

Poluentes Orgânicos Persistentes em águas Brasileiras



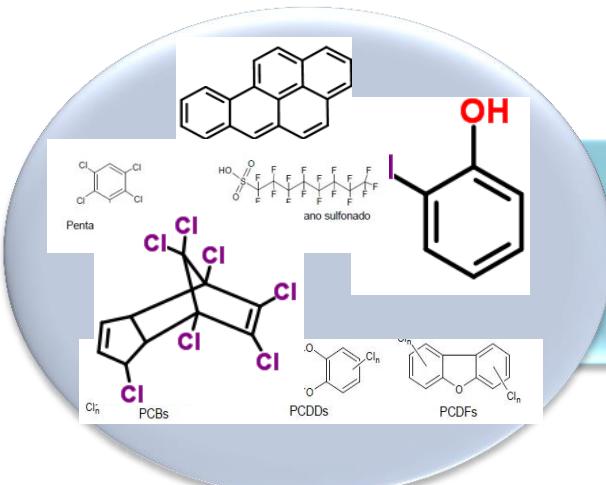
Profa. Dra. Carin von Mühlen
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
carin@feevale.br

Campus I | Av. Dr. Maurício Cardoso, 510 • Hamburgo Velho • Novo Hamburgo/RS • CEP 93510-250
Campus II | RS-239, 2755 • Novo Hamburgo/RS • CEP 93352-000 | +55 51 3586.8800 • www.feevale.br



UNIVERSIDADE
FEEVALE

Quem são? POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES



Diversas classes químicas



Alta migração



Impacto silencioso



Características?

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES



Pouca degradação



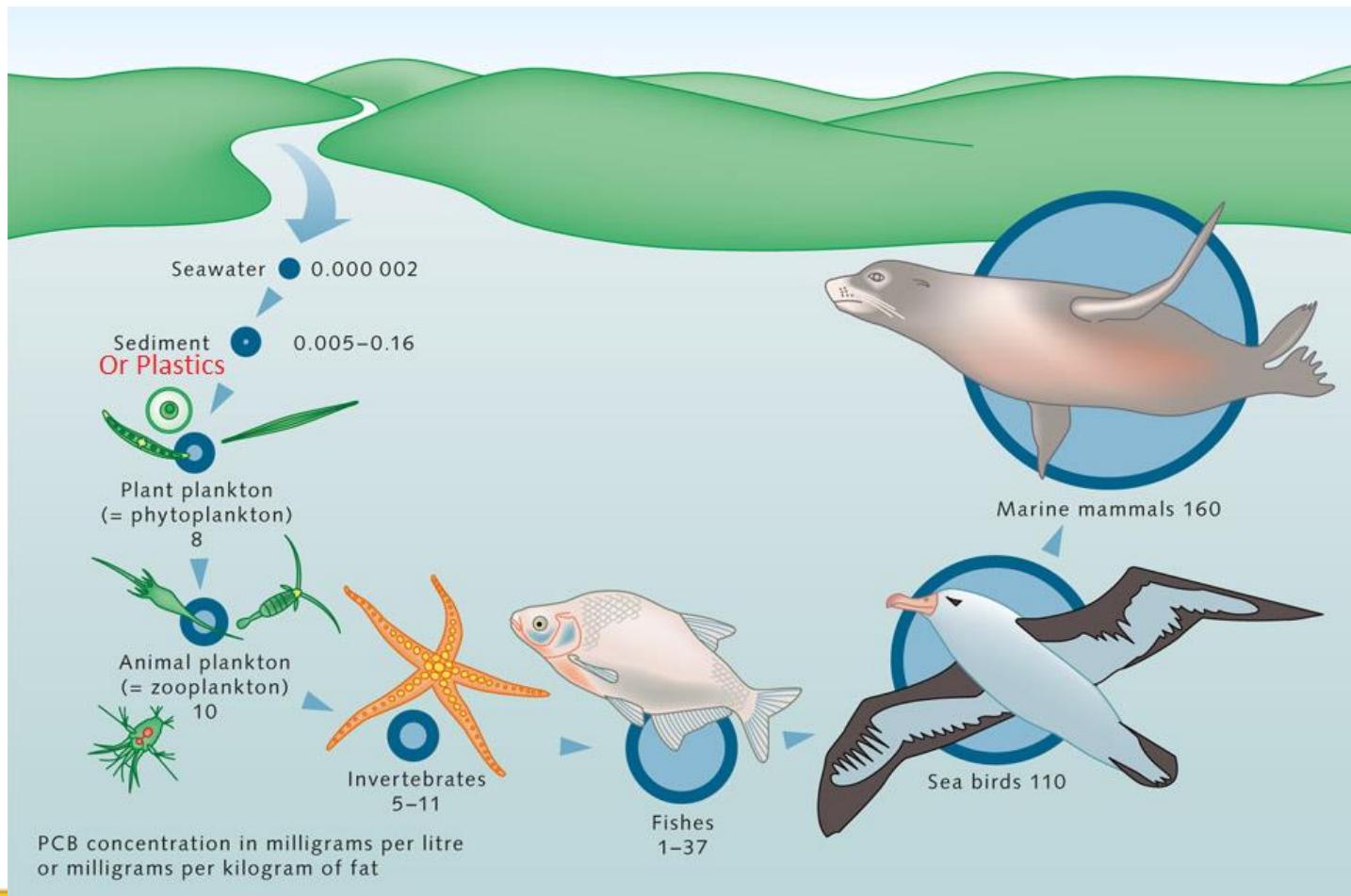
Alta toxicidade



Bioacumulação

Características? POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Bioacumulação



Impacto global? **POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**



- ✓ Preocupação mundial devido a sua toxidez, contaminação ambiental e persistência, etc.(FU et al., 2003);
- ✓ caracterização de contaminação existente na região do Rio Pearl na China, demonstrou que os POPs podem ser transportados por longas distâncias pelo ar, rios e inclusive através de correntes oceânicas (CHAU, 2005);

Convenção de Estocolmo sobre POPs: proibições destes produtos químicos ocorreram durante os anos 1970 e 1980 nos países mais desenvolvidos, eles continuavam em uso em muitos dos países em desenvolvimento.(SHAHAWI et al., 2010 e MUIR; SVERKO, 2006)

Impacto global? POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Convenção de Estocolmo

5 metas:

Eliminar POPs perigosos, iniciando com os 12 piores

Auxiliar a transição para alternativas mais seguras

Estudar outros POPs alvo para agir

Limpar equipamentos antigos e estoques contendo POPOs

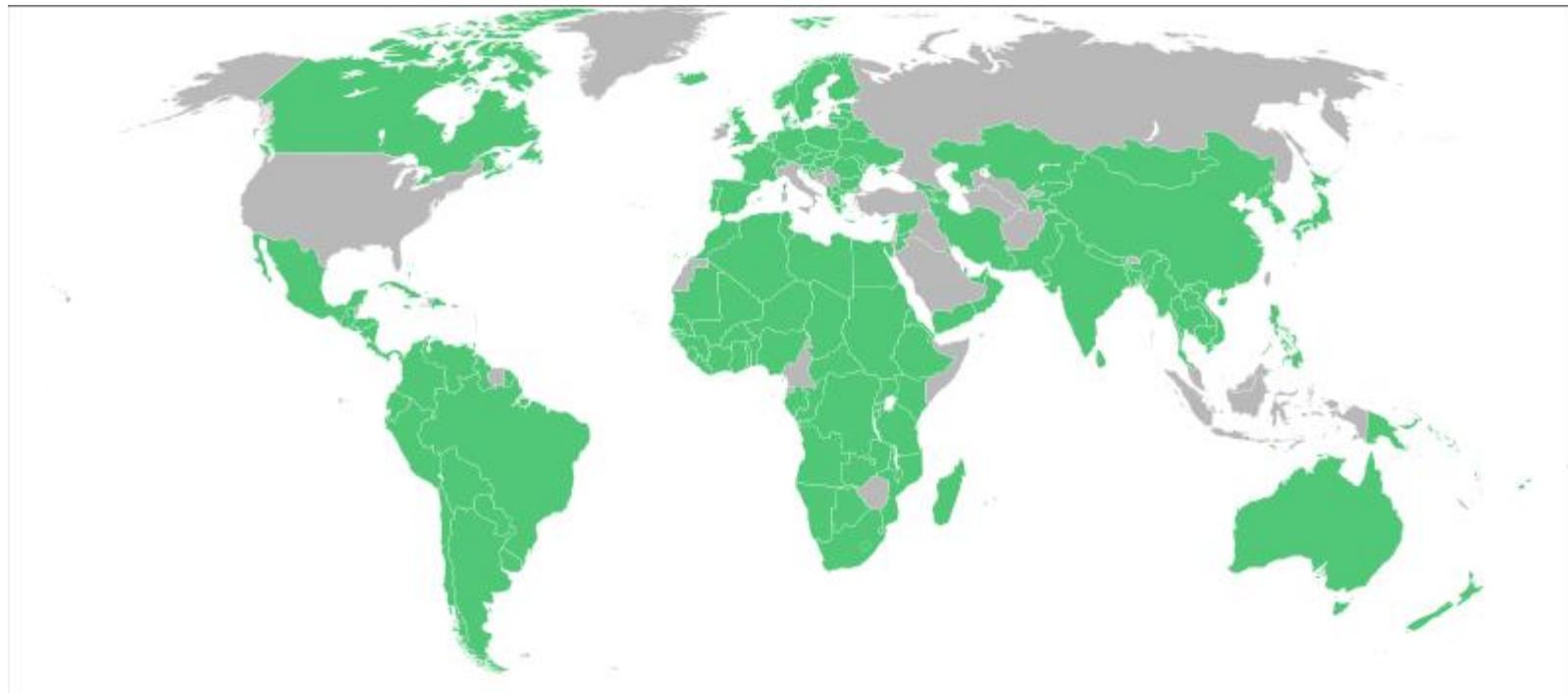
Trabalhar juntos para um futuro livre de POPs

