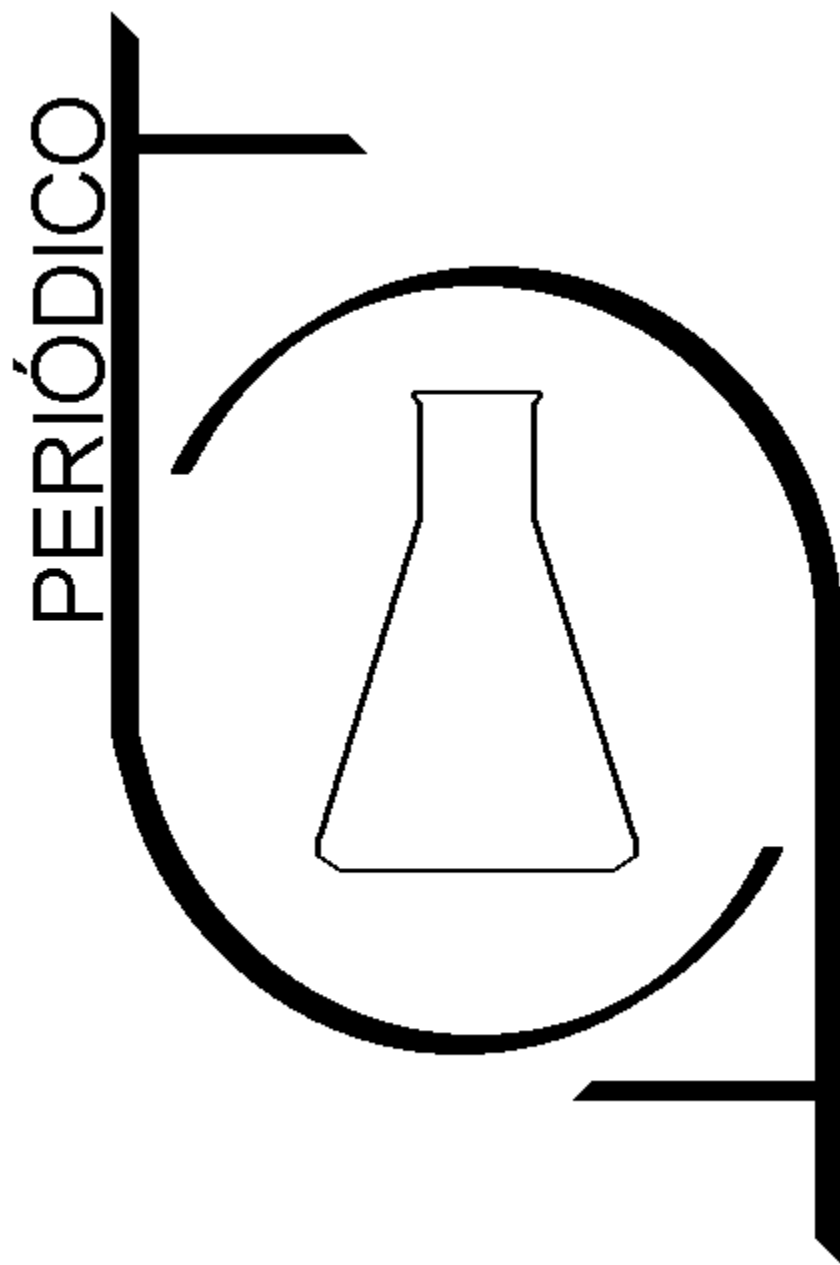


Tchê Química

Volume 03 - Número 06 - 2006 ISSN 1806-0374



Órgão de divulgação científica e informativa

www.tchequimica.com

PERIÓDICO
Tchê Química

Volume 03 – Número 06 – 2006

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Periódico Tchê Química: órgão de divulgação científica e informativa [recurso eletrônico] / Grupo Tchê Química – Vol. 1, n. 1 (Jan. 2004)- . – Porto Alegre: Grupo Tchê Química, 2005 - Semestral.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web:

<<http://www.tchequimica.com>>

<<http://www.tchequimica.tk>>

Descrição baseada em: Vol. 2, n. 4 (ago. 2005).

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

1. Química. I. Grupo Tchê Química.

CDD 540

Bibliotecário Responsável

Ednei de Freitas Silveira

CRB 10/1262

PERIÓDICO
Tchê Química

Volume 03 – Número 06 – 2006

ISSN 1806 – 0374

Órgão de divulgação científica e informativa.

Comissão Editorial

Eduardo Goldani
Luis Alcides Brandini De Boni
Ednei de Freitas Silveira – *Bibliotecário Responsável*

Conselho de Alto Nível

- Dr. Francisco José Santos Lima, lima@tchequimica.com, Brasil, RN.
- M.S. Carlos Eduardo Cardoso, cardoso@tchequimica.com, Brasil, RJ.
- Dr. Lavinel G. Ionescu, lavinel@tchequimica.com, Califórnia - EUA, residindo em Porto Alegre, RS – Brasil.
- Dra. Maria Natália Botelho Marques da Silva, botelho@tchequimica.com, Lisboa - Portugal.
- M.S. Daniel Ricardo Arsand, arsand@tchequimica.com, Brasil, RS.
- M.S. Walmilson de Oliveira Santana, santana@tchequimica.com, Brasil, AL.

Grupo de Consultores Especiais do Periódico Tchê Química

- Masurquede de Azevedo Coimbra (Farmacêutico e Técnico em Química), coimbra@tchequimica.com, RS.
- Aline Maria dos Santos (Bacharel em Química), santos@tchequimica.com, SP.

Periódico Tchê Química

ISSN 1806-0374

ISSN 1806-9827 (CD-ROM)

Divulgação *on-line* em www.tchequimica.com

Missão

Publicar artigos de pesquisa científica que versem sobre a Química e ciências afins.
A responsabilidade sobre os artigos é de exclusividade dos autores.
Solicitam-se alterações, quando necessário.

Correspondências e assinaturas

www.tchequimica.com

Mensagem ao leitor

Caros Leitores

Chegamos ao sexto número do Periódico Tchê Química muito felizes, mas também pedindo desculpas. Explicamos melhor. Infelizmente somos totalmente dependentes dos computadores e ocorreu que tivemos panes sérias na nossa máquina, o que detectou-se ser a queima do HD.

Sendo assim, perdemos dados muito importantes, inclusive alguns artigos que seriam inseridos neste número os quais, como não estávamos fazendo *back-ups* periódicos dos arquivos, não sabíamos mais de quem se tratava. Além disso, pedimos também a compreensão de todos para a nova formatação do Periódico, alterada com o intuito de ser submetida ao sistema *QUALIS* da CAPES e também torná-la mais atrativa e menos cansativa aos olhos.

Esperamos que possam gostar deste número e confiamos na compreensão de todos em relação aos contratemplos que tivemos.

Atenciosamente,

Grupo Tchê Química

Índice

Artigo / Article



A ATUAÇÃO DO ENGENHEIRO DE PRODUÇÃO NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Mestre em Engenharia
Curso de Engenharia de Produção
Faculdades de Taquara - FACCAT
[Página - 32](#)

Artigo / Article



INIMIGO INVISÍVEL: METAIS PESADOS E A SAÚDE HUMANA

Pesquisador de desenvolvimento tecnológico industrial
marcio@iqsc.usp.br

[Página - 37](#)

Artigo / Article



O ENSINO DA QUÍMICA E A PRESERVAÇÃO AMBIENTAL

Paulo Cesar Dantas Esteves e Anete Corrêa Esteves
Fundação Oswaldo Aranha

[Página - 45](#)

Artigo / Article



EMISSÕES DE FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL

Sérgio Machado Corrêa (UERJ) e Graciela Arbilla (UFRJ)

[Página - 54](#)

Artigo / Article



GLICEROQUÍMICA: A PETROQUÍMICA RENOVÁVEL

Prof. Claudio J. A. Mota
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

[Página - 26](#)

Artigo / Article

- **POLARIZABILIDADES ESTÁTICA E DINÂMICAS EM TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DE COMPOSTOS d e f.**
Francisco José Santos Lima¹, Afranio Gabriel da Silva¹, Ana Jeane Patriota Lima¹, Cláudio César de Medeiros Braga², Lindomar Brito da Silva¹
1Universidade Federal do Rio Grande do Norte – C.C.E.T.
Departamento de Química - CEP 59072-970
2Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte
[Página - 6](#)

