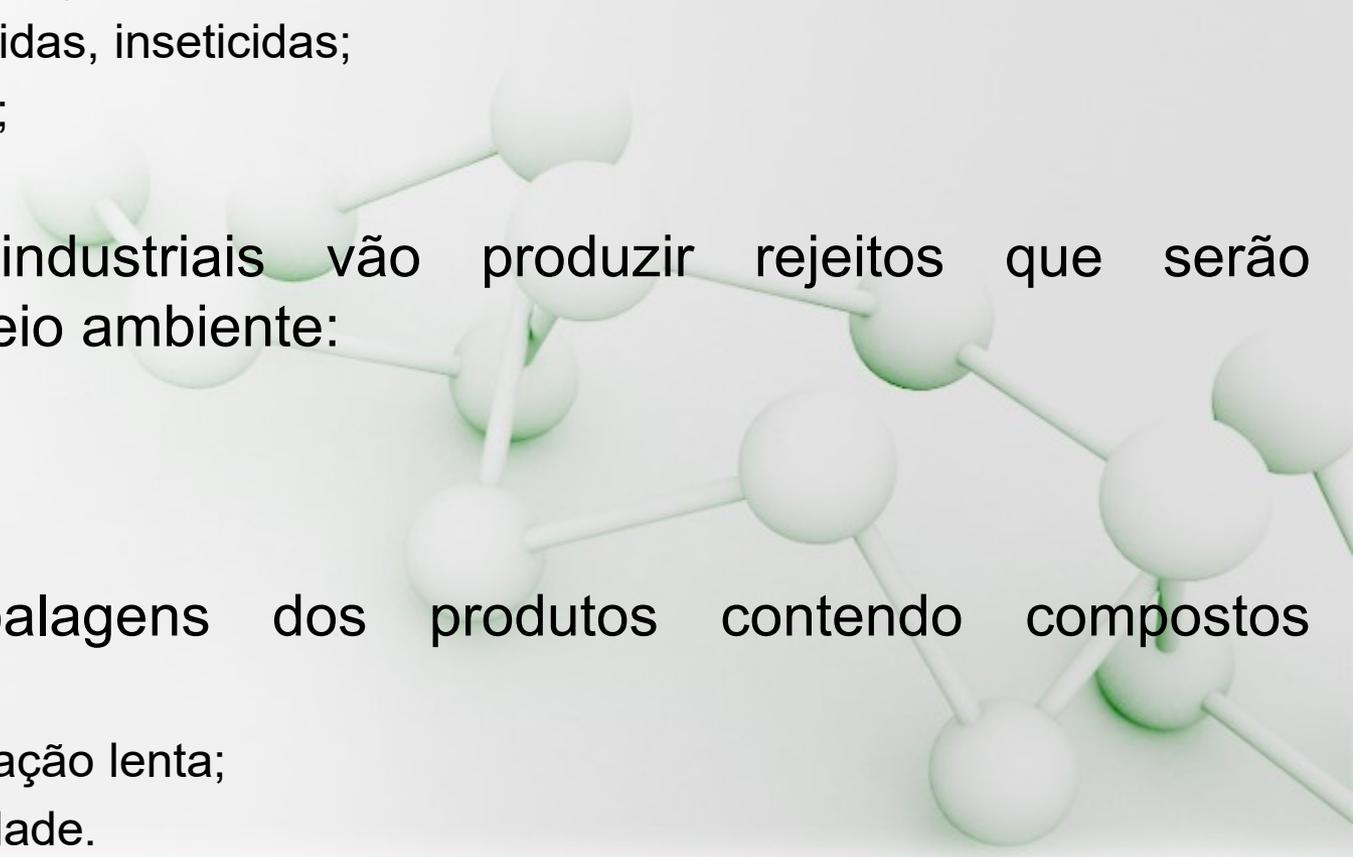


Química Orgânica Ambiental

Aula 16

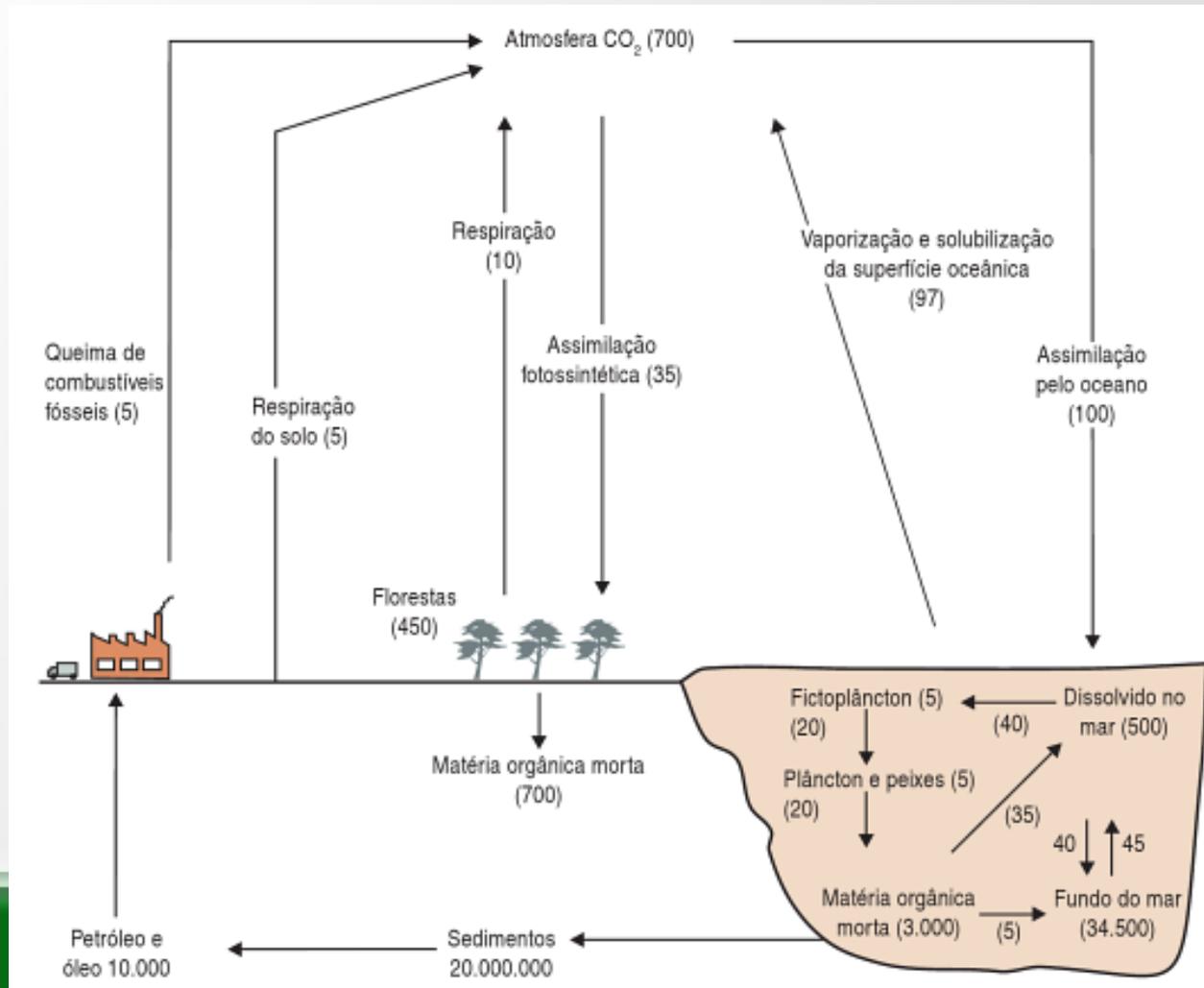
A Química Orgânica e o impacto ambiental

1. Introdução

- A importância da Química Orgânica:
 - Plásticos;
 - Nylon;
 - Fármacos (remédios);
 - Pesticidas: herbicidas, inseticidas;
 - Alimentos: aroma;
 - Combustíveis.
 - Os processos industriais vão produzir rejeitos que serão despejados no meio ambiente:
 - Resíduos;
 - Subprodutos;
 - Solventes.
 - Além das embalagens dos produtos contendo compostos orgânicos:
 - Plásticos: degradação lenta;
 - Pesticidas: toxicidade.
- 

2. Ciclo do carbono

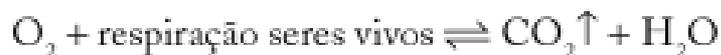
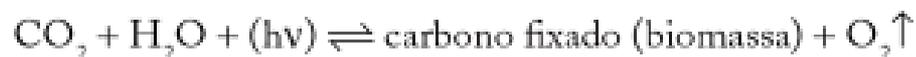
- Esquema geral do ciclo do carbono, exemplificando o CO_2 como a principal forma de transporte de carbono para a atmosfera. Unidades de massa Tg (Teragrama = 10^{12} g).



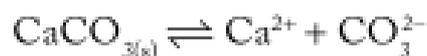
2. Ciclo do carbono

