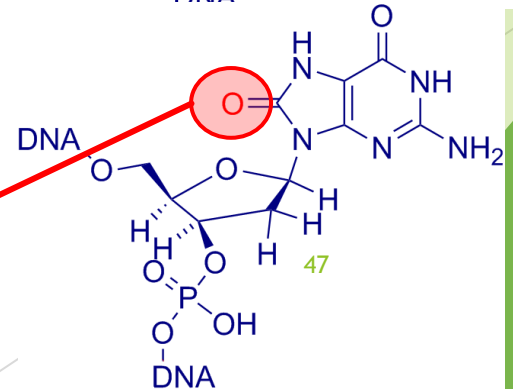
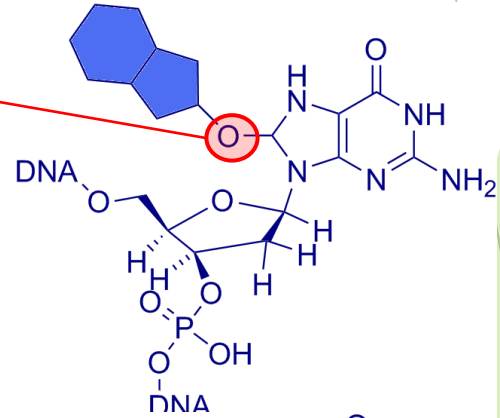
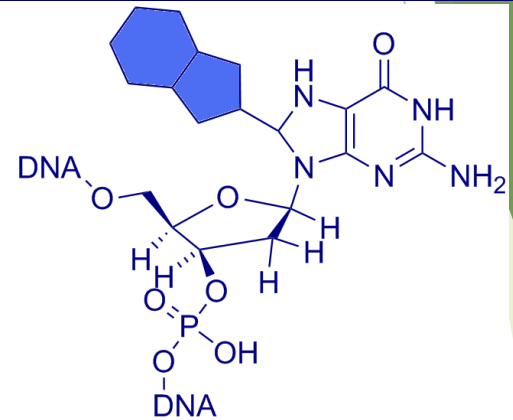
Carcinógenos Genotóxicos