- **THE FUTURE OF ENERGY FROM A BIOLOGICAL ENGINEER'S PERSPECTIVE**
by Justin Buck and Marcio von Muhlen
jbuck@mit.edu e marciovm@mit.edu
[Página - 18](#)
- **AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE COM FINALIDADE DE CONTROLE DE POLUIÇÃO EM BANHOS ANATÔMICOS**
Geovani Zanella (zanella@furb.br), Aurélio Garcia e Noemia Faria
Instituto de Pesquisas Ambientais da Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Santa Catarina, Brasil.
[Página - 69](#)
- **AGENDA**
[Página - 5](#)

AGENDA

XLVI Congresso Brasileiro de Química

Data: 25 a 29 de setembro de 2006
Local: Salvador/BA - BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Química
Informações: <http://www.abq.org.br/cbq/index.htm>
E-mail: abqnacional@abq.org.br
Telefone: (0XX21) 2224-4480
Fax: (0XX21) 2224-6881

XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química

Data: 24 a 27 de setembro de 2006
Local: Santos/SP – BRASIL
Realização: Associação Brasileira de Engenharia Química
Informações:
<http://www.fauenquil.br/cobeq2006/>
E-mail: cobeqsecret@cobeq2006.fauenquil.br
Telefone: (0XX12) 3159-5130

Gestión Integral de Derrames Petroleros

Data: 23 a 25 de Agosto de 2006
Local: Caracas – Venezuela
Informações: <http://www.seso.org.ec>
E-mail: mecc@telconet.net ou seso_informes@yahoo.com
Telefone: (593 - 4) 2330706

Rio Oil & Gas 2006 - Expo And Conference

Data: 11 a 14 de Setembro de 2006
Local: Rio de Janeiro - RJ– BRASIL
Realização: IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás
Informações: <http://www.ibp.org.br>

E-mail: eventos@ibp.org.br
Telefone: (0XX21) - 2112-9000

4º Congresso Ambiental - Reduza as Demandas Administrativas e Judiciais no Licenciamento Ambiental e na Definição das Medidas Compensatórias

Data: 26 e 27 de Setembro de 2006
Local: Hotel Paulista Plaza - São Paulo - SP – BRASIL
Realização: IBC - International Business Communications
Informações:
<http://www.ibcbrasil.com.br/ambiental>
E-mail: ambiental@ibcbrasil.com.br

Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (SIMCRO 2006)

Data: 17 a 20 de Outubro de 2006
Local: Hotel Colina Verde, em São Pedro - SP – BRASIL
Realização: SIMCRO
Informações: <http://www.simcro.com.br>
E-mail: inscricao@simcro.com.br
Telefone: (0XX16) – 3373-9984

9th Rio Symposium on Atomic Spectrometry

Data: 5 a 10 de novembro de 2006
Local: Barquisimeto – VENEZUELA
Informações:
<http://www.9thsymposium.com/index.htm>
Dra. Marinela Colina
E-mail: mcolina@luz.edu.ve
Telefone: 0058-261-7598125

POLARIZABILIDADES ESTÁTICA E DINÂMICAS EM TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DE COMPOSTOS d e f.

Francisco José Santos Lima¹, Afranio Gabriel da Silva¹, Ana Jeane Patriota Lima¹, Cláudio César de Medeiros Braga², Lindomar Brito da Silva¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte - C.C.E.T.

Departamento de Química - CEP 59072-970

²Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte

Abstract

The distortion electronic effects caused by the interaction of radiant energy with matter in different compound systems of transition d and f, were analyzed through static and dynamic electronic polarizabilities. This electronic property of the molecules can be obtained by absorption of lines and of its respective transition energies. Its result depends upon factors like frequency of incident radiation and strength of oscillator. In this work, absorption electronic spectra of the compounds trans-[Co(en)₂Cl₂]⁺, cis-[Co(en)₂Cl₂]⁺, [Cu(H₂O)₆]²⁺, [Cu(en)₃]²⁺, [Ni(H₂O)₆]²⁺ and [Ni(en)₃]²⁺ were registred in water solution and its electronic polarizabilities were compared with compounds of the kind [M(H₂O)_xCl₂]Cl.(n-x)H₂O (M=Nd, Eu and Er, n=7 e x£7) also in water solution.

Keywords: *electronic spectra, iron, nickel, electronic polarizabilities.*

Resumo

Os efeitos das distorções eletrônicas causadas pela interação da energia radiante com a matéria nos diferentes sistemas de compostos de transição d e f, foram avaliados através das polarizabilidades eletrônicas estática e dinâmicas. Esta propriedade elétrica das moléculas, pode ser obtida através de absorbâncias de linhas espectrais e de suas respectivas energias de transição. Seu resultado depende de fatores como, a frequência da radiação incidente e a força do oscilador. Neste trabalho, espectros eletrônicos de absorção dos compostos trans-[Co(en)₂Cl₂]⁺, cis-[Co(en)₂Cl₂]⁺, [Cu(H₂O)₆]²⁺, [Cu(en)₃]²⁺, [Ni(H₂O)₆]²⁺ e [Ni(en)₃]²⁺, foram registrados em solução aquosa e suas polarizabilidades eletrônicas foram comparadas com as dos compostos do tipo [M(H₂O)_xCl₂]Cl.(n-x)H₂O (M=Nd, Eu e Er, n=7 e x£7) também em solução aquosa.

Palavras-chaves: *espectros eletrônicos, ferro, níquel, polarizabilidade eletrônica.*

Introdução

Como as moléculas são formadas por núcleos atômicos e elétrons, unidades carregadas que interagem entre si, grande parte de seu comportamento pode ser explicado através destas interações [Atkins 1983; Atkins 1991; Berry 1980; Kauzmann 1957; Pitzer 1965].

As propriedades elétricas mais

importantes das moléculas são momento de dipolo e polarizabilidade. Nem todas as moléculas possuem momento de dipolo, porém todas são polarizáveis, daí a grande importância da avaliação de tal propriedade.

A polarizabilidade é definida matematicamente como sendo a razão entre o momento de dipolo induzido médio nas direções x, y e z e o campo elétrico aplicado, segundo a equação 01 [Atkins 1983; Atkins

1991; Berry 1980; Kauzmann 1957; Lima, F. J. S.; Silva, A. G.; Braga, C. C. M.; Lima, A. J. P.; Cardoso, M. C. C. 1995; Lima, F. J. S.; Silva, A. G.; Melo, D. M. A.; Silva, A. O. 1995; Lima 1996; Pitzer 1965; Vicentini 1995].

$$\alpha = \frac{\mu_{0k}}{\epsilon_0} \quad (01)$$

A reação de uma espécie quando posta em contato com a radiação eletromagnética é de súbito e momentâneo desequilíbrio eletrônico configuracional, refletido pelo abaixamento no valor do campo elétrico aplicado [Barrow 1983], provocando uma assimetria de carga (momento de dipolo induzido), seguido pelo rearranjo da espécie opticamente ativa, promovendo uma transição.

A alta intensidade de bandas de absorção na região espectral caracteriza alguns compostos. A característica geral

frequência - intensidade, pode avaliar quantitativamente os estados eletrônicos associados a essas bandas.

A magnitude do momento de dipolo induzido avalia a mobilidade eletrônica e dela depende a intensidade de qualquer transição espectral, que pode ser quantificada através da força do oscilador. Este modelo teórico relaciona geralmente a transferência de um elétron do estado fundamental (através do operador momento de dipolo de transição), para um estado excitado, regido pelas funções de onda de um oscilador harmônico (tomado como referência) comparando-o com uma transição experimental. A força do oscilador pode ser dada pela equação 02:

$$P_{ok} = \frac{\int \mathcal{E}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}_{exp}}{\int \mathcal{E}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}_{ref}} \quad (02)$$

Onde:

$$\int \mathcal{E}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}_{(exp)} \quad e \quad \int \mathcal{E}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}_{(ref)}$$

são os coeficientes de absorção integrado experimental e de referência (caso ideal), respectivamente. O valor da força do oscilador para algumas substâncias coloridas, como sulfato de cobre, por exemplo, é muito menor que a unidade para a banda de absorção, apesar de este composto apresentar uma coloração bastante intensa. Os cátions de metais de transição externa mostram valores de P_{ok} da ordem de 10^{-4} . Para íons de terras raras, a força do oscilador apresenta valores

entre 10^{-6} e 10^{-9} , valores típicos de transições proibidas por Laporte, regidas pelo mecanismo estático (pequena interação do íon metálico com o campo ligante) e/ou dinâmico (acoplamento vibrônico metal-ligante) [Iftkhar 1987; Karraker 1967; Sinha 1982; Thompson 1979].