- O ciclo do carbono está intimamente relacionado com os seres vivos que vivem sobre a superfície terrestre. Existem vários tipos de compostos de carbono nas diversas etapas que compõem o ciclo. Esses compostos podem ser sólidos, líquidos e gasosos. Muitos deles são sintetizados pelos organismos vivos, com números de oxidação variando de +4 a -4. Contudo, o transporte de carbono entre os vários compartimentos (atmosfera, hidrosfera e litosfera) é feito, principalmente, pelo carbono com número de oxidação (+4) na forma de CO_2 , carbonato (CO_3^{2-}) ou bicarbonato (HCO_3^-). As principais reações para formação ou modificação do carbono +4 são as seguintes:

Fotossíntese e respiração (3.1 e 3.2)

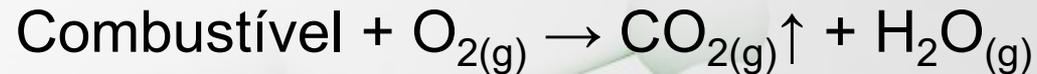


Interação com a água



2. Ciclo do Carbono

- O ser humano interfere globalmente no ciclo do carbono adicionando quantidades significativas de CO_2 na atmosfera, quando utiliza qualquer combustível contendo carbono proveniente de fonte não renovável:



- Atualmente, as reações de combustão emitem grandes quantidades de CO_2 para a atmosfera. Estima-se que, no início de 1990, a emissão de CO_2 , apenas pelos processos de combustão, foi da ordem de 6,2 Gt(C) (1 Gt(C) = 10^{12} kg(C) = 1.000×10^9 kg(C)).