Convenção de Estocolmo

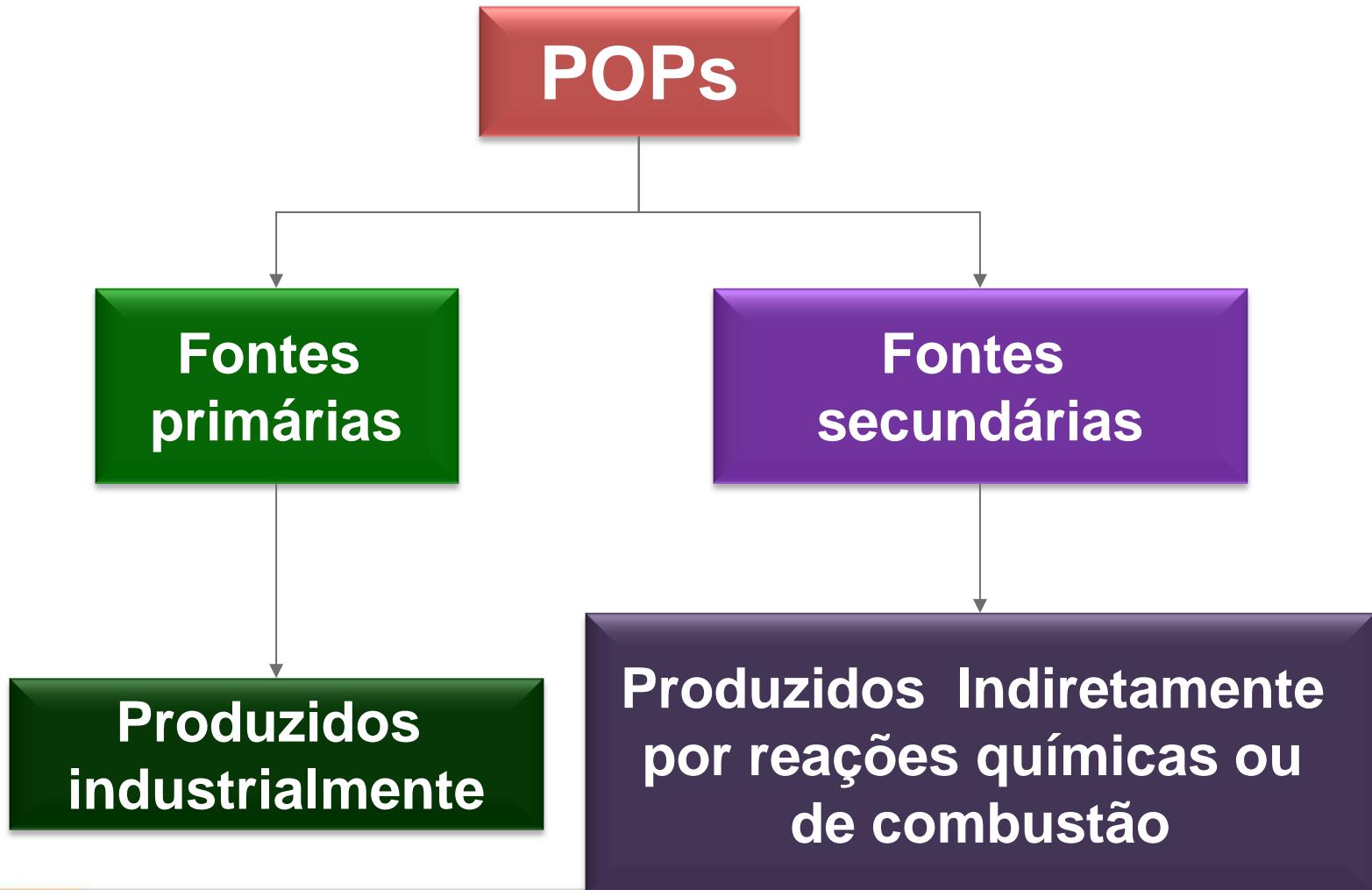
POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

- Países signatários

Estocolmo, 2001 – 92 Países
2004 – 150 países



De onde vem? **POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**



Convenção de Estocolmo

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

The "Dirty Dozen"

1 - Aldrin ¹

2 - Clordano ¹

3 - DDT(Diclorodifenil tricloroetano) ¹

4 - Dieldrin ¹

5 - Endrin ¹

6 - Heptaclor ¹

7 - Hexaclorobenzeno ^{1,2}

8 - Mirex¹

9 – Toxafeno (mistura de 670 compostos) ¹

10 - PCBs (bifenilas policloradas) (210 congêneros, produção proibida no Brasil desde 1981 (non-Hodgkin Linfoma) ^{1,2}

11 - Dioxinas (PCDDs - dibenzo-p-dioxinas policloradas – 75)²

12 - Furanos (PCDFs - dibenzofuranos policlorados, 135) ²

1- Produzidos intencionalmente.

2- Produzidos de forma não intencional- por alguns processos industriais e combustão.

Hoje são 22

E no Brasil? **POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**



- Não há um inventário Nacional sobre a emissão de POPs.
- Não há um levantamento dos principais POPs **encontrados** nas águas brasileiras.



Inventário Nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos: Brasil POPs: Plano Nacional de Implementação Convenção de Estocolmo MMA, 2013, 188 p.

Soma geral das estimativas resultantes é da ordem de 3.200 g TEQ – medida de toxicidade que situa o País na média mundial de emissões de dioxinas e furanos.