A força do oscilador experimental é diretamente proporcional à curva de absorção e é dada pela expressão 03:

$$P_{ok} = 4,319 \cdot 10^{-9} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \mathcal{E}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (03)$$

A força do oscilador e a frequência associada à transição são relacionadas diretamente através da polarizabilidade eletrônica a, de acordo com as seguintes expressões:

i) Elétron oscilando em fase:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 M_e} \sum \frac{P_{0k} (v_{0k}^2 - v^2)}{(v_{0k}^2 - v^2)^2 + 4v'^2 v^2} \quad (04)$$

ii) Elétron oscilando fora-de-fase:

$$\alpha' = \frac{2vv'}{v_{0k}^2 - v^2} \alpha \quad (05)$$

Onde:

M_e = massa do elétron;

e = carga do elétron;

P_{0k} = força do oscilador referente à transição de frequência v_{0k} ;

v = frequência da radiação incidente;

v' = frequência associada à perda de energia por emissão de radiação e/ou calor (contribuições dissipativas), que considera efeitos perturbacionais da radiação incidente com o sistema, apresentando valores bem menores em relação aos correspondentes à frequência de transição.

Teoricamente, as contribuições dissipativas podem ser avaliadas pela

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 M_e} \sum \frac{P_{0k} (1 - K^2)}{v_{0k}^2 (1 - k^2)^2 + 4v'^2 K^2} \quad (07)$$

Onde:

k = variável perturbacional que simula teoricamente as conseqüências da variação do campo elétrico incidente, no comportamento do elétron óptico, da espécie sob investigação.

De acordo com a expressão acima, pode-se discorrer sobre importantes observações:

a) É percebido que, para frequências muito baixas ($n \approx 0$), um valor constante

expressão 06:

$$v' = \frac{2\pi e^2}{3M_e c^3} v \cdot v_{0k} \quad (06)$$

Onde:

c = velocidade da luz no vácuo.

É observado que fatores como o baricentro da transição da espécie estudada e o aumento da frequência da radiação incidente, afetam nas magnitudes de n' e, conforme o esperado, esta propriedade inexistente na ausência de radiação.

O grau de distorção da configuração eletrônica de uma espécie depende da radiação incidente. Na prática, este efeito pode ser quantificando através da equação 07:

(polarizabilidade estática) é assumido, podendo ser calculada pela expressão:

$$\alpha \approx \frac{e^2}{4\pi^2 M_e} \sum \frac{P_{0k}}{v_{0k}^2} \quad (08)$$

b) Com o aumento da frequência da radiação incidente, observa-se um significativo aumento no valor da polarizabilidade, chegando a atingir seu valor máximo positivo quando:

$$v = v_{0k} \left[1 - \left(\frac{2v'}{v_{0k}} \right) \right]^{1/2} \quad (09)$$

c) Após ter atingido o valor máximo, a polarizabilidade decresce até se anular ($n=n_{0k}$). Seus valores negativos são alcançados quando $n > n_{0k}$ e o mínimo negativo quando:

$$v = v_{0k} \left[1 + \left(\frac{2v'}{v_{0k}} \right) \right]^{1/2} \quad (10)$$

d) O valor da polarizabilidade se aproxima de zero assintoticamente por baixo quando $n \gg n_{0k}$;

e) Para freqüências fora do intervalo de ressonância a' se anula, assumindo seu valor máximo quando $n=n_{0k}$.

O principal objetivo deste trabalho foi comparar as magnitudes das polarizabilidades dos compostos de transição d e f, tentando explicá-las através de interações intra e intermoleculares nestes diferentes sistemas.

Com a influência da radiação eletromagnética, a estereoquímica de uma espécie opticamente ativa sofre alterações, concorrendo para uma série de fenômenos físicos e químicos de grande utilidade prática em ciência básica e aplicada, tais como: sínteses fotoquímicas seletivas e estudos de otimização de propriedades ópticas de compostos com atividades de conversores de luz e/ou emissores de radiação.

As transições que envolvem o nível eletrônico mais externo dos íons e complexos dos metais de transição d são geralmente observadas na região do visível e do ultravioleta. A repulsão devido a interação elétron-elétron causa a quebra de uma dada configuração eletrônica em novos termos. Contudo para o caso mais simples d^1 ou d^9 (Cu^{2+}) não existirá quebra de degenerescência do íon livre. Assim, temos apenas um termo, o estado fundamental 2D . Para a configuração d^6 (Co^{3+}) são verificados dezesseis termos, sendo o 5D o termo fundamental. Na

configuração d^8 (Ni^{2+}) são observados cinco termos, apresentando o 3F como termo fundamental. Estes termos são ainda desdobrados pelo efeito do campo ligante em espécies A, B, E, T, etc, conhecidos como símbolos de Millikan [Drago 1965; Figgis 1966; Huhey 1983].

Lantanídeos tripositivos têm uma configuração geral $4f^N 5s^2 5p^6$ e seguem o esquema de acoplamento L, S, J de Russel-Saunders, mas com certa quantidade de interações de configuração. Os níveis 5s e 5p têm uma dispersão radial maior do que a dos elétrons 4f e por isso estes últimos são blindados ao efeito coordenante dos ligantes, por uma larga extensão, mas não completamente. Assim, os espectros eletrônicos dos compostos de lantanídeos tripositivos, podem ser considerados derivados dos espectros dos íons gasosos acrescidos de uma pequena perturbação [Hart 1987].

Materiais e Métodos

A preparação do isômero trans da espécie $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ foi resultante da mistura de cloreto de cobalto hexahidratado, água destilada, etilenodiamina, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico em quantidades bem definidas. O isômero cis foi obtido por aquecimento da solução do isômero trans à temperatura controlada [Basolo 1964].

Os compostos de coordenação $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ foram preparados a partir da dissolução dos seus sais $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em solução etanólica e aquosa, respectivamente. A estas duas soluções foi adicionado etilenodiamina em excesso até total complexação [Basolo 1964; Huhey 1983].

Os complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ foram sintetizados em solução aquosa pela adição quantitativa de etilenodiamina respectivamente ao $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [Basolo 1964; Cotton 1978].

Os compostos $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram obtidos a partir de uma suspensão aquosa dos seus respectivos óxidos com adição controlada de

HCl concentrado a uma temperatura de 60 °C [Lima 1995].

As avaliações das polarizabilidades estáticas e dinâmicas foram realizadas através da análise dos espectros eletrônicos de absorção dos compostos de Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} em solução aquosa. Neste experimento, utilizamos um espectrofotômetro UV- Visível modelo U-2000- HITACHI duplo feixe e, com o auxílio do programa "POLAZF" elaborado em Color Basic V1.0, foram calculadas as polarizabilidades eletrônicas dos

referidos compostos [Lima 1998; Lima 1995; Lima 1996; Vicentini 1995].

Resultados e Discussão

As transições pesquisadas, valores de força do oscilador e de polarizabilidades estão listados nas Tabelas 01-04. As Figuras 01-04 mostram espectros de absorção para os compostos de Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Eu^{3+} respectivamente e as Figuras 05-08 ilustram os gráficos de polarizabilidades para os referidos compostos.

Tabela 01- Transições, freqüências dos baricentros de transição e força do oscilador para os compostos $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$; $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, em solução aquosa.

COMPOSTOS	TRANSIÇÕES	Concentração molar, (mol/L) ($\times 10^{-2}$)	ν ($\times 10^{14}$) Hertz (^a)	$P_{ok}(\times 10^{-4})$ adim.
$\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	${}^1A_1({}^3D) \rightarrow {}^1E({}^3D)$ ^b	1,035	4,933	2,960
$\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	${}^1A_1({}^3D) \rightarrow {}^1E({}^3D)$ ^b	1,035	5,764	8,685
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	10,000	7,591	5,169
idem	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	10,000	4,252	2,449
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ ^c	1,000	8,654	16,862
idem	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ ^c	1,000	5,544	6,819
idem	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ ^c	1,000	3,401	6,344
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	10,000	7,589	5,485
idem	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	10,000	4,258	2,681
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ ^c	1,000	8,585	25,529
idem	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ ^c	1,000	5,495	6,565
idem	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$ ^c	1,000	3,378	5,990
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	${}^2T_{2g}({}^2D) \rightarrow {}^2E_g({}^2D)$	1,150	3,570	5,600
$[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$	${}^2T_{2g}({}^2D) \rightarrow {}^2E_g({}^2D)$ ^c	0,099	4,948	29,519

(^a) Baricentro da transição, (^b) Aproximação para microsimetria D_{4h} distorcido.