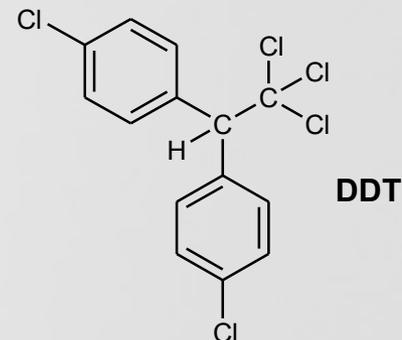
3. A Química Orgânica e o impacto ambiental

- Porque a Química Orgânica tem um impacto ambiental tão grande?

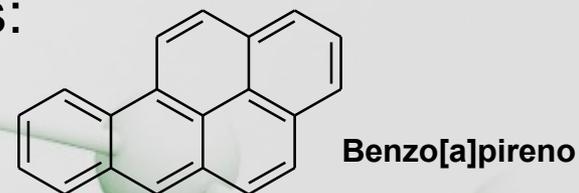
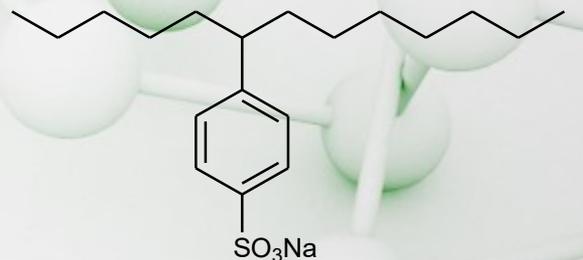
- Pesticidas: Compostos orgânicos -

A agricultura é o maior fator mundial de poluição;

- HAPs: Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos:



- Sabões e detergentes:



- Uso de combustíveis:

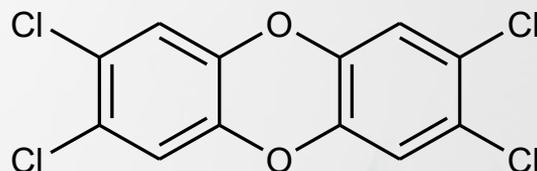
- Smog fotoquímico;
- Chuva ácida;
- Aumento do efeito estufa.

4. Uso de CFCs e derivados

- Destruição catalítica da camada de ozônio:

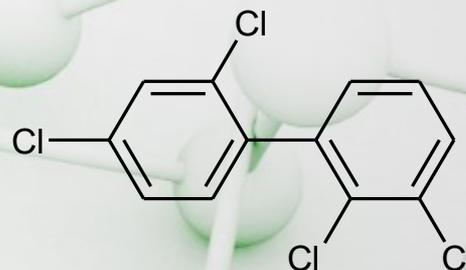


- Dioxinas e Furanos:

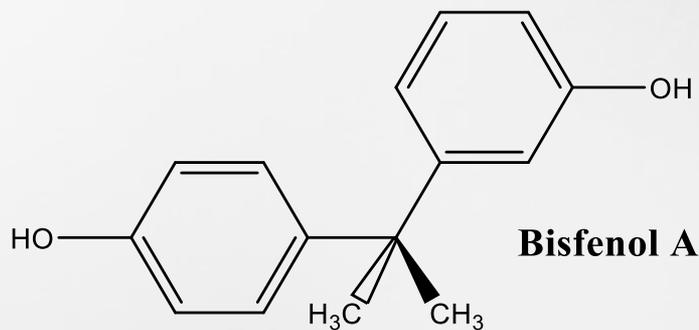


Dioxina

- PCBs: Bifenilas policloradas:



- Estrogênios ambientais:



Bisfenol A

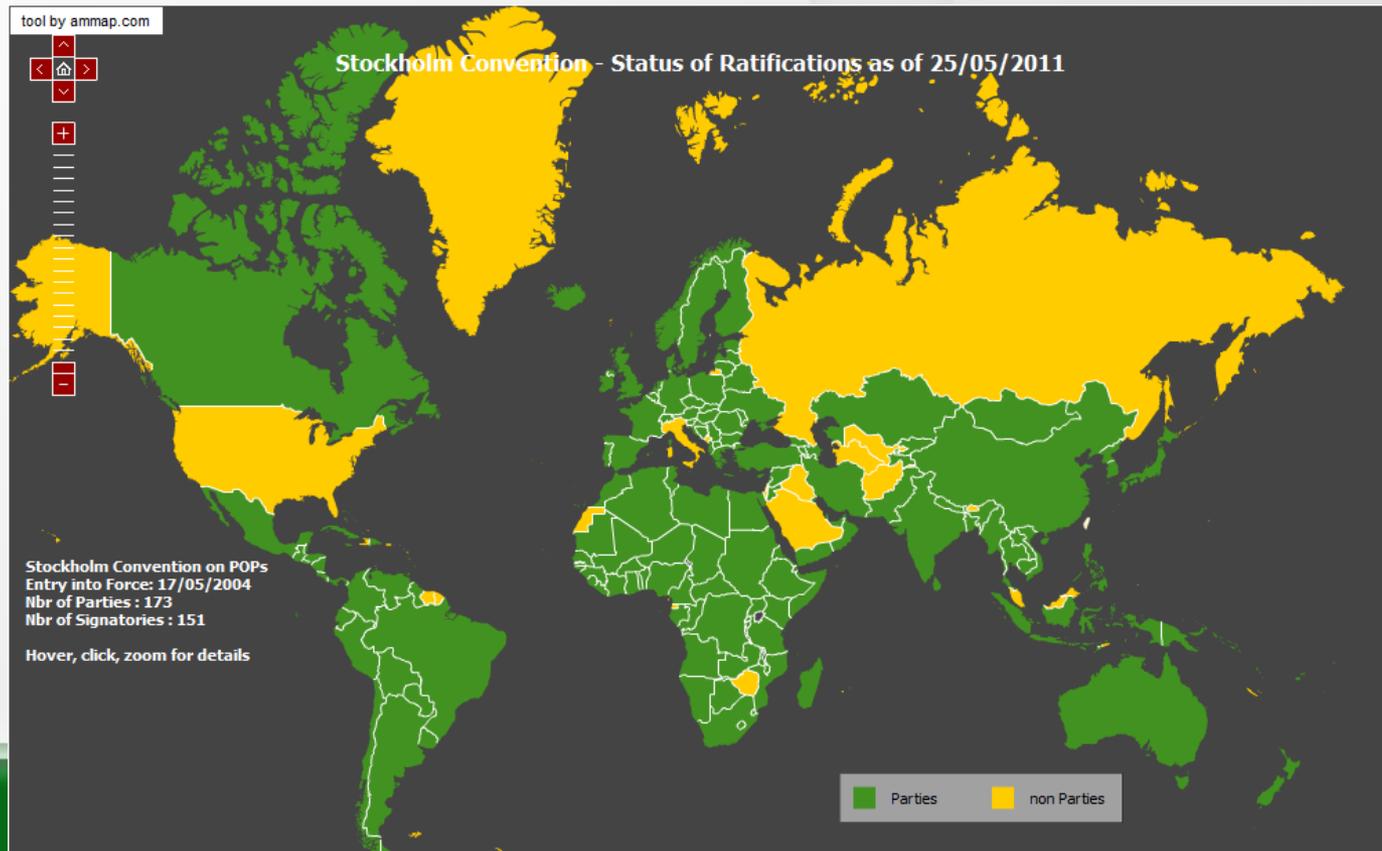
5. Medidas governamentais

- Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes – POPs:
- Iniciou-se em 1995, sob os auspícios da UNEP, as negociações para controlar o uso, produção e liberação de POPs;
- Foi criado um grupo de especialistas que identificou, com base em critérios científicos, os **doze poluentes** alvo da convenção:
 - **Oito pesticidas:** aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptacloro, DDT, toxafeno e mirex;
 - **Dois químicos de aplicação industrial:** hexaclorobenzeno e PCBs;
 - **Dois resíduos (subprodutos não intencionais):** dioxinas e furanos.

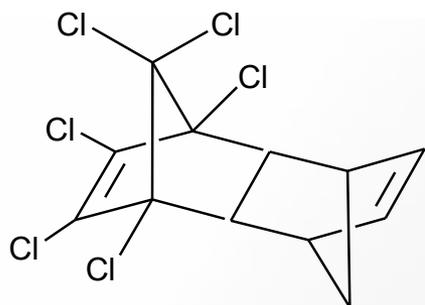


5. Medidas governamentais – Convenção de Estocolmo

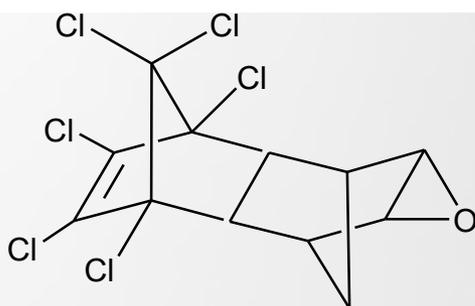
- O texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes foi adotado em 22 de maio de 2001 e entrou em vigor noventa dias após o depósito do quinquagésimo instrumento de ratificação, aceitação, aprovação ou adesão de um país à Convenção de 17 de maio de 2004. O texto da Convenção foi também alterado em 2009 para incluir os nove novos POPs adicionados aos seus anexos A, B e C.