POPs na água **POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**

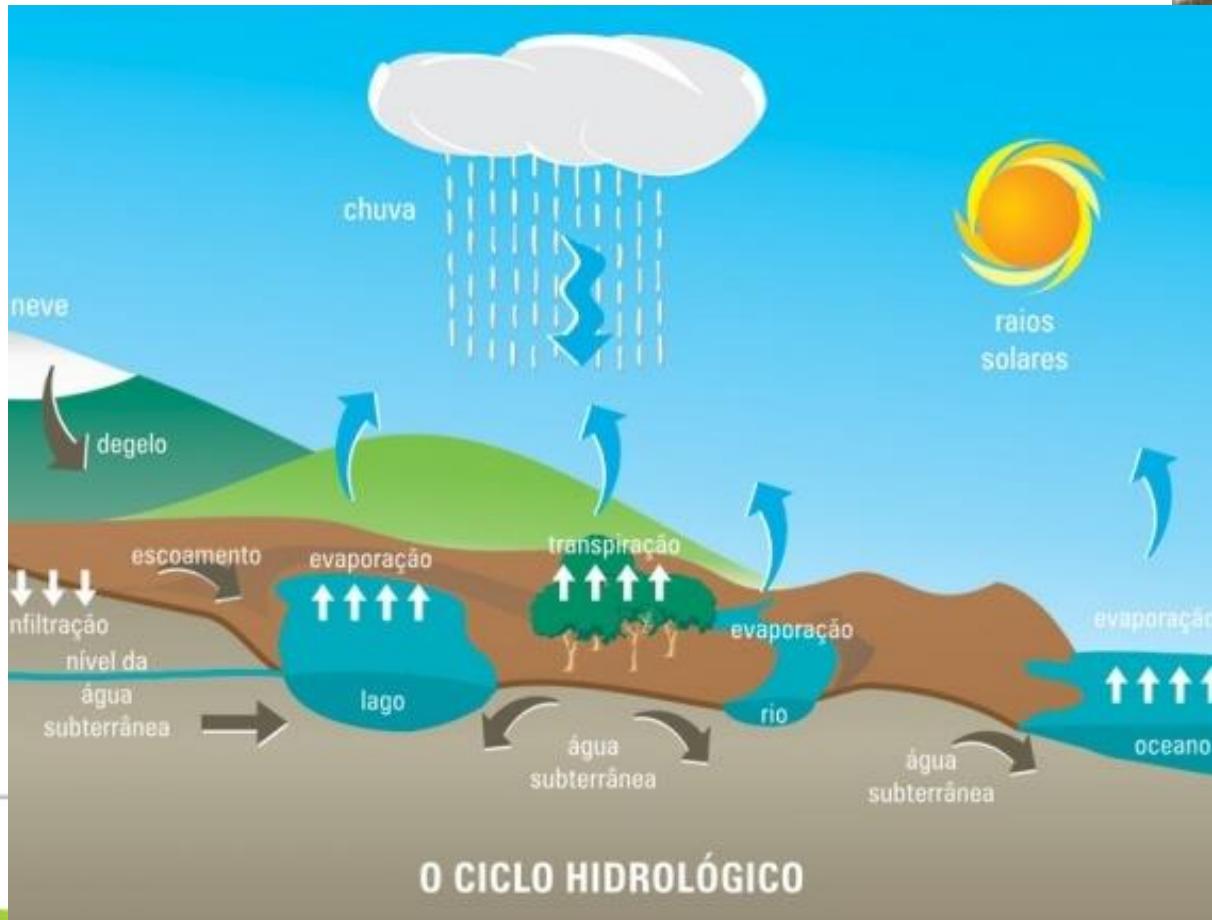


As principais fontes são:

- Run-off agrícola
- Run-off urbano
- Efluentes industriais
- Esgoto doméstico
- Deposição atmosférica
- Chorume de aterros e lixões

POPs na água **POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**

Quando lançados nas águas residuárias, alguns compostos se degradam pela ação solar, outros são evaporados, mas a maior parte se deposita no solo e sedimentos.



POPs na água POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Além dos apresentados na Convenção de Estocolmo:

- VOCs – Compostos orgânicos voláteis
- HPAs – Hidrocarbonetos poliaromáticos
- Fenóis
- Clorobenzenos
- Outros pesticidas, fármacos, etc – poluentes emergentes

POPs na água POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Safe Drinking Water Act – EUA

Após levantamento Nacional da produção, uso e dados de monitoramento de compostos:

- 126 compostos prioritários
- Base de dados nacional com monitoramento de contaminantes não regulados

Monitoramento POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

**A CETESB - O Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre
POPS para os Países da América Latina e Caribe
LABORATÓRIO DE QUÍMICA ORGÂNICA da CETESB**

- Programa de Monitoramento Global de POPs da UNEP
- Área: 470 m² Análises: 40.000 / ano
- Equipamentos: CG com detectores: FID, ECD, HECD, NPD, PID, FPD, MS, MS/MS; HPLC detector fluorescência, UV, DAD; espectrometro infravermelho e UV visível, analisadores de TOC, TOX e EOX
- Corpo Técnico: 07 Químicos; 01 Eng. Químico, 01 Farm. Bioq.; 09 Técnicos; 02 Admiministrativo

1.3 LEGISLAÇÃO

Resolução CONAMA Nº 357/2005

"Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências."

Resolução CONAMA Nº 397/2008

"Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes."

Resolução CONAMA Nº 430/2011

"Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA."

Parâmetros	CONAMA Nº 357/2005			CONAMA Nº 397/2008	CONAMA Nº 430/2011
	ÁGUAS DOCES			EFLUENTES	
	Classe I	Classe II	Classe III		
Valor máximo					
Acrilamida L	0,5 µg/				
Alacloro	20 µg/L				
Aldrin + Dieldrin	0,005 µg/L		0,03 µg/L		
Atrazina	2 µg/L		2 µg/L		
Benzeno	0,005 mg/L		0,005 mg/L		1,2 mg/L
Benzidina	0,001 µg/L	0,0002 µg/L			
Benzo(a)antraceno	0,05 µg/L	0,018 µg/L			
Benzo(a)pireno	0,05 µg/L	0,018 µg/L	0,7 µg/L		
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg/L	0,018 µg/L			
Benzo(k)fluoranteno	0,05 µg/L	0,018 µg/L			
Carbaril	0,02 µg/L		70,0 µg/L		
Clordano (cis + trans)	0,04 µg/L		0,3 µg/L		
2-Clorofenol	0,1 µg/L				
Clorofórmio				1,0 mg/L	1,0 mg/L
Criseno	0,05 µg/L	0,018 µg/L			
2,4-D	4,0 µg/L		30,0 µg/L		
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L		14,0 µg/L		
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 µg/L	0,018 µg/L			
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L		0,01 mg/L		
1,1-Dicloroeteno	0,003 mg/L		30 µg/L		
Dicloroeteno (1,1+1,2 cis+1,2 trans)				1,0 mg/L	1,0 mg/L
2,4-Diclorofenol	0,3 µg/L				
Diclorometano	0,02 mg/L				
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002 µg/L		1,0 µg/L		
Dodecacloro pentaciclooctano	0,001 µg/L		0,001 µg/L		
Endossulfan (α + β + sulfato) 67	0,056 µg/L		0,22 µg/L		
Endrin	0,004 µg/L		0,2 µg/L		
Estireno	0,02 mg/L				0,07 mg/L
Etilbenzeno	90,0 µg/L				0,84 mg/L

1.3 LEGISLAÇÃO

Parâmetros	CONAMA Nº 357/2005			CONAMA Nº 397/2008	CONAMA Nº 430/2011
	AGUAS DOCES			EFLUENTES	
	Classe I	Classe II	Classe III		
	Valor máximo				
Fenois totais	0,003 mg/L C6H5OH		0,01 mg/L C6H5OH	0,5 mg/L C6H5OH	0,5 mg/L C6H5OH
Glifosato	65 µg/L		280 µg/L		
Gution	0,005 µg/L		0,005 µg/L		
3,3-Diclorobenzidina		0,028 µg/L			
Heptacloro epoxido + Heptacloro	0,01 µg/L	0,000039 µg/L	0,03 µg/L		
Hexaclorobenzeno	0,0065 µg/L	0,00029 µg/L			
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05 µg/L	0,018 µg/L			
Lindano (γ -HCH)68	0,02 µg/L		2,0 µg/L		
Malation	0,1 µg/L		100,0 µg/L		
Metolacloro	10 µg/L				
Metoxicloro	0,03 µg/L		20,0 µg/L		
Paration	0,04 µg/L		35,0 µg/L		
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L	0,000064 µg/L	0,001 µg/L		
Pentaclorofenol	0,009 mg/L	3,0 µg/L	0,009 mg/L		
Simazina	2,0 µg/L				
2,4,5-T	2,0 µg/L		2,0 µg/L		
Tetracloreto de carbono	0,002 mg/L	1,6 µg/L	0,003 mg/L	1,0 mg/L	1,0 mg/L
Tetracloroeteno	0,01 mg/L	3,3 µg/L	0,01 mg/L		
Tolueno	2,0 µg/L				1,2 mg/L
Toxafeno	0,01 µg/L	0,00028 µg/L	0,21 µg/L		
2,4,5-TP	10,0 µg/L		10,0 µg/L		
Tributilestanho	0,063 µg/L TBT		2,0 µg/L TBT		
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	0,02 mg/L				
Tricloroeteno	0,03 mg/L		0,03 mg/L	1,0 mg/L	1,0 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L	2,4 µg/L	0,01 mg/L		
Trifluralina	0,2 µg/L				
Xileno	300 µg/L				1,6 mg/L