(^c) Aproximação para microsimetria O_h .

Tabela 02 - Polarizabilidades eletrônicas estática e dinâmicas máxima, mínima e fora-de-fase, para os compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$; $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$; $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$; $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ e $[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, em solução aquosa.

COMPOSTOS	TRANSIÇÕES	α_{est} (10^{-26})	$\alpha_{\text{máx}}$ (10^{-18})	$\alpha_{\text{mín}}$ (10^{-18})	α' (10^{-18})
$\text{trans}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	${}^1\text{A}_1({}^3\text{D}) \rightarrow {}^1\text{E}({}^3\text{D})$ ^b	0,781	0,201	-0,200	0,401
$\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	${}^1\text{A}_1({}^3\text{D}) \rightarrow {}^1\text{E}({}^3\text{D})$ ^b	1,679	0,369	-0,369	0,738
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$	0,576	0,096	-0,096	0,192
idem	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$	0,868	0,258	-0,026	0,517
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ ^c	1,446	0,212	-0,212	0,423
idem	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ ^c	1,425	0,326	-0,326	0,652
idem	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ ^c	3,523	1,313	-2,626	2,626
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$	0,612	0,102	-0,102	0,204
idem	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$	0,950	0,282	-0,282	0,565
$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ ^c	2,225	0,328	-0,328	0,657
idem	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ ^c	1,396	0,322	-0,321	0,644
idem	${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$ ^c	3,370	1,264	-1,264	2,528
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	${}^2\text{T}_{2g}({}^2\text{D}) \rightarrow {}^2\text{E}_g({}^2\text{D})$	2,822	1,001	-0,998	2,004
$[\text{Cu}(\text{en})_3]\text{SO}_4$	${}^2\text{T}_{2g}({}^2\text{D}) \rightarrow {}^2\text{E}_g({}^2\text{D})$ ^c	7,738	1,981	-1,973	3,967

(^a) Baricentro da transição, (^b) Aproximação para microsimetria D_{4h} distorcido,

(^c) Aproximação para microsimetria Oh , a ® (cm^3 valores em módulo) ou ($\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$).

Tabela 03 - Transições, freqüências dos baricentros de transição e força do oscilador para os compostos $\text{MCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Er), em solução aquosa [Lima 1996].

COMPOSTOS	TRANSIÇÕES	Concentração molar, (mol/L) ($\times 10^{-2}$)	ν ($\times 10^{14}$) Hertz (^b)	P_{ok} ($\times 10^{-6}$) adim.
$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]\text{Cl}$	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}, {}^4\text{G}_{9/2}$	1,935	5,200	8,074
Idem	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$		5,806	5,927
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]\text{Cl}$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (^a)	1,012	7,602	1,497
$[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_2]\text{Cl}$	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$		7,932	4,516
idem	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2};$	2,000	5,753	2,235
idem	${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (^a)		4,581	1,721

(^a) Transição não-hipersensitiva. (^b) - Baricentro da transição.

Tabela 04 - Polarizabilidades eletrônicas estática e dinâmicas máxima, mínima e fora-de-fase, para os compostos $MCl_3 \cdot 7H_2O$ ($M = Nd, Eu$ e Er) em solução aquosa [Lima 1995, Lima 1997].

COMPOSTOS	TRANSIÇÕES	α_{est} (10^{-28})	$\alpha_{m\acute{a}x}$ (10^{-21})	$\alpha_{m\acute{i}n}$ (10^{-21})	α' (10^{-21})
[Nd(H ₂ O) ₇ Cl ₂]Cl	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	0,192	4,674	-4,670	9,347
idem	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	0,113	2,264	-2,454	4,930
[Eu(H ₂ O) ₇ Cl ₂]Cl	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (a)	1,664	2,773	-2,771	5,547
[Er(H ₂ O) ₇ Cl ₂]Cl	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	0,046	0,736	-0,736	1,473
idem	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	0,043	0,955	-0,955	1,911
idem	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (a)	0,053	1,455	-1,453	2,914

(a) - Transição não-hipersensitiva. a @ (cm^3 valores em módulo) ou ($stc^2s^2g^{-1}$)

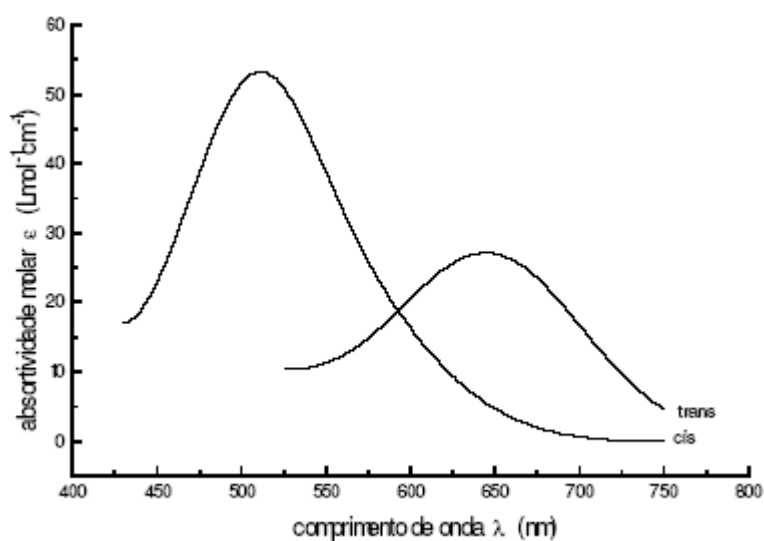


Figura 01 – Espectros eletrônicos de absorção sobrepostos, da espécie $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ nas suas formas Cis e Trans em solução aquosa.

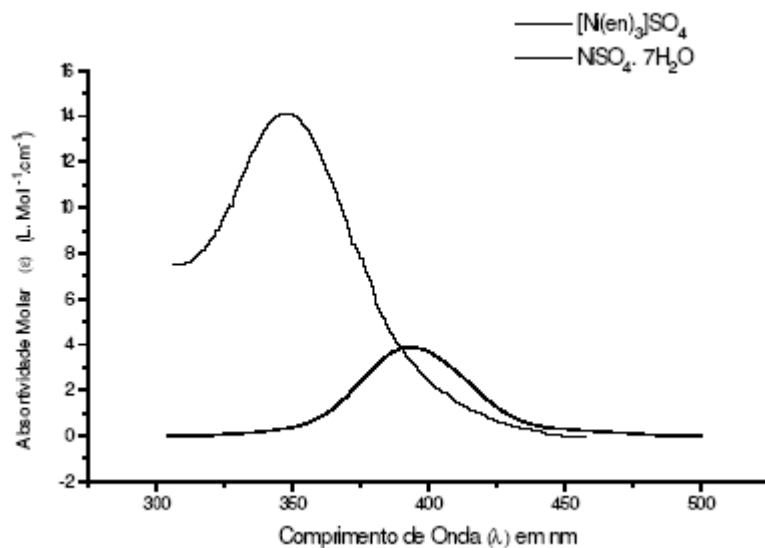


Figura 02 – Espectros eletrônicos de absorção dos compostos de Ni²⁺ em solução aquosa

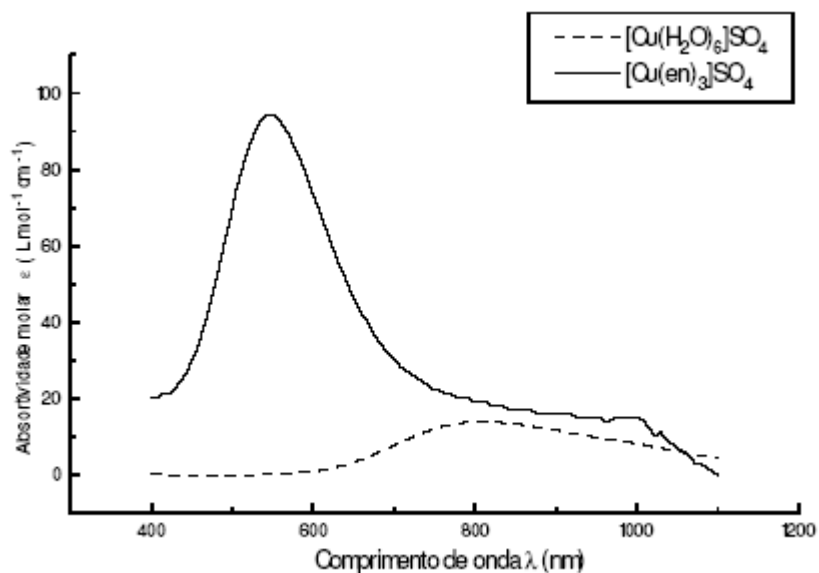


Figura 03 - Espectros eletrônicos de absorção dos compostos de Cu²⁺ em solução aquosa.