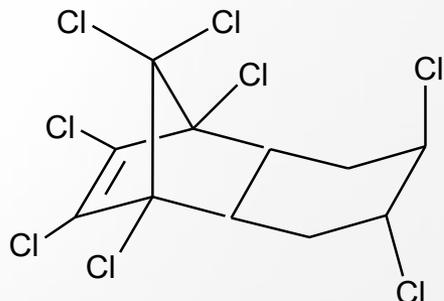
5.1. Oito pesticidas organoclorados



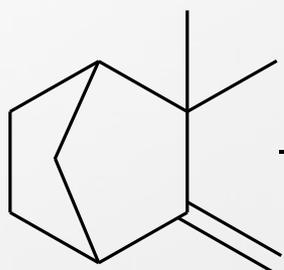
aldrin



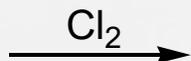
dieldrin



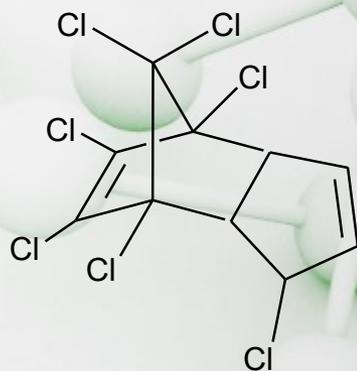
Clordano



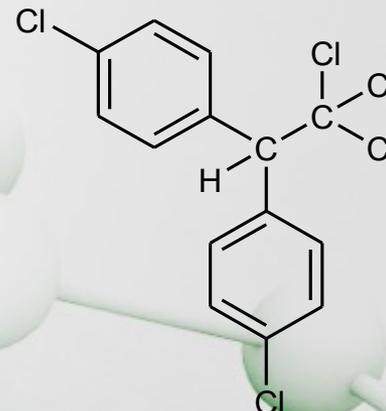
Canfeno



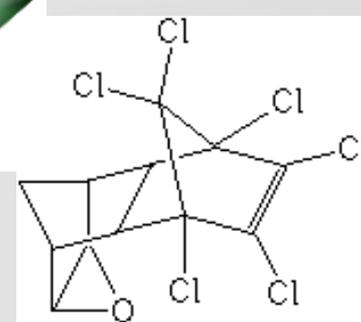
Toxafeno
(mistura de substâncias)



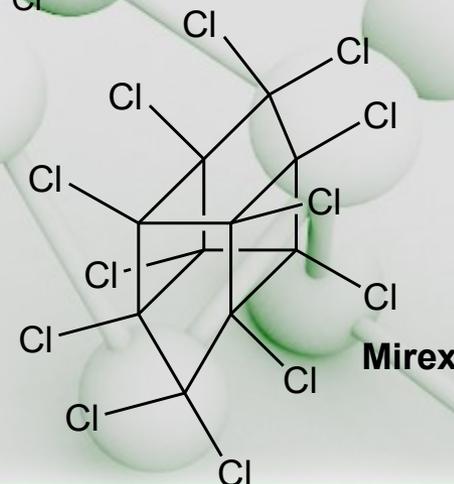
Heptacloro



DDT



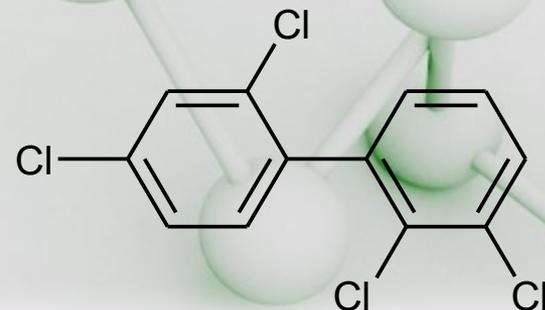
Endrin



Mirex

5.2. Dois químicos de aplicação industrial

- PCBs - Bifenilas policloradas:
 - Características químicas: os PCBs constituem uma família de 209 compostos cuja a estrutura consiste em anéis de benzeno ligados, em número variável, anéis estes que podem estar substituídos por átomos de cloro;
 - Resistem a altas temperaturas, não se inflamando com facilidade;
 - São maus condutores elétricos e apresentam uma elevada estabilidade química;
 - Estas características tornam os PCB materiais apropriados para refrigeração, lubrificação e insulantes;
 - As propriedades descritas conferem aos PCBs uma periculosidade que põe em risco a saúde de trabalhadores e a sustentabilidade dos ecossistemas;
 - Pelo processo conhecido como “destilação global”, os PCBs são progressivamente transportados em direção aos polos onde têm se acumulado, formando um autêntico reservatório;