Composto Hipotético



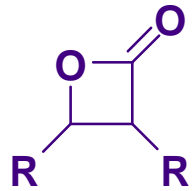
Orgão Alvo



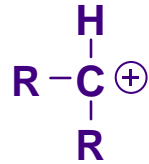
Carcinógenos de Ação Direta

Não requer ativação metabólica

São moléculas altamente eletrofílicas



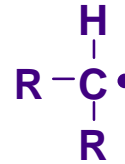
Lactonas



Carbênios



Nitrênios



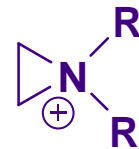
Radicais Livres



Epóxidos



Diazônios



Azidínios



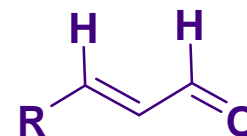
Sulfonatos



Episultônios



Haloéteres

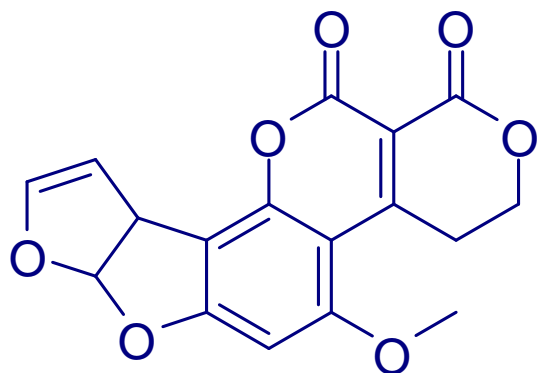


Enals

Carcinógenos de Ação Indireta

Requerem ativação metabólica

Pró-carcinógeno → Intermediário e/ou carcinógeno final