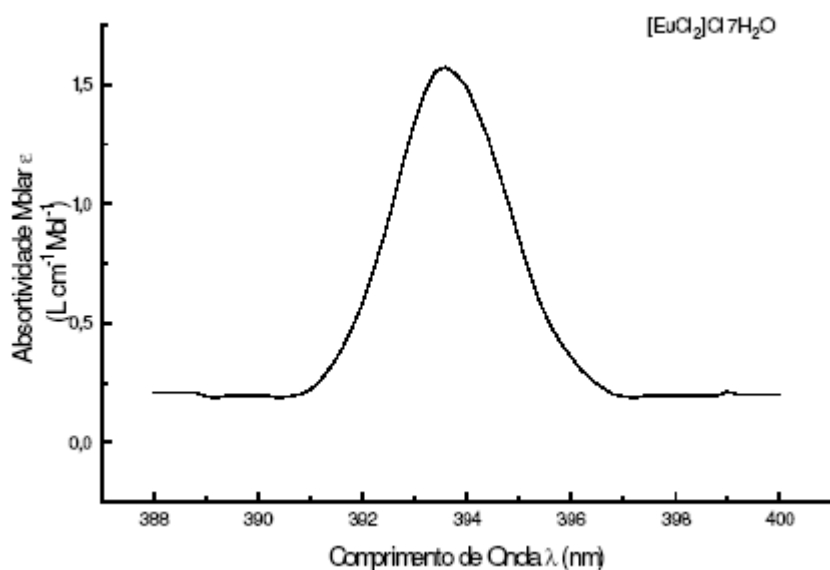


Figura 04 - Espectro eletrônico de absorção do $[EuCl_2]Cl \cdot 7H_2O$ em solução aquosa.

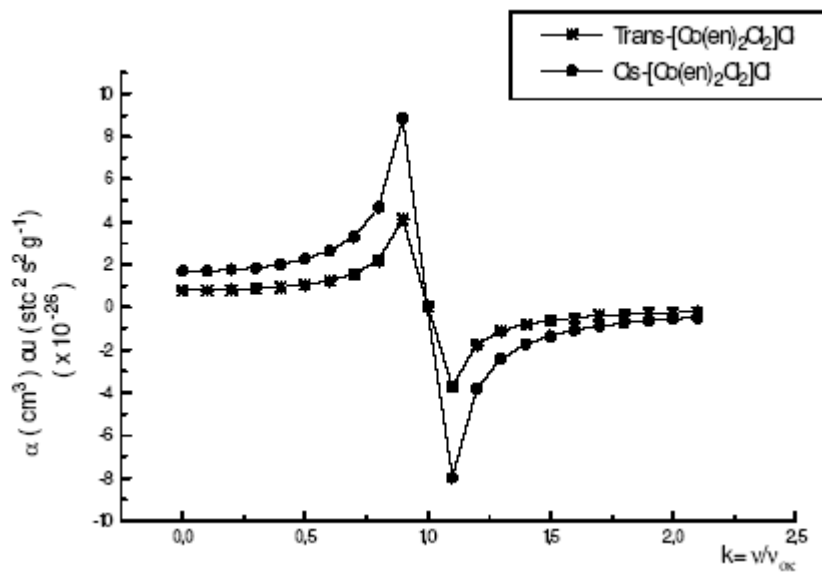


Figura 05 - Polarizabilidades estáticas e dinâmicas para os compostos de Co^{3+} em solução aquosa. * Obs. Valores em módulo para cm^3 .

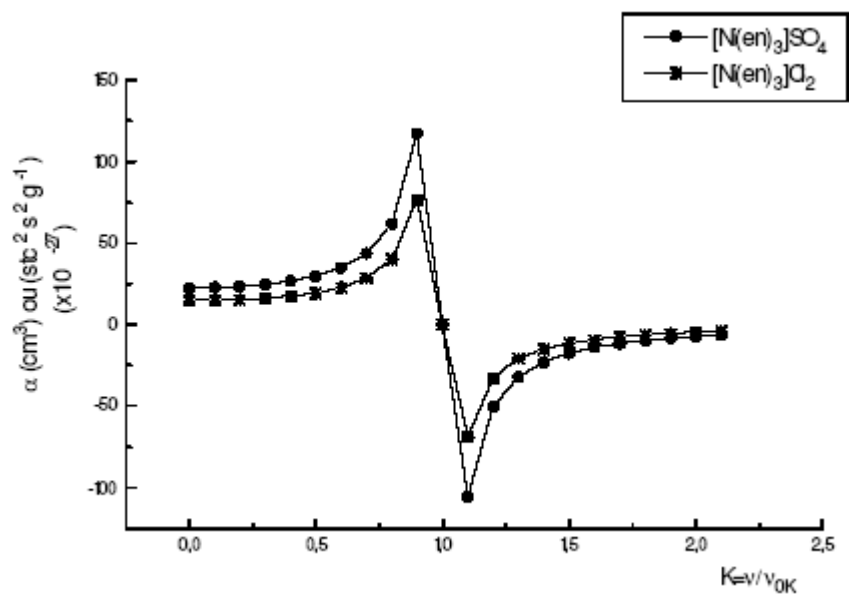


Figura 06 - Polarizabilidades estáticas e dinâmicas para os compostos de Ni^{2+} em solução aquosa. * Obs. Valores em módulo para cm^3 .

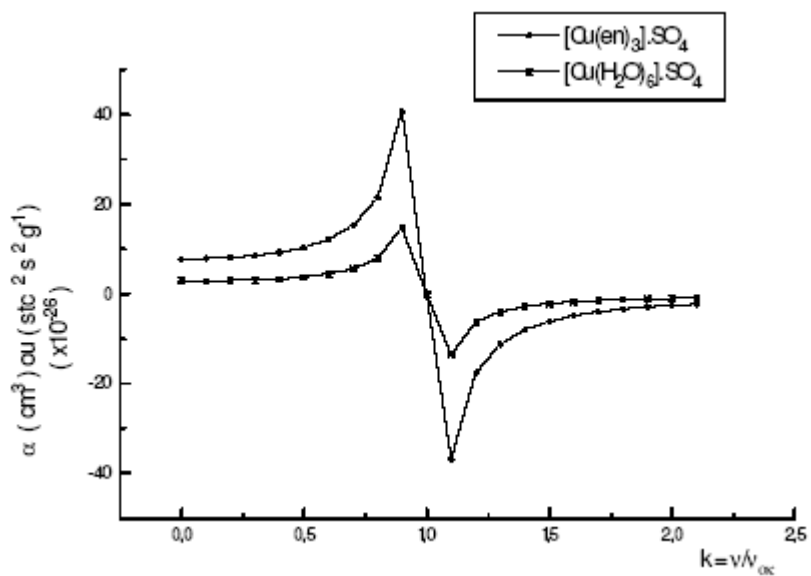


Figura 07 – Polarizabilidades estáticas e dinâmicas para os compostos de Cu^{2+} em solução aquosa. * Obs. Valores em módulo para cm^3 .

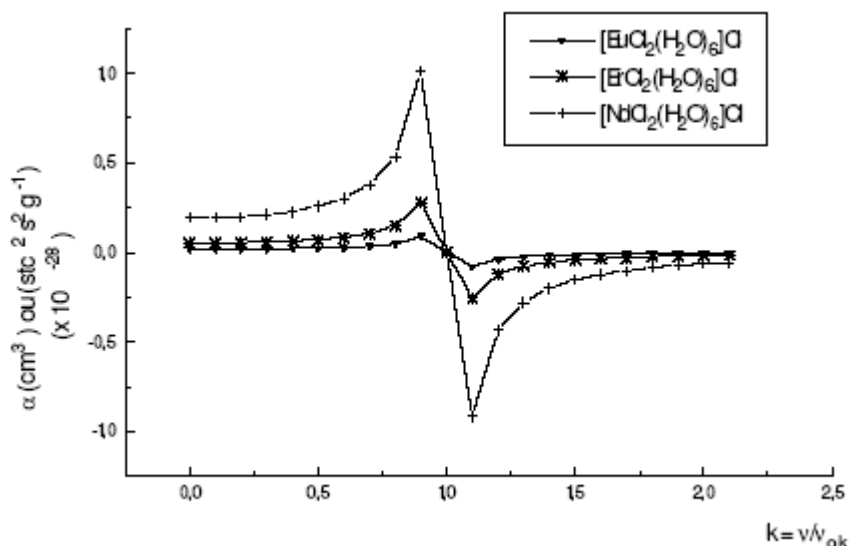


Figura 08 – Polarizabilidades estáticas e dinâmicas para os compostos de Nd³⁺, Er³⁺ e Eu³⁺ em solução aquosa. * Obs. Valores em módulo para cm³.