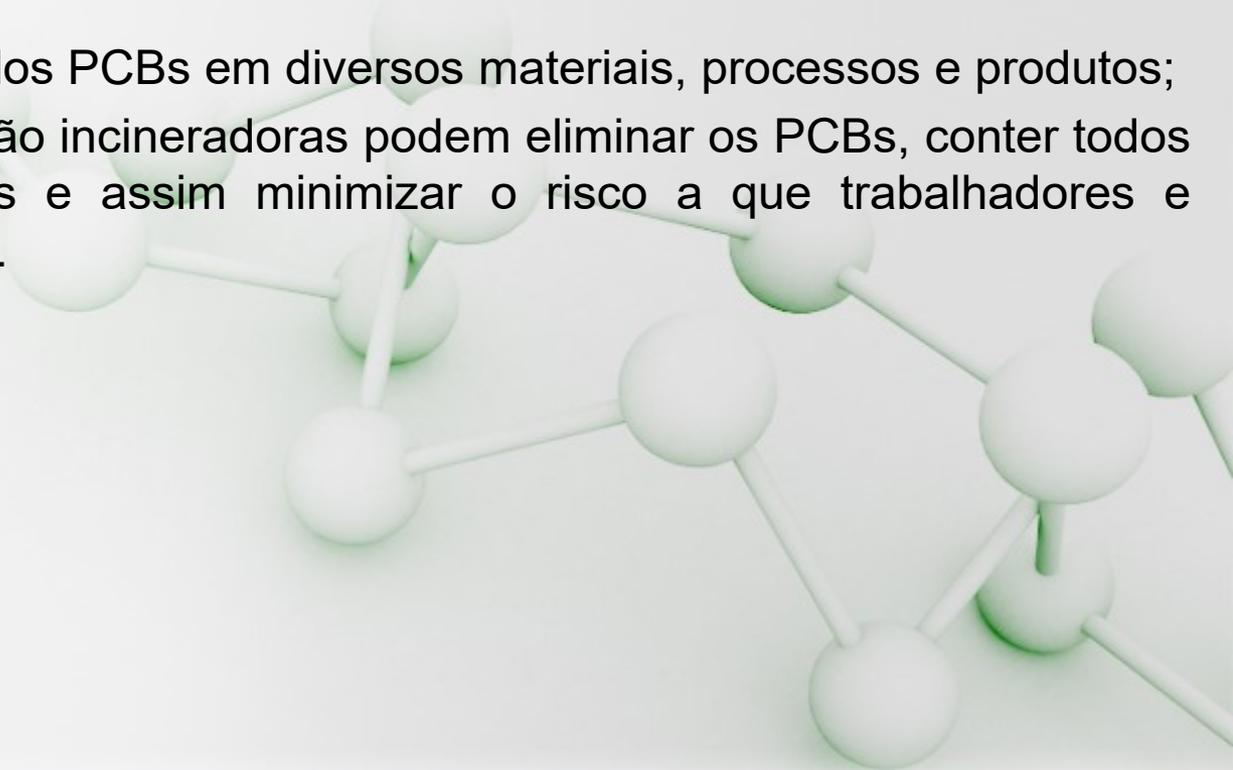


5.2. Dois químicos de aplicação industrial

- PCBs - Bifenilas policloradas – Produção e uso:
 - Comercializados pela primeira vez em 1929, rapidamente os PCBs se espalharam por todo o mundo devido às suas diversas aplicações;
 - Têm sido largamente usados em transformadores e condensadores, permutadores de calor, sistemas hidráulicos, óleos industriais, tintas, adesivos, plásticos, retardadores de chama e mesmo para controle de poeira nas estradas;
 - A maior parte dos países proibiu a produção de PCBs nos anos 70, mas há enormes quantidades em circulação;
 - Calcula-se que cerca de 2/3 dos que já foram produzidos encontram-se em uso ou no ambiente, de forma controlada ou não;
- Formas de exposição e efeitos na saúde e no ambiente:
 - Os PCBs continuam a contaminar as águas subterrâneas, solos e atmosfera a partir de inúmeras fontes;
 - Mesmo os sistemas “fechados” podem liberar com o tempo grandes quantidades de PCBs para o meio ambiente;
 - Os PCBs tendem a se concentrar à medida que se sobe na cadeia trófica, visto que se acumulam nos tecidos adiposos dos animais;

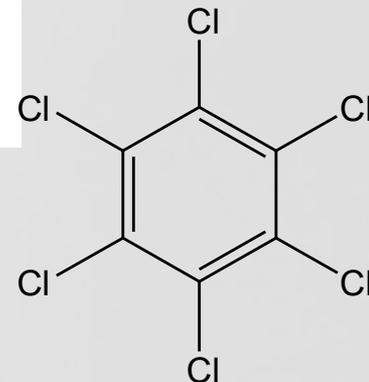
5.2. Dois químicos de aplicação industrial

- Virtualmente todas as pessoas têm PCBs nos seus corpos;
- A exposição crônica a baixas concentrações pode causar danos no fígado, disfunções reprodutivas, depressão do sistema imunológico, desordens endócrinas e neurológicos e desenvolvimento infantil e intelectual retardado;
- É considerado um carcinogênico humano provável;
- Alternativas:
 - Já existem substitutos dos PCBs em diversos materiais, processos e produtos;
 - Tecnologias de ponta não incineradoras podem eliminar os PCBs, conter todos os resíduos resultantes e assim minimizar o risco a que trabalhadores e ambiente estão sujeitos.