1.3 LEGISLAÇÃO:

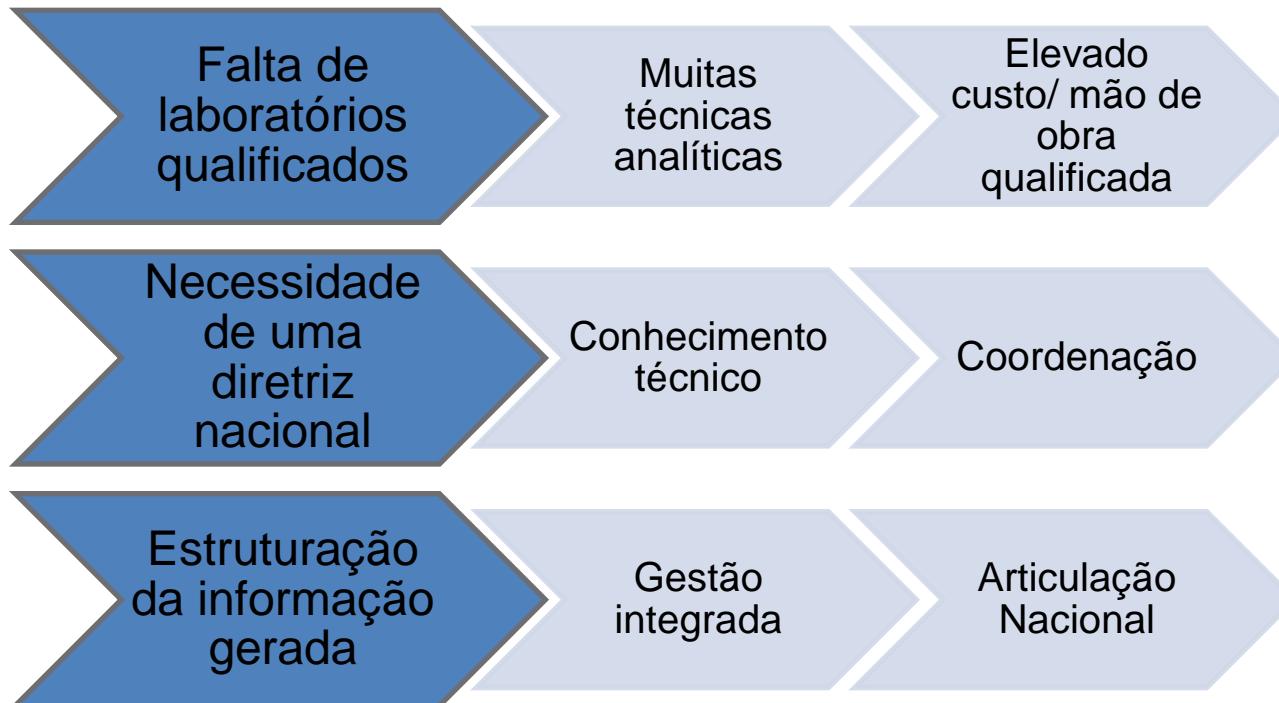
Parâmetro (μgL^{-1})	WHO	FPT Canadian	EPA	Argentina Cordoba	Argentina Mendoza	Brasil
Acrylamide	0,5					0,5
Alachlor	20		2			20
Aldrin e Dieldrin	0,03	0,7		0,03	0,03	0,03
Atrazine	2	5	3			2
Benzene	10	5	5	10	10	5
Benzo(a)pyrene (PAHs)	0,7	0,01	0,2	0,03	0,7	0,7
Carbofuran	7	90	40			
Carbon tetrachloride	4	5	5	3	2	2
Chlordane	0,2		2	0,3	0,2	0,2
Chlorobenzene	300	80	100	3	300	120
2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid)	30		70	100	30	30
2,4-DB	90					
DDT	1			1	2	2
o-Dichlorobenzene	1000	200	600	0,5	1000	
p-Dichlorobenzene	300	5	75	0,4	300	
1,2-Dichloroethane	30	5	5	10	30	10
1,1-Dichloroethylene	140	14	7		30	30
cis-1,2-Dichloroethylene	50		70			
trans-1,2-Dichloroethylene			100		50	
Dichlorophenol		900				
2,4,6-trichlorophenol	200			10	200	200
2,4-Dichloromethane	20	50	5		20	20
1,2-Dichloropropane	40		5			
Endosulfan						20
Endrin	0,6		2			0,6
Ethylbenzene	300		700		300	200
Ethylene dibromide	0,4		0,05			
Glyphosate		280	700			500
Heptachlor			0,4			
Heptachlor epoxide			0,2			
Heptachlor and Heptachlor epoxide				0,1	0,03	0,03

1.3 LEGISLAÇÃO:

Parâmetro (μgL^{-1})	WHO	FPT Canadian	EPA	Argentina Cordoba	Argentina Mendoza	Brasil
Hexachlorobenzene			1	0,01	1	1
Lindane	2		0,2	3	2	2
Malathion		190		35	190	
MCPA [4-(2-methyl-4-chlorophenoxy)acetic acid]	2	100				
Mecoprop (MCPP; [2(2-methyl-chlorophenoxy)propionic acid])	10					
Methoxychlor	20	900	40		20	20
Metolachlor	10	50		30		10
Molinate	6					6
Paration					35	
Pendimethalin	20					20
Polychlorinated biphenyls (PCBs)			0,5			
Pentachlorophenol	9	60	1	10	9	9
Permethrin	300					20
Picloram		190	500			
Propanil						20
Simazine	2	10	4			2
Styrene	20		100		20	20
Tetrachloroethylene	40	30	5		40	40
2,3,4,6-Tetrachlorophenol		100				
Toluene	700		1000		700	170
Toxaphene			3			
1,2,4-Trichlorobenzene			70		20	20
1,1,1-Trichloroethane			200	30	2000	
1,1,2-Trichloroethane			5			
Trichloroethylene	20	5	5		70	70
Trifluralin	20	45				20
THM - Chloroform	300				200	
THM - Bromoform	100				100	
THM - Dibromochloromethane	100				100	
THM - Total		100		100		100
Bromodichloromethane	60				60	
Vinyl chloride	0,3	2	2	2	5	5
Xylenes (total)	500		10000		500	300

Porque não são monitorados?

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES



Levantamento Nacional

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

- Sugestão:
 - ✓ Utilizar novas tecnologias que permitam realizar varredura de compostos orgânicos em amostras chave.

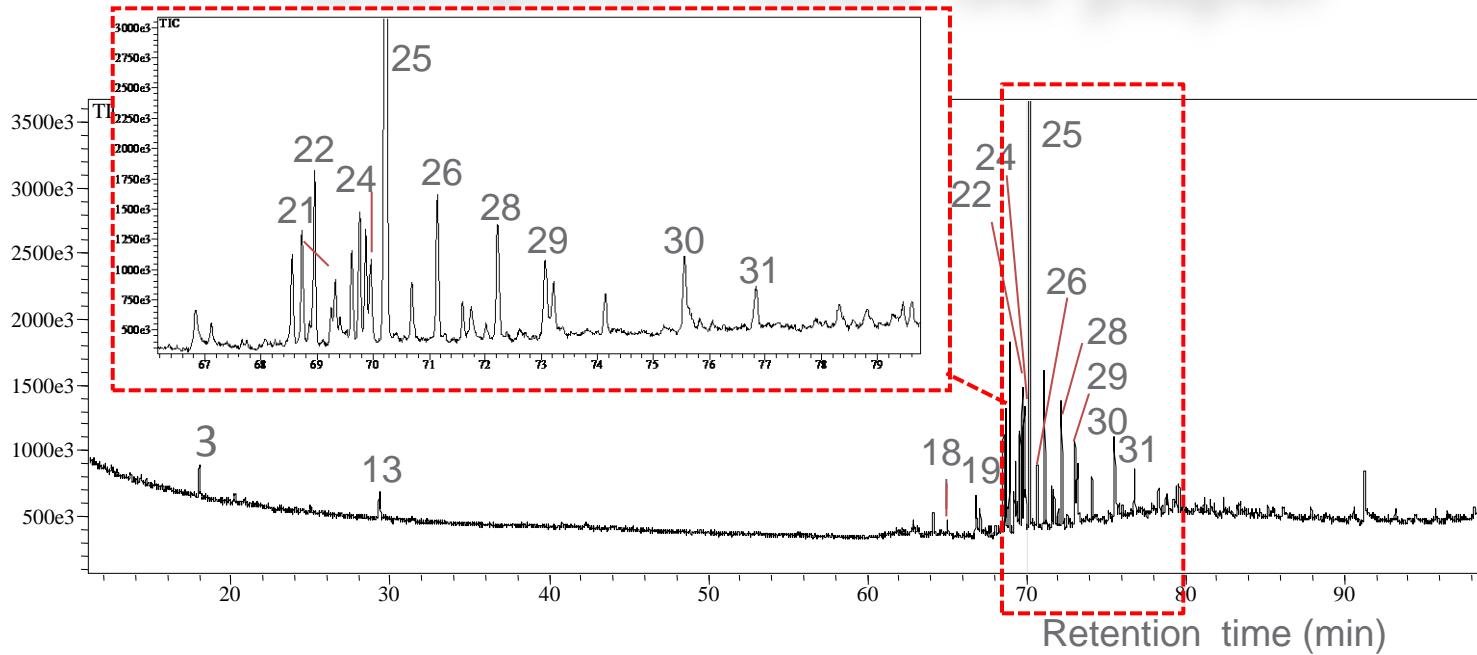
Levantamento Nacional

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

- Amostras chave para água potável: filtros de carvão.