Conclusões

De maneira geral, as magnitudes das polarizabilidades eletrônicas para sistemas químicos contendo elementos de transição d se apresentaram maiores do que as avaliadas para compostos de transição f (Tabelas 01-04). Portanto, a maior perturbação em um ambiente químico implica em uma maior distorção da nuvem eletrônica, para compostos de transição d da ordem de $10^{-26} - 10^{-18} \text{ cm}^3$ ou $\text{stc}^2 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1}$. A explicação para tal fenômeno está na disposição espacial dos orbitais d, da camada de valência do íon metálico, que se sobrepõem em considerável extensão, com os orbitais dos ligantes. Outro fator de grande relevância para esta sobreposição e conseqüentemente para o aumento na magnitude das polarizabilidades, é a tendência à ligação direcional por parte destes cátions, facilitando a expansão da

nuvem eletrônica.

Nos íons de transição f, a camada de valência $4f^N$, interna aos orbitais $5s^2 5p^6$, é blindada aos efeitos externos, dificultando assim o mecanismo das transições f-f. Este fato promove transições de menor probabilidade, favorecendo polarizabilidades estática e dinâmicas de magnitudes mais baixas, em torno de $10^{-28} - 10^{-21} \text{ cm}^3$ ou $\text{stc}^2 \text{ s}^2 \text{ g}^{-1}$.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro a este projeto e ao PIBIC/UFRN/PROPESQ pelas bolsas concedidas a Braga, C. C. M., Silva, L. B. e Lima, A. J. P.

Referências Bibliográficas

1. Atkins, P. W. 1983 - Molecular Quantum Mechanics 2^a Ed. Oxford University Press Printed in Great Britain.
2. Atkins, P. W. 1991 - Quanta - 2^a Ed. Oxford University Press, New York.
3. Barrow, G. M. 1983 - Físico-Química - 4^a Ed., Reverté LTDA, Rio de Janeiro.
4. Basolo, F.; Johnson R. C., 1964 - Coordination Chemistry. Ch.IV, W. A Benjamin.
5. Berry, R. S.; Rice, S. A. and Ross, J. 1980 - Physical Chemistry - John Wiley & Sons, New York.
6. Cotton, F. A; Wilkinson, G.1978 - Química Inorgânica, Livros Técnicos e Científicos
7. Drago, R. S. 1965 - Physical Methods in Inorganic Chemistry. Reinhold Publishing Corporation.
8. Figgis, B. N. 1966 - Introduction to Ligand Fields. John Wiley & Sons, Inc.
9. Hart, F. A. 1987 - Scandium, Yttrium and the Lanthanides - Comprehensive Coordination Chemistry - Ch. 39, Ed. Sir Geoffrey Wilkinson, F. R. S., 1059-127.

10. Huhey, J. E. 1983 – Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity – Ch.16, 795-820, 3ª Ed, Harper International SI Ed. New York.
11. Iftkhar, K., 1987 - Hypersensitive in the 4f-4f Absorption Spectra of Lanthanide (III) Complexes, Inorg. Chim. Acta, 129-261.
12. Karraker, D. G., 1967 - Hypersensitive Transitions of Six, Seven and Eight-Coordinate Neodymium, Holmium and Erbium Chelates, Inorg. Chem., 1863-68.
13. Kauzmann, W. , 1957 - Quantum Chemistry - Academic Press, Inc., New York.
14. Kondo, T.; Akazome, M. and Watanabe, Y., 1991 - Lanthanide(II) Iodide Catalysed Photochemical Allylation of Aldehydes with Allylic Halides, J. Chem. Soc., Chem Commun., 757-8.
15. Lima, F. J. S.; Lima, A. J. P. ; Silva, A. O. S. ; Cardoso, M. C. C. ; Braga, C. C. M. 1995 - Síntese e Caracterização de Cloretos de Ítrio e de Lantanídeos - Trabalho apresentado no XXXV Congresso Brasileiro de Química, Salvador-BA,. Livro de Resumos pág. 373.
16. Lima, F. J. S.; Silva, A. G.; Assis, E. F.; and Vicentini, G., 1998 - Static and Dynamic Polarizabilities in Hypersensitive Transitions on the Compounds $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ln}(\text{pic})_3(2\text{-picNO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$; $[\text{Ln}(\text{pic})_3(\text{HMPA})_y]$ - Anais da Associação Brasileira de Química, São Paulo, v. 47, n. 2, p. 164-169.
17. Lima, F. J. S.; Silva, A G.; Braga, C. C. M.; Lima, A J. P. e Cardoso, M. C.C., 1995 - Avaliação de Polarizabilidades Eletrônicas em Solução dos Sais $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – I. – VII Encontro de Química do Nordeste e III Encontro Norte - Nordeste de Educação em Química, realizado em Teresina - PI. Livro de Resumos pág.114, Q114.
18. Lima, F. J. S.; Silva, A G.; Cardoso, M. C. C.; Braga, C. C. M e Lima, A J. P. 1997 – Estudo das Polarizabilidades Eletrônicas do $[\text{EuCl}_2]\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em Solução - 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Poços de Caldas, MG, pág. QI 137.
19. Lima, F. J. S. ; Silva, A. G. ; Melo, D. M. A. ; Silva, A. O., 1995 - Polarizabilidades Estática e Dinâmicas em Transições Hipersensitivas de Íons Lantanídeos – II, Anais da Associação Brasileira de Química, 44, 44-49.
20. Lima, F. J. S. ; Silva, A. G. ; Silva, A. O.; Lima, A. J. P. ; Cardoso, M. C. C. ; Braga, C. C. M., 1996 - O Uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais, Anais da Associação Brasileira de Química 45:1, 31-35.
21. Pitzer, K. S. 1965 - Quantum Chemistry - Prentice-Hall, Inc. 7ª Ed.
22. Sinha, S. P. Some Spectroscopic Aspects of the Lanthanides, 1982 - An. Acad. Ciênc.do Estado de São Paulo, 36, 1-71.
23. Thompson, L. C., 1979 - Complexes - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, V.3, Ch. 25, 209-97.
24. Vicentini, G. e Lima, F. J. S. 1995 - Polarizabilidades Estática e Dinâmicas em Transições Hipersensitivas de Íons Lantanídeos I - Anais da Associação Brasileira de Química, 44:2, 41-45.

Tchê Química,
our business is life itself.



The Future of Energy from a Biological Engineer's Perspective by Justin Buck and Marcio von Muhlen¹

jbuck@mit.edu e marciovm@mit.edu
July, 2006

The challenge of supplying the world with cheap, abundant and reliable energy will no doubt mark the history of the 21st century. Momentarily sidelined by 10 dollar barrels of crude oil in the 1990's, the recent run-up in oil prices coupled with the increasingly appreciated oncoming crisis of global warming demands serious consideration for alternative and still highly speculative energy solutions. We believe that maturing technologies in genetics and molecular biology are opening the door for highly efficient biologically inspired energy sources. Humans have in a way exploited biological fuels for all of recorded history, burning organic materials from renewable (biomass) to limited (fossil fuels) whose primary origin could be traced to solar energy. At present we are in large part dependent on these biological mechanisms that transform solar energy to more useful forms, supplanted in part by modern energy converters such as solar panels, hydroelectric plants and a few solar-independent sources such as nuclear fission.