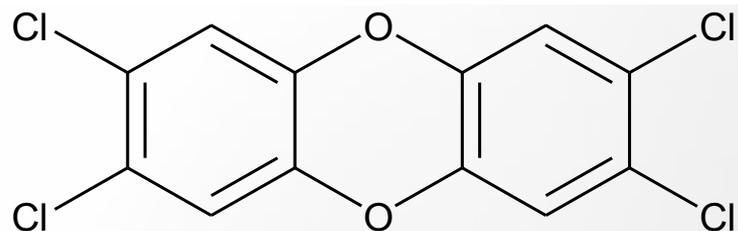


5.2. Dois químicos de aplicação industrial

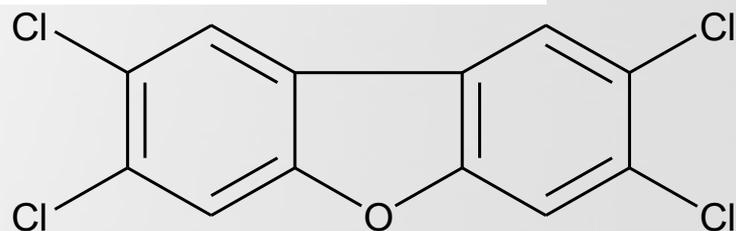
- Hexaclorobenzeno (HCB):
- Características químicas:
 - O HCB é um composto cristalino sintético produzido pela primeira vez nos anos 40 e usado como fungicida;
 - Caracteriza-se pela sua toxicidade, por ser altamente persistente no meio ambiente, e assim, pode viajar enormes distâncias, e significativamente bioacumulado;
- Produção e uso:
 - O HCB tem sido largamente usado como fungicida para proteger as sementes de cebolas, trigo e sorgo;
 - Tem sido ainda utilizado como solvente e como aditivo na produção de borracha, plástico PVC, foguetes, munições, protetores de madeira e corantes;
 - A produção de HCB já foi proibida em muitos países;
 - No entanto, é um subproduto da manufatura de vários solventes clorados, pesticidas e de outros processos que envolvem o cloro;
 - Já foi encontrado como contaminante em diversos pesticidas e é liberado durante a queima de resíduos urbanos (incineração de lixo).



5.3. Dois resíduos (subprodutos não intencionais)



dioxina



furano

- Dioxinas e furanos:
 - Características químicas:
 - Os furanos e as dioxinas são constituídos por pares de anéis benzênicos unidos por um ou dois átomos de oxigênio, respectivamente;
 - Os compostos químicos que no conjunto são apenas conhecidos como dioxinas encontram-se praticamente em todo o ambiente devido às suas múltiplas fontes, persistência no ambiente e capacidade de percorrerem enormes distâncias;
 - São pouco solúveis em água, dado o seu caráter orgânico, sendo assim, dificilmente excretáveis;
 - Acumulam-se nas gorduras e bioacumulam-se ao longo da cadeia alimentar;

5.3. Dois resíduos (subprodutos não intencionais)

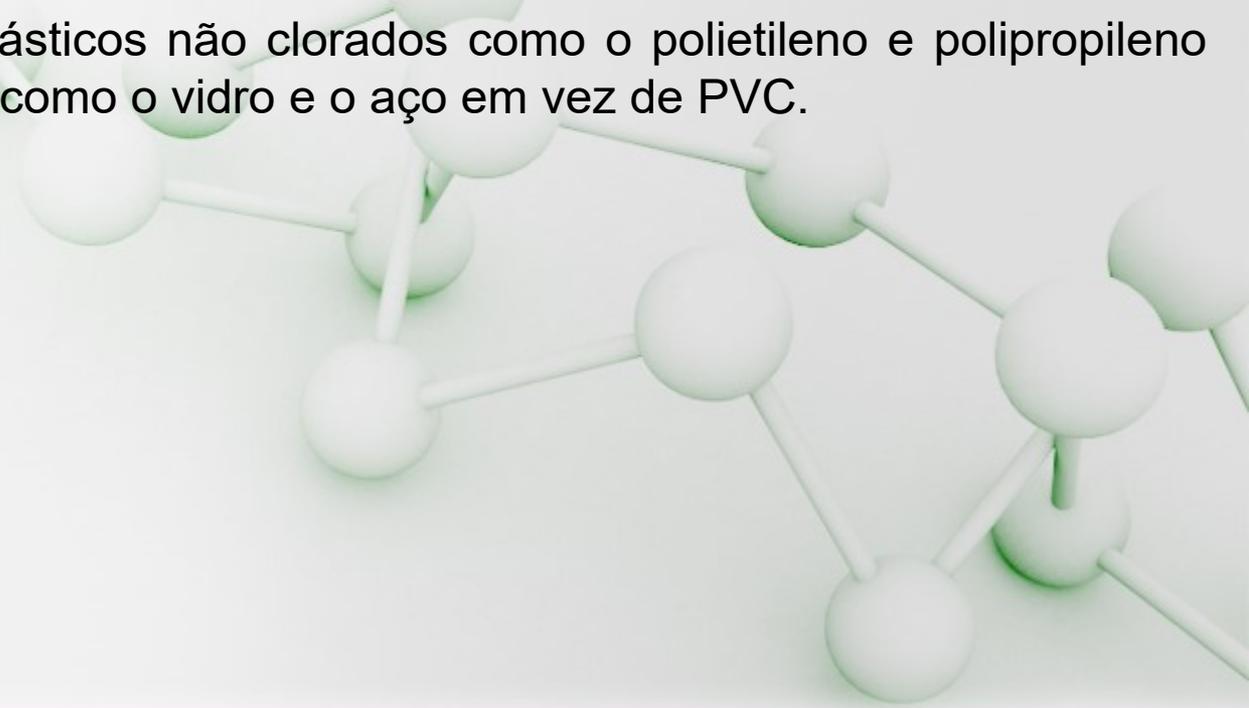
- Produção e uso:
 - Não apresentam qualquer valor comercial;
 - Surgem como resíduo de diversas reações químicas, sobretudo as que envolvem a queima de substâncias cloradas;
 - Fontes de dioxinas e furanos incluem:
 - Resíduos hospitalares, municipais e industriais e incineração de resíduos perigosos;
 - Fornos de cimenteiras, especialmente aqueles que queimam resíduos perigosos;
 - Fundição de metais e refinarias;
 - Branqueamento de polpa de celulósica;
 - Produção, processamento e deposição de plásticos clorados e de outros químicos;
 - As dioxinas que se depositaram em árvores e campos ao longo tempo são novamente liberadas para a atmosfera após um incêndio;
 - **A queima do lixo doméstico em casa** bem como os escapes dos automóveis são também fontes significativas.