Exemplo: Uso de tecnologia convencional GC/qMS– Iodo de papel

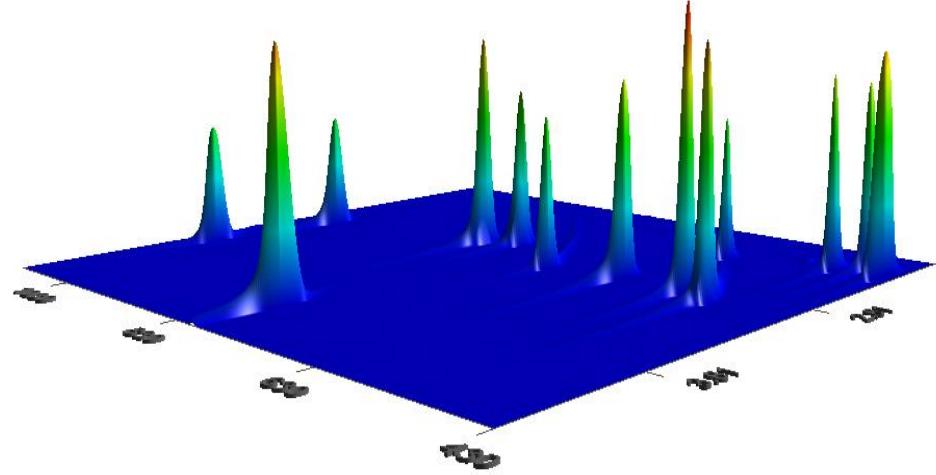


Schneider, A.; von Mühlen, C. Química Nova, 34, 9 1556, 2011.

GC/qMS Iodo de papel – 13 compostos identificados

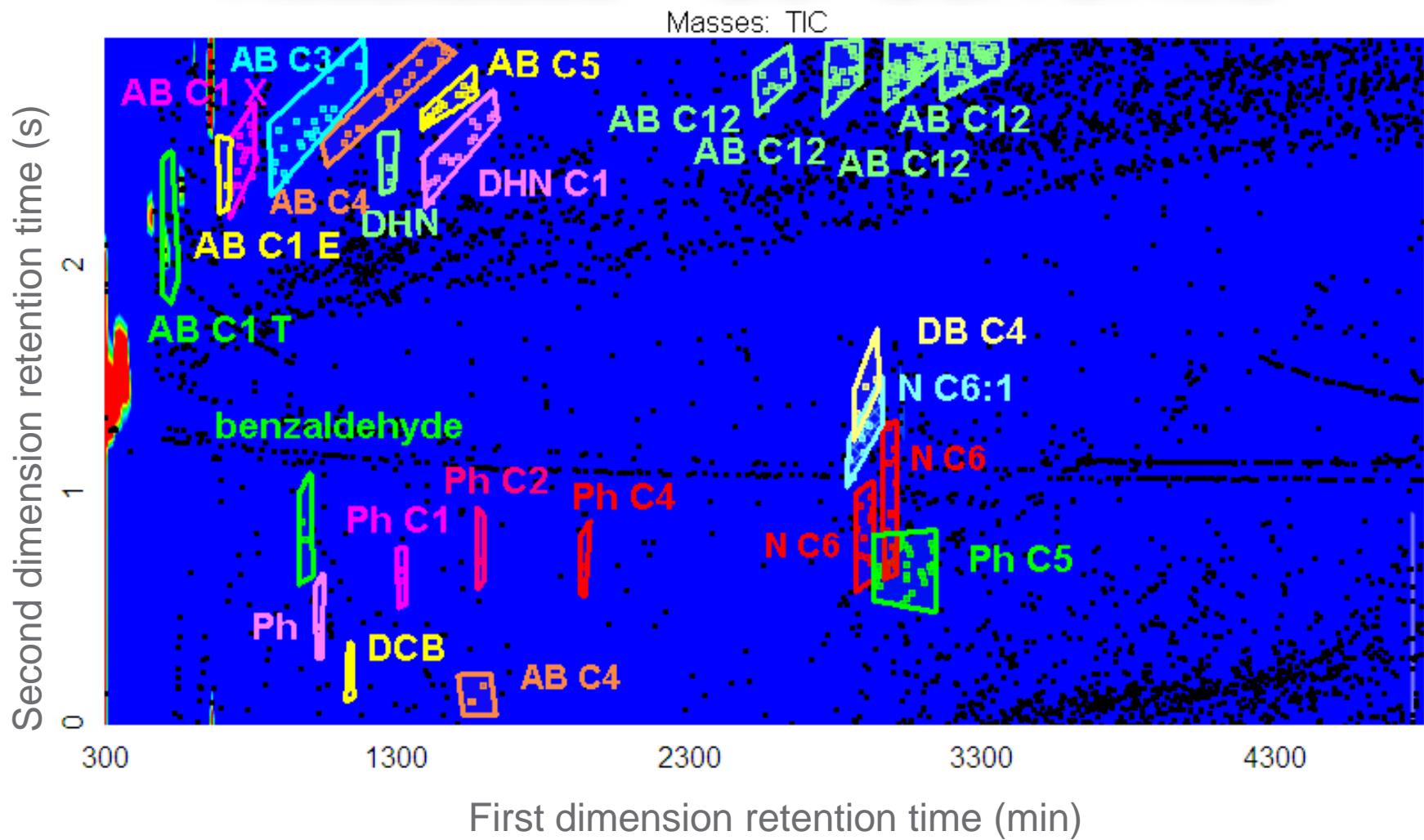
Peak	Compound	Formula
3	decane*	C ₁₀ H ₂₂
13	undecane*	C ₁₁ H ₂₄
18	pentadecane*	C ₁₅ H ₃₂
19	diethylphthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
21	diisopropylnaphtalene	C ₁₆ H ₂₀
22	6-methyl-1-(6-methyl-cycloheptatrien-1-yl)-cycloheptatriene	C ₁₆ H ₁₈
24	diisopropylnaphtalene	C ₁₆ H ₂₀
25	tetramethylphenylbicyclo heptadiene	C ₁₇ H ₂₀
26	antracene	C ₁₀ H ₈
28	2-ethyl-9-10-antracenediol bis-(2-	C ₁₆ H ₁₄ O ₂
29	methylprophyl)phtalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
30	dibuthylphthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
31	eicosane*	C ₂₀ H ₄₂

*Identified with external standard



Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

Resultados – GCxGC/TOFMS



Alkyl-benzenes (AB) and decahydro-naphthalenes (DHN)

Resultados – GCxGC/TOFMS

Compounds identified		Number
Alkyl-benzenes	C1	1
	C2	3*
	C3	7
	C4	12
	C5	6
	C12	14
Alkyl-decahydronaphthalene	C0	1
	C1	2
Alkyl-naphthalene	C6:0	10
	C6:1	3

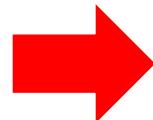
Compounds		Number
Alkyl-phenol	C0	1
	C1	1
	C2	1
	C4	1
	C5	7
Total:		70

(Among 4,002 peaks and 1,454 peaks with Similarity > 800)

Resultados – GCxGC/TOFMS

PCBs?

Porcuramos todas as fórmulas contendo Cl, Br, F or I
3,5h, nenhum PCB!