Regrettably, these alternative sources for various economic and environmental reasons have failed to compete with fossil fuels as primary energy sources for human activity. Solar energy is widely accepted as being the most abundant and practical renewable energy source available with a yearly average of 1780 000 terawatts (TW) incident on the planet, compared to global human consumption of 13 TW¹. The high costs associated with mining and refining the materials necessary for solar panels (mainly high purity silicon) are what has prevented their widespread acceptance – current direct solar energy technologies provide energy at a cost 4 to 5 fold higher than present sources. As the costs associated with fossil fuels increase, both directly in production

expenses and indirectly in the effects of global warming and air pollution, it's clear that eventually we will be forced to rely on alternative energy sources. We believe that scientists can accelerate this transition by lowering the costs of alternative energies. It's unreasonable to expect that the indirect costs of fossil fuels will be taken into account by industrial or political forces; the failure of the Kyoto Protocol to be accepted by the largest current energy user (the USA) and the likely largest future energy user (China) indicates that short-term global economic forces have thus far proven more powerful than any potentially far-sighted political organization (the United Nations, climate conferences) can be.

So what can biological engineering bring to the table? Incremental improvements to crop yields through genetic engineering have been a reality for many decades, consisting mainly of insertion of pesticide resistant genes (see Gurr 2005 for a recent review²). It should be noted that genetically modified organisms (GMOs) have faced varying degrees of acceptance in traditional agriculture for human consumption; concerns over the effects of GMO crops on nutrition and the surrounding ecosystem are ongoing (perhaps most famously in the debate over Chapela and co-workers fiercely disputed reports of gene-hopping in Mexican maize^{3,4}). We will avoid this debate here, instead focusing on the positive possibilities of increasingly refined techniques. The recent pace of biological innovation has the potential for a radical re-thinking of the extent to which biological photosynthetic machinery can be manipulated. Modifications at the amino-acid level of specific photosynthetic proteins as well as insertion of hydrogen and hydrocarbon generating enzymes allow for creation of custom-tailored

¹The authors are currently PhD track students in the Division of Biological Engineering at the Massachusetts Institute of Technology

organisms, most likely microbial or algae, with potential for massive improvements in energy conversion efficiencies, hopefully to such a level as to be able to compete economically with fossil fuels. We will briefly discuss the current energy landscape, then introduce various aspects of photosynthetic organisms where current and future research can lead to an improved biological energy source. Although we see a lot of potential in this research, it's worth to caution that practical results should not be expected for a decades long timeline.

Current Energy Use: Quick Facts and a Looming Crisis

In order to boil down such a massive field to a few paragraphs we are necessarily brief. We borrow largely from a much larger and informative review¹ also focused on bioenergy. Global demand for energy is predicted to rise from 13 TW in 2000 to ~46 terawatts in 2100. As can be seen in table 1, at such rates the current proven global energy supplies would be extinguished in ~40-50 years. It should be noted that these are proven reserves at today's market prices; increasing price drives further exploration and mining of more costly supplies not counted in these numbers.

In addition to declining supply, global warming presents another significant barrier to continued reliance on fossil fuels as our preferred energy source. Atmospheric CO₂ levels are the principal indicator of human induced pro-warming effect. Stable for 400 000 years between 200 and 280 ppm, recently the level has risen sharply to 370 ppm. Climate predictions at the 550 ppm level include mass extinctions and 4-6 meter sea level rises^{5,6}; maintaining levels below 450 ppm is forecast to require half of energy use in 2025 to be carbon neutral⁷. This would require carbon neutral energy sources at roughly the same capacity as today's entire energy industry (~10 TW) to be erected in less than 20 years, a daunting and likely unachievable goal.

A system as complex as global climate is expected to be difficult to understand, much less predict on a decades long time course.

However it is telling that even a major petroleum companies such as British Petroleum agrees that the problem is real and growing. In a 1997 speech, John Browne, the CEO of BP declared "...there is now an effective consensus among the world's leading scientists and serious and well informed people outside the scientific community that there is a discernible human influence on the climate, and a link between the concentration of carbon dioxide and the increase in temperature"⁸. A visit to the website of BP today (www.bp.com) reveals at the very least an effort to promote alternative energy and address atmospheric carbon build-up. Information on this subject is wide-ranging and often disputed, but principally agreed-on conclusions have emerged again and again in top-level articles in Science and Nature as those referenced here. Possible solutions to the problem range from conservation (often quoted, but difficult to enforce on a mass scale) to more exotic possibilities such as forming clouds to reflect more sunlight to space, or parking a massive mirror in orbit for the same purpose⁹. We expect the most likely and in many ways partial solution will be greater expenditures on alternative, carbon-neutral energy sources. We now focus our attention in detail on how nature has evolved its primary energy solution over billions of years, which may provide a blueprint for our own energy needs.

Photosynthesis

Photosynthesis is the phenomena by which autotrophic organisms capture the energy of sunlight to power their metabolism and fix their atomic building blocks carbon and nitrogen from atmospheric sources. It can be readily appreciated that photosynthetic processes are ultimately responsible for the sustenance of (almost) all life in our planet, and for the existence of oxygen in our atmosphere. The wide variety of organisms which perform photosynthesis rely on distinct biochemical processes depending on phyla and ecological niche, with the common feature of using photons from sunlight to excite electrons in a photosystem (PS) reaction center which are in turn shuttled by mobile carriers in an electron transport chain. The reduced reaction center then become a strong oxidant capable of stripping electrons from environmentally

available substrates. Extracted protons are concurrently shuttled across the thylakoid membrane, the lipid bilayer that anchors and stabilizes the PS, to generate a proton gradient suitable for the activity of ATP synthase. We will focus on oxygenic organisms employing two distinct photosystems, termed PSI and PSII, and water as a substrate, which includes all eukaryotic autotrophs and the prokaryotic cyanobacteria. We will briefly detail how this system functions in preparation for our discussion on co-opting specific subsystems for more direct human purposes.

The Z-Scheme

Figure 1 demonstrates a clear advantage of using dual photosystems; the system acts as a two-stage energizer that ultimately enables the reduction of NADP^+ to NADPH, which subsequently provides the reducing power for the carbon fixing dark reactions. Furthermore the generation of ATP and NADPH are separated and their relative production rates can be modulated by the organism as dictated by metabolic needs. Of particular importance to our purposes is the compartmentalization of the sub-processes depicted in Figure 1. Photon absorption occurs in the chlorophyll pigment molecules located in the reaction center, and also in accessory light harvesting complexes (LHC) that surround the photosystems and serve to expand the surface area for harvesting photons. The transfer of high-energy electrons from PSII to PSI proceeds via inter-membrane quinones to the cytochrome b_6 -f complex, then via cytosolic plastocyanins to PS1. In prokaryotes the inner plasma membrane functions as the thylakoid membrane, and is especially fluid with a higher than normal content of unsaturated fatty acid chains.

Photosystem II

We now focus on PSII, site of the oxygen evolving complex (OEC) and relevant reactions (reactions 1-6). The PSII complex is a membrane bound and highly complex dimer, containing at least 20 protein subunits, 77 cofactors and 7 integrally bound lipids per ~750 kDa monomer (Figure 2). Complex assembly *in vivo* has been found to utilize distinct mechanisms termed “assisted” and

“spontaneous”¹⁰ in regards to dependence on signal recognition particles in subunit domains. Reaction 1 occurs in the OEC, while reactions 2-6 occur in the PSII reaction center (Figure 2). The plastoquinone Q_B is twice reduced (not shown), abstracts 2 protons from the cytosolic side of the thylakoid membrane (opposite the OEC) then diffuses inside the membrane to cytochrome b_6 f. Reactions 2-6 are essentially irreversible due to large redox potential drops between reactants and products. In summary, PS2 takes as inputs solar radiation and H_2O and outputs molecular oxygen and high reduction potential quinones which spatially localize protons. Proton gradients are used to turn ATP synthase and high reduction potential quinones reduce NADP^+ . Protocols for genetic engineering and subsequent analysis of complex formation, efficiency and cofactor redox potentials are widespread in recent scientific literature^{11,12} in particular for the cyanobacteria *Thermosynechococcus elongatus* (whose photosynthetic apparatus is similar to that of multicellular plants). The complete genome of *T. elongatus* became available in 2002 in the easily accessible Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes (KEGG) database¹³. As *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae* became the workhorse for microbial production of therapeutic proteins, we believe *T. elongatus* and similar cyanobacteria may become the workhorses for microbial energy related research since they unicellular but contain generally the same photosynthetic machinery as higher plants.