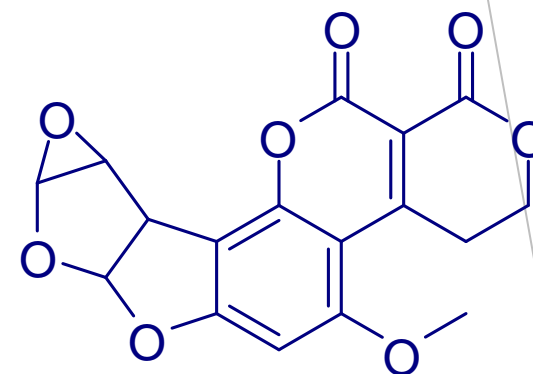


Aflatoxina B₁

Log P = 1,12

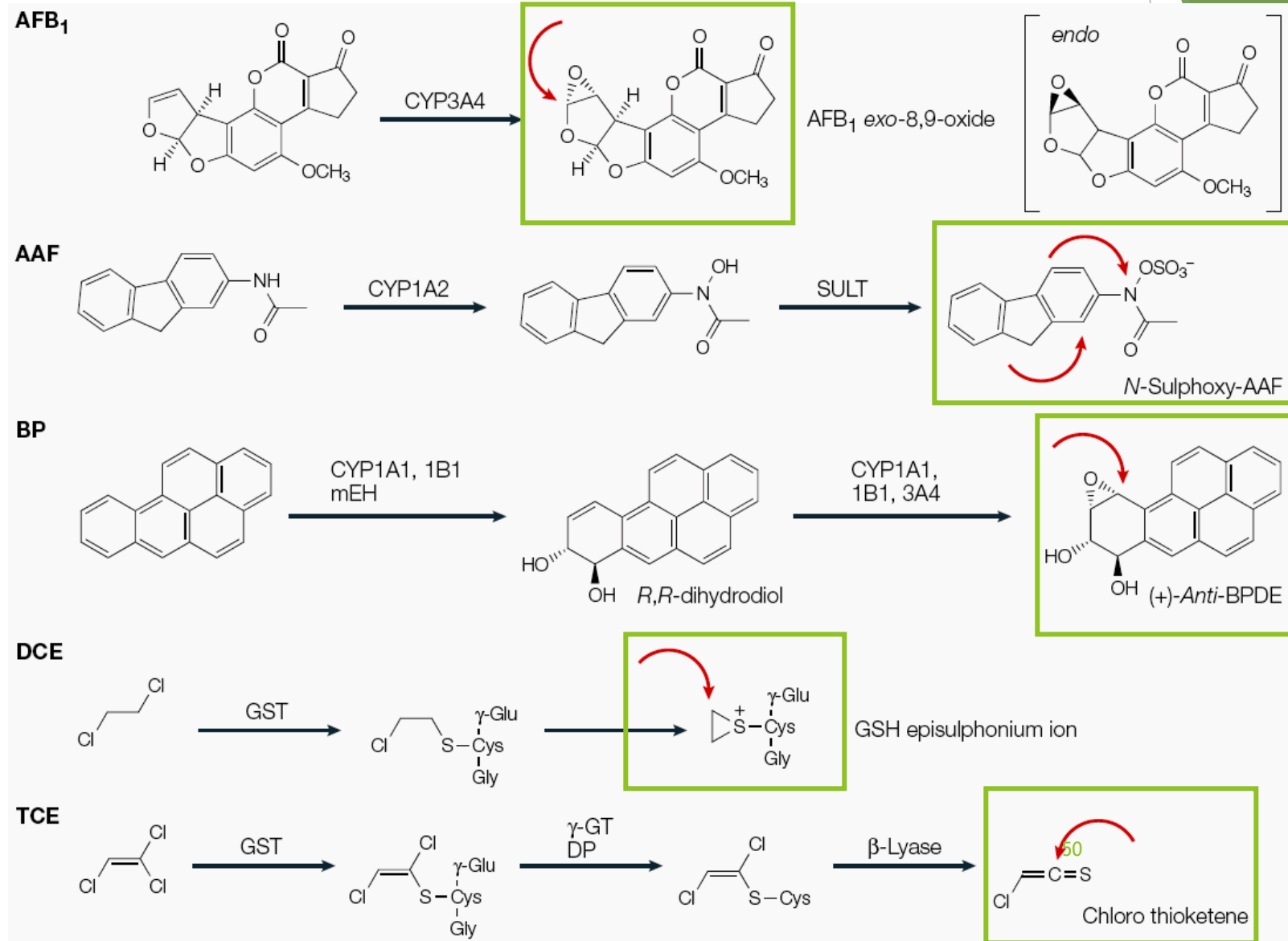
Carcinógeno genotóxico Indireto

*CYP450(s), Lipoxigenase ou
prostaglandin H-sintase*



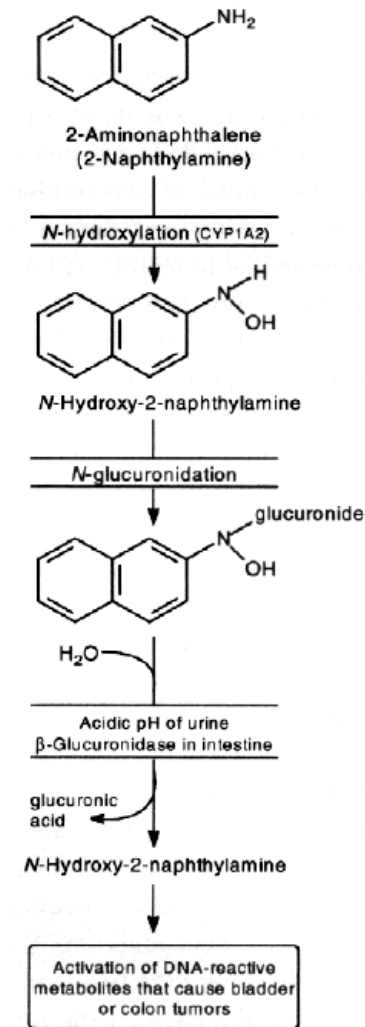
Aflatoxina B₁ 2,3 epóxido

Carcinógenos de Ação Indireta



Órgãos alvos - Ex.: aminas aromáticas e nitro aromáticos

Bexiga e intestino



Fígado

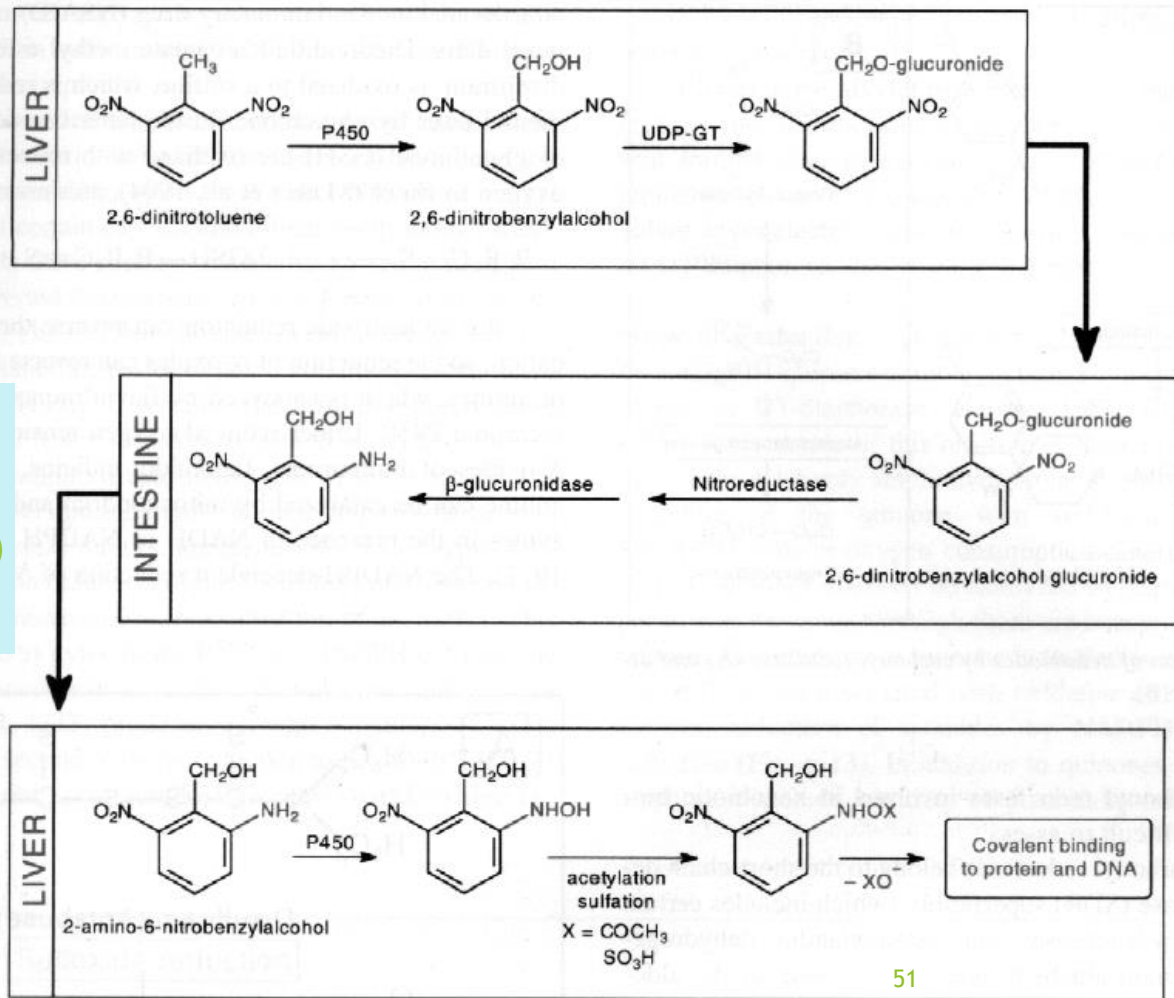


Figure 6-9. Role of nitro reduction by intestinal microflora in the activation of the rat liver tumorigen, 2,6-dinitrotoluene.

Testes Ecotoxicológicos
Biomonitoramento

Teste de AMES