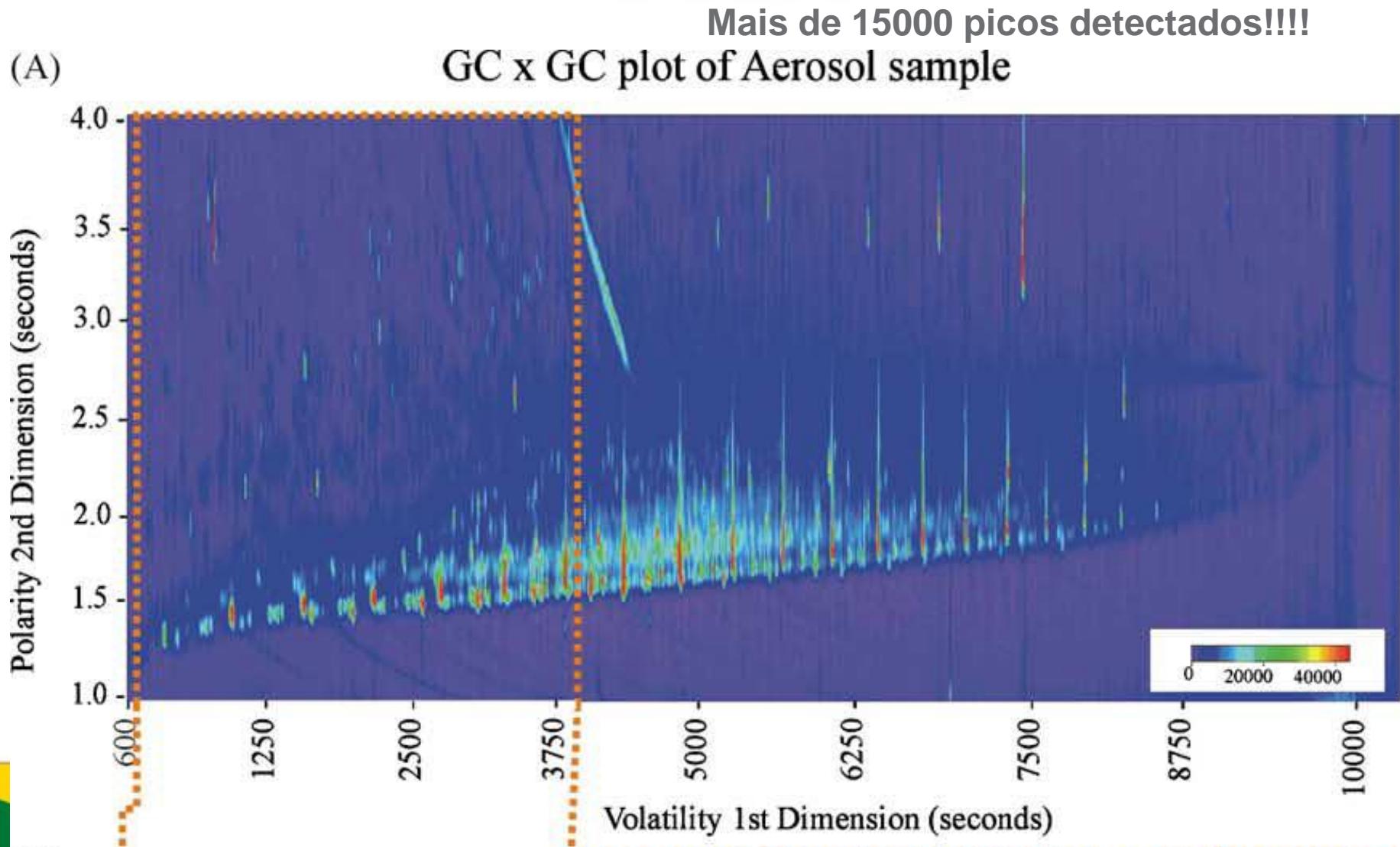
Peak	Compound	Similarity
97	tetrachloroethylene	893
176	chlorobenzene	926
275	1-Bromo-4-methylcyclohexane	916
510	1,4-dichlorobenzene	876
1067	3,5-dichlorobenzenamine	931
3421	1-chloroheptacosane	939

Aplicação dessa técnica a material particulado de ar urbano

- *W. Welthagen et al. J. Chromatogr. A 1019, 233–249, 2003.*

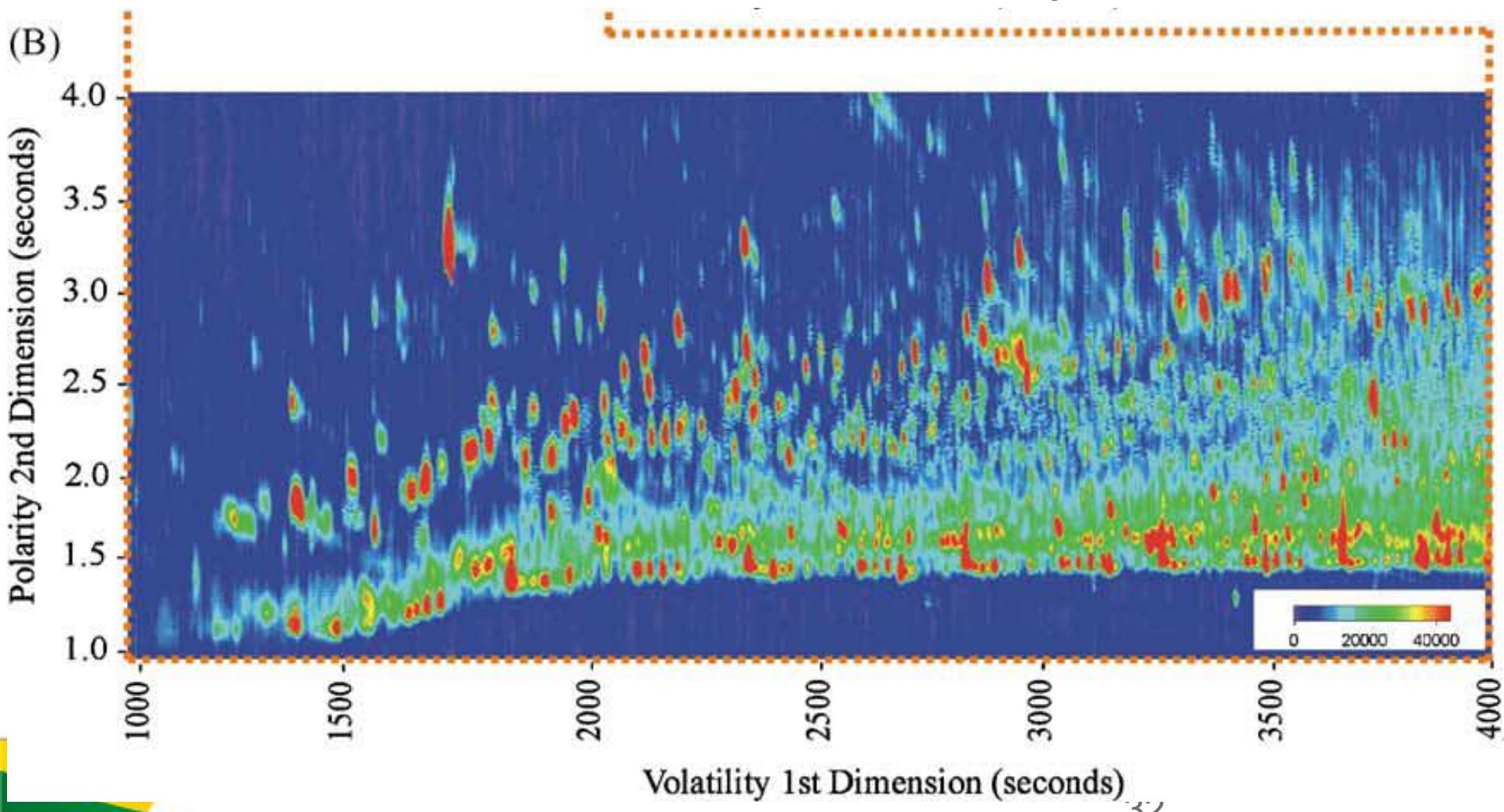
Dessorção térmica direta – (DTD–GC/TOFMS) e GC \times GC/TOFMS) para caracterizar compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs) em material particulado até 2,5 μm (PM 2.5), em ar urbano em Augsburg, na Alemanha.