5.3. Dois resíduos (subprodutos não intencionais)

- Formas de exposição e efeitos na saúde:
 - Não existe um nível de dioxinas que possa ser considerado seguro, mesmo concentrações da ordem de ppt (partes por trilhão) são potencialmente perigosas;
 - Alguns dos efeitos das dioxinas se fazem sentir em concentrações que ocorrem comumente no ambiente;
 - Entre elas problemas no sistema imunológico, na tireoide e no fígado, e maior susceptibilidade a infecções;
 - Foram associadas a concentrações elevadas de dioxinas defeitos congênitos, atraso no crescimento de crianças, níveis reduzidos de hormônios masculinos, alteração da razão de nascimentos entre machos e fêmeas, diabetes e câncer;
 - As dioxinas são consideradas carcinogênicas;
- Alternativas:
 - Uma transição global para materiais e processos industriais livres de cloro e o desenvolvimento de sistemas de gestão de resíduos baseado na separação, reutilização e não combustão reduziriam consideravelmente a produção de dioxinas;

5.3. Dois resíduos (subprodutos não intencionais)

- São muitas as alternativas já conhecidas que na maior parte dos casos representam uma vantagem competitiva para as empresas, enquanto outras carecem de maior investigação;
- Alguns exemplos:
 - Branqueamento de polpa celulósica ou papel livre de cloro, baseado em oxigênio, ozônio ou peróxido de hidrogênio, alternativamente existem fibras que não requerem branqueamento;
 - Transição para plásticos não clorados como o polietileno e polipropileno ou para materiais como o vidro e o aço em vez de PVC.



Listing of POPs in the Stockholm Convention

The chemicals targeted by the Stockholm Convention are listed in the annexes of the convention text:

Annex A (Elimination)

Parties must take measures to **eliminate** the production and use of the chemicals listed under Annex A. Specific exemptions for use or production are listed in the Annex and apply only to Parties that register for them.

- Aldrin
- Dieldrin
- ▲ Hexabromobiphenyl
- ▲ Alpha hexachlorocyclohexane
- Mirex
- ▲ Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether
- Chlordane
- Endrin
- ▲ Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether
- ▲ Beta hexachlorocyclohexane
- ▲ Pentachlorobenzene
- Toxaphene
- **Chlordecone**
- Heptachlor
- ▲ Hexachlorobenzene (HCB)
- Lindane
- ▲ Polychlorinated biphenyls (PCB)

Annex B (Restriction)

Parties must take measures to **restrict** the production and use of the chemicals listed under Annex B in light of any applicable acceptable purposes and/or specific exemptions listed in the Annex.



DDT



**Perfluorooctane
sulfonic acid, its
salts and
perfluorooctane
sulfonyl fluoride**

Annex C (Unintentional production)

Parties must take measures to reduce the **unintentional releases** of chemicals listed under Annex C with the goal of continuing minimization and, where feasible, ultimate elimination.



Polychlorinated
dibenzo-p-dioxins
(PCDD)



Polychlorinated
dibenzofurans (PCDF)



Hexachlorobenzene
(HCB)



Pentachlorobenzene



Polychlorinated
biphenyls (PCB)



Pesticide



Industrial chemical



By-product

6.1. Os novos 9 POPs da Convenção de Estocolmo

The 9 new POPs under the Stockholm Convention

At its fourth meeting held from 4 to 8 May 2009, the Conference of the Parties (COP), by decisions SC-4/10 to SC-4/18, adopted amendments to Annexes A (elimination), B (restriction) and C (unintentional production) of the Stockholm Convention to list nine chemicals as persistent organic pollutants:

Chemical	Annex	Specific exemptions / Acceptable purposes
Alpha hexachlorocyclohexane  	A	Production: None Use: None
Beta hexachlorocyclohexane  	A	Production: None Use: None
Chlordecone 	A	Production: None Use: None
Hexabromobiphenyl 	A	Production: None Use: None
Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether (commercial octabromodiphenyl ether) 	A	Production: None Use: Articles in accordance with the provisions of Part IV of Annex A
Lindane 	A	Production: None Use: Human health pharmaceutical for control of head lice and scabies as second line treatment
Pentachlorobenzene   	A and C	Production: None Use: None
Perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride 	B	Production: For the use below Use: Acceptable purposes and specific exemptions in accordance with Part III of Annex B
Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether (commercial pentabromodiphenyl ether) 	A	Production: None Use: Articles in accordance with the provisions of Part IV of Annex A
 Pesticide  Industrial chemical  By-product		