Aplicação dessa técnica a material particulado de ar urbano

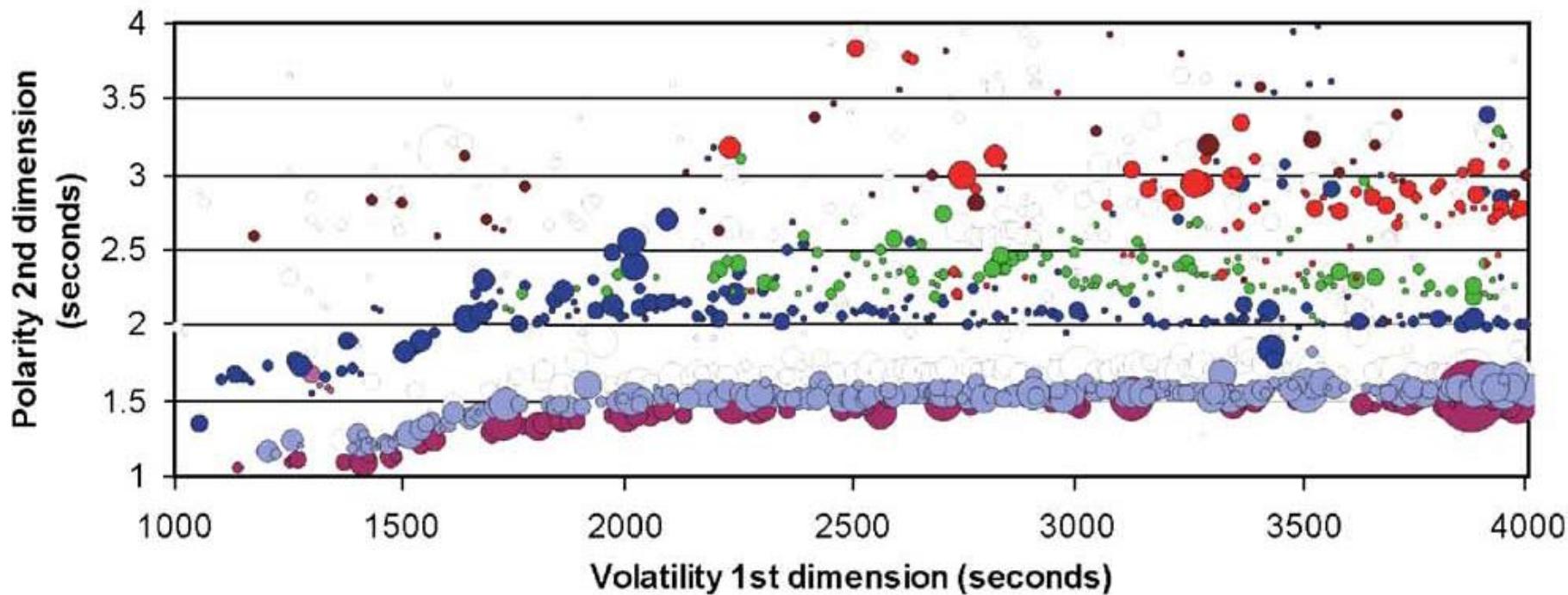


Aplicação dessa técnica a material particulado de ar urbano

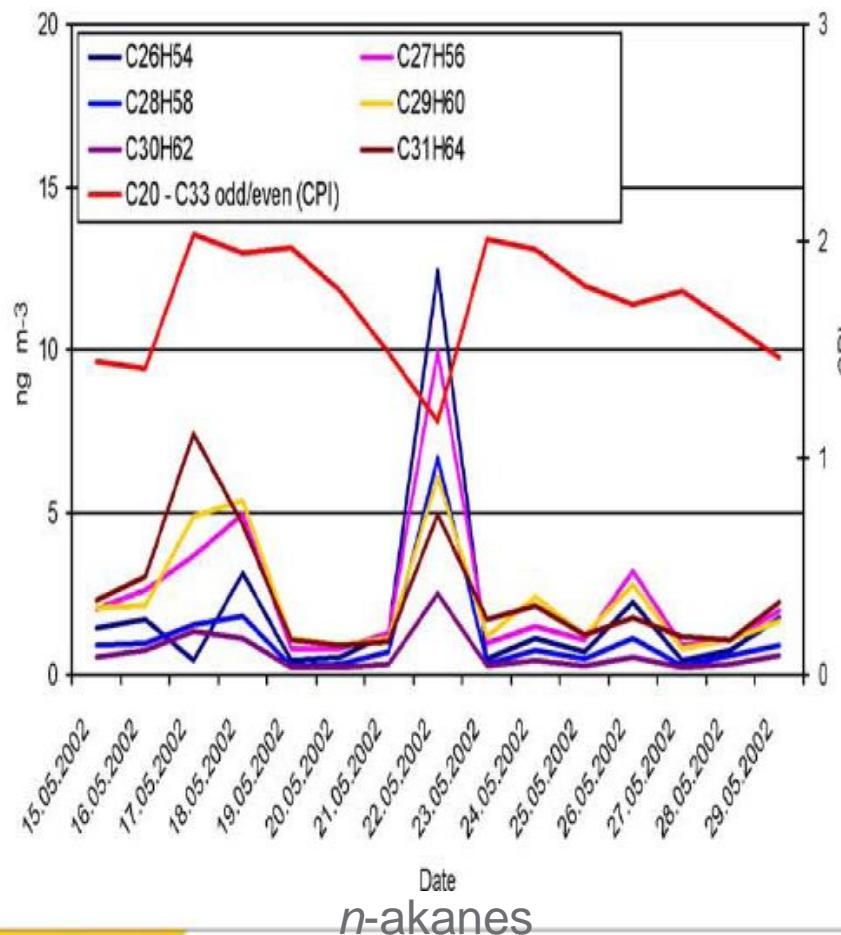
More than 15000 peaks detected!!!!



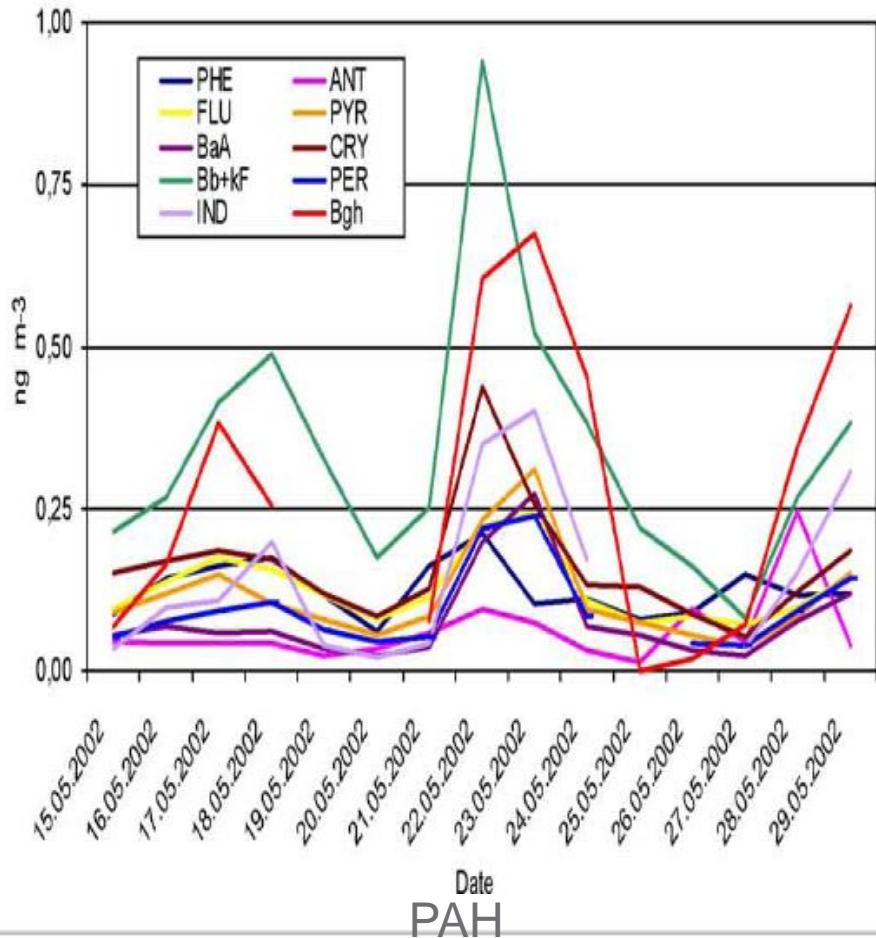
Permite a classificação por classe química



15 dias de monitoramento



n-akanes



Considerações finais

- O que queremos?
- O que podemos?
- E o que vamos fazer a respeito?

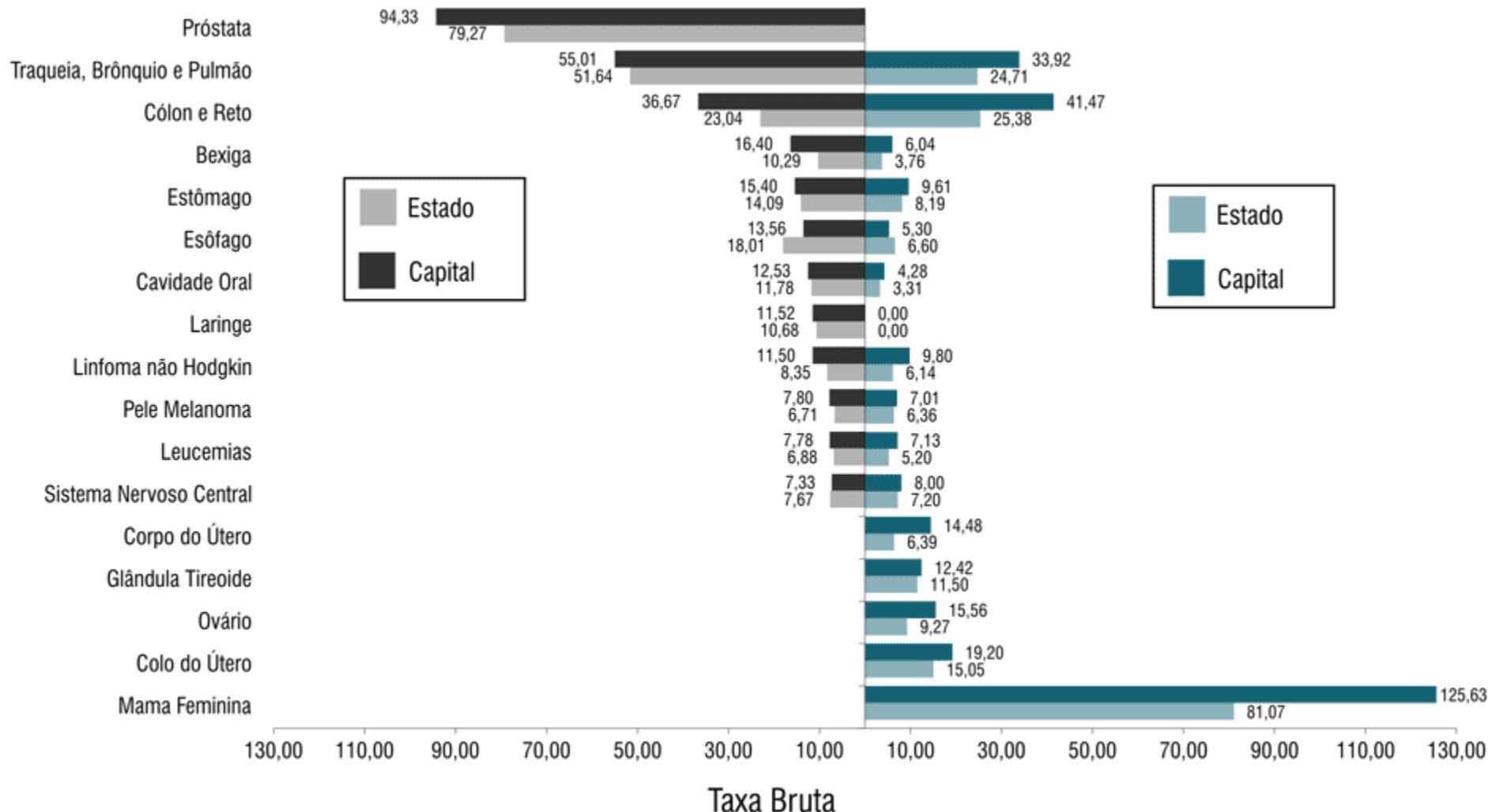


Obrigada por sua atenção!

Carin von Mühlen
carin@feevale.br
www.feevale.br



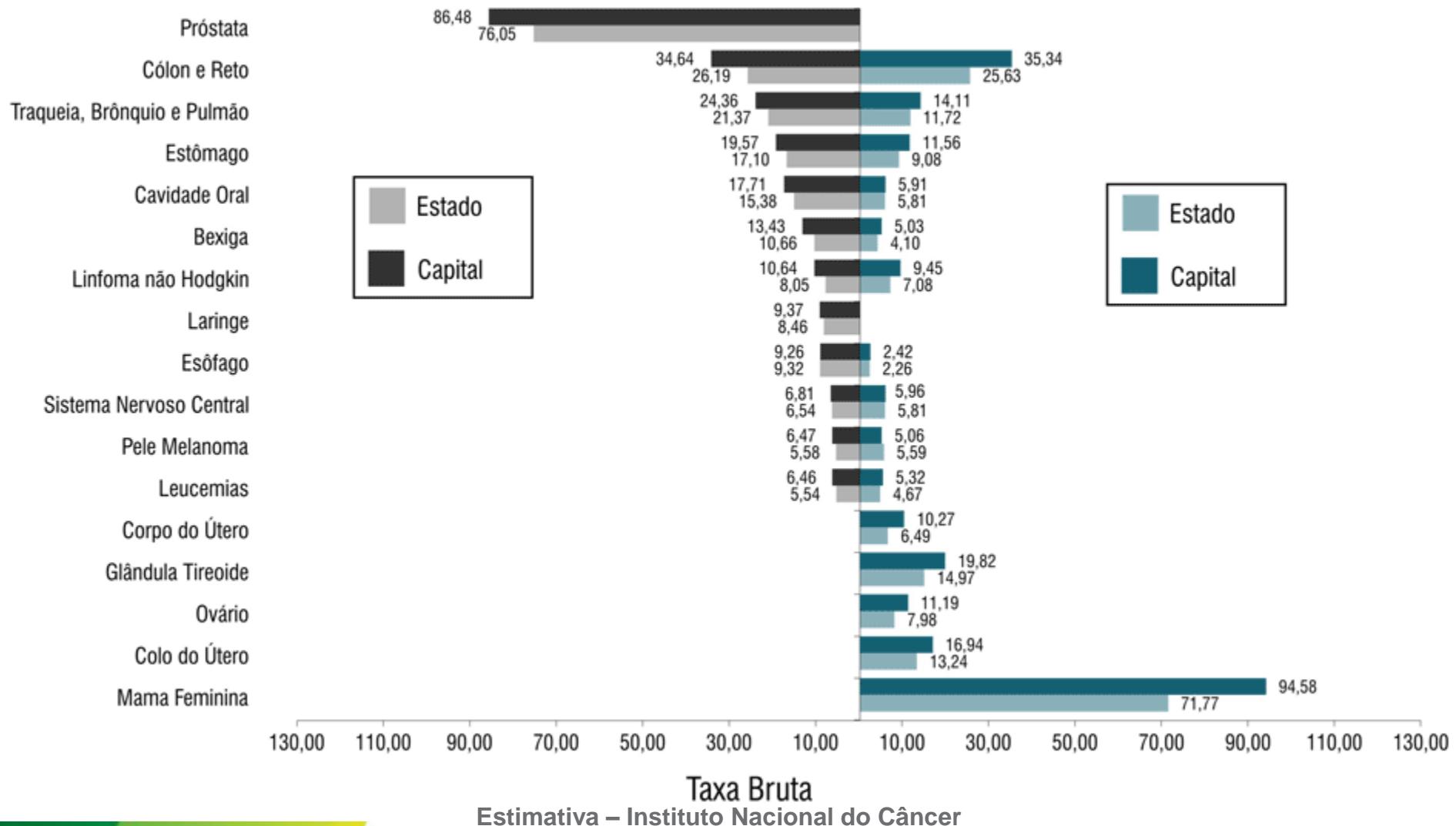
Incidência de Câncer 2012 Rio Grande do Sul



Estimativa – Instituto Nacional do Câncer

Incidência de Câncer 2012 São Paulo

Homens



Taxa Bruta

Estimativa – Instituto Nacional do Câncer