Crucial to an understanding of how the reactions and processes detailed above actually occur in the photosynthetic system is their spatial localization. Attempts at X-ray crystallography of PSI and PSII have been slow in coming due to the difficulty in crystallizing the lipid-bound, multi-subunit complexes. However recent gains show promise in understanding the photosystem complexes at the molecular level. Loll and co-workers published a 3 angstrom structure in 2005 with complete cofactor arrangement¹⁴. Many labs throughout the world are actively deciphering the chemistry of photosynthesis. Once the functions and characteristics of the many parts are well-enough understood, biological engineers may

begin to appropriate them for generating organisms capable of efficiently transforming solar energy to a form more easily used by human beings. A key realization is that nature's photosystems are exquisitely adept at performing functions beneficial to the organism because evolutionary forces drove them to do so. Modern genetic techniques allow the redesign of such evolutionary forces on the bench-top so that they result in functions more directly beneficial to us. We will discuss some relevant classes of molecules in this effort, and then briefly mention three research groups undertaking exactly this sort of research.

Hydrogenases

With the prospect of increased fuel cell efficiency and possible transition to a hydrogen-based economy, biological metabolism of hydrogen is an interesting topic. For hydrogen to become a low-cost fuel source, there must be a way to split water and evolve hydrogen and oxygen at low temperatures and pressures and without the use of electrical current. In the process of photosynthesis, photosystem II provides a means for extracting electrons from water and releasing molecular oxygen and hydrogen ions. If the hydrogen ions and electrons derived from water can be efficiently recombined to produce molecular hydrogen it would be a tremendous advancement for the energy industry¹⁵.

Luckily, nature has already produced a solution for this problem. A hydrogenase is an enzyme that catalyzes the reduction of two protons to molecular hydrogen or the reverse oxidation of molecular hydrogen to release two protons into solution and two electrons to an oxidizing agent. The general reaction of a hydrogenase can be written as $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$

Hydrogenases are found naturally in many different organisms, and an organism may have multiple hydrogenase genes serving various different roles. They can be localized to a membrane or floating free in solution. Hydrogenases can be classified into two groups based on their functionality; uptake hydrogenases consume molecular hydrogen and provide reducing agents for cellular

processes; reversible hydrogenases catalyze the reaction in either direction to store or liberate energy depending on the needs of the cell¹⁶.

Hydrogenases are notorious for being extremely sensitive to oxygen. This is correlated to the primary use of hydrogenases under anaerobic conditions. This is a significant obstacle to combining hydrogenase activity with water splitting and subsequent oxygen evolution. Engineering hydrogenases with increased tolerance to oxygen is an active field of research. A typical approach to creating an oxygen tolerant hydrogenase is to limit the accessibility of molecular oxygen to the metal active site (usually either Fe-Fe or Ni-Fe) of the enzyme. This is typically achieved with a pore size that excludes oxygen while permitting the passage of molecular hydrogen¹⁶.

Rhodopsins

In addition to photosystems, nature has another paradigm for the collection of electromagnetic radiation, rhodopsins. Rhodopsins are transmembrane proteins which bind a chromophore or pigment (often retinal) in much the same fashion as photosystems bind chlorophyll. The pigment is responsible for the absorption of light of the rhodopsin. When the photon is absorbed, a photoisomerization occurs within the pigment causing a conformational change in both the pigment and the rhodopsin. This conformational change allows the transport of ions across the membrane. In the case of some forms of rhodopsins found in bacteria, bacteriorhodopsins and proteorhodopsins, the result of the photoisomerization is the transport of a hydrogen ion across the membrane. The electrochemical gradient formed by the unidirectional transport of hydrogen ions, like that formed by the light reactions of photosynthesis, can be used by an ATP synthase protein to produce usable energy. In contrast to photosystem operation, this process does not split water, releasing molecular oxygen and hydrogen ions, or produce any high reduction potential molecules which can be used for a carbon fixation process. This process does, however, offer another model for the efficient capture of solar radiation and the subsequent storage in a high energy chemical bond which may play a significant role in global

phototrophy^{17,18}.

Bioethanol/Biodiesel

Biology has developed several pathways to store and later utilize energy the energy harnessed from photosynthesis, most of which involve the metabolism of simple sugars. The same high energy molecules utilized in biological systems can be and are used for energy on an industrial scale. In addition to burning biomass to produce steam and electricity, there are two major liquid fuels that can be derived from biomass material, ethanol and diesel¹⁹. We will briefly describe the bioethanol and biodiesel processes and a few ways in which there is research to improve this technology.

Bioethanol is produced from the fermentation of monosaccharides by yeast and bacteria. In the absence of oxygen, alcohol fermentation is the only sustainable pathway for energy production for these organisms, which are able to survive on the limited amount of energy liberated during the conversion of one molecule of glucose to two molecules of ethanol and two molecules of carbon dioxide ($C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$). Industrial scale bioethanol production is achieved by delivering a high sugar feedstock to an anaerobic bioreactor composed of suitable yeast and/or bacteria. The ethanol extracted from the reactor is purified by conventional chemical refining technologies to produce the fuel grade ethanol. The feedstock delivered to reactors is derived from a biomass source, typically sugar cane or corn. However, plants do not keep a large quantity of monosaccharides available at all times; most of the carbohydrates in the plants are stored in starches for long term energy reserves or in cellulose for structural purposes. Therefore, the carbohydrates extracted from the harvested biomass must be processed prior to use as fermentation feed stock. This is done through a combination of acid and enzyme catalysis which breaks the bonds of the polysaccharide molecules and releases the monosaccharides^{19,20}.

Biodiesel is produced from the lipid components (fats and oils) of the produced biomass. In the native organism, these

compounds serve as energy reserves as well as providing critical structural functions, most notably compartmentalization within the cell. The long aliphatic hydrocarbon chains composing these fats and oils are the equivalent of the long hydrocarbons found in petroleum. Small hydrocarbon chains (lights) in petroleum are used to make gasoline and other organic chemicals, while the long chains (heavies) are used for diesel fuel. Since long chains are abundant in biologically produced fats and oils, diesel is an ideal choice for a liquid fuel product. As with bioethanol, the production of biodiesel requires processing and purification of the biomass to produce a useable fuel product^{19,20}.

There are many active areas of research to improve the yield and efficiency of these energy harvesting technologies, here we only mention three areas of research in improving biomass technologies. One approach is to genetically modify and design the source crops to grow faster and with larger mass yields. Switchgrass is a promising alternative to corn for the production of ethanol because of its rapid growth and relatively minimal soil nutrient depletion. Another means of improving these technologies is to improve the efficiency of the biological processing methods, thereby reducing the amount materials and energy required to degrade complex carbohydrates into simple sugars or extract oils from plants. A third area of research which will make these biomass technologies more cost effective is the continued improvement of traditional chemical purification processes, particularly energy intensive and cost inhibitive distillation²¹.

Biohydrogen

As we've mentioned before, a variety of groups are pursuing research towards biologically inspired energy sources. We highlight three here, but there are many others. A group called biohydrogen generation at Stanford University is focusing on improving oxygen tolerance for hydrogenases, currently a critical shortcoming to practical hydrogen generation²². Princeton along with four other major universities has an effort called biosolar whose first goal is characterization of different hydrogenase enzymes from a variety of

microbial sources²³. Finally, Ihara and co-workers recently reported a functional PSI/hydrogenase fusion protein, with the electron transport chain of PSI from *Thermosyneschococcus. elongatus* directly linked to the active site of a hydrogenase from *Ralstonia eutropha* via a glycosidic linkage²⁴. Hydrogen yields were extremely low, but the ability to generate a working hybrid protein with detectable energy output signals a milestone in the application of genetic techniques to manufacture useful machines at the molecular level (see figure 3).

Conclusion

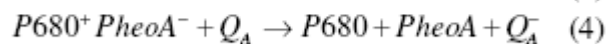
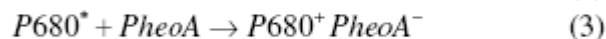
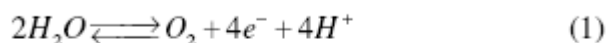
The era of cheap fossil fuel based energy is seemingly close to an end, and practical alternatives should be studied with a reasonable sense of urgency. The tools of modern biology have enabled the engineering of microorganisms to affordably perform complicated chemical syntheses at the backbone of the biotechnology industry. We believe the same approach can be applied to the energy industry. By utilizing the energy collecting and processing machinery present in living cells in a novel way, biology may provide a solution to our looming energy crisis.

References

1. Kruse O, Rupprecht J, Mussnug JH, Dismukes GC, Hankamer B. Photosynthesis: a blueprint for solar energy capture and biohydrogen production technologies. *Photochem. Photobiol. Sci.* 4, 957 – 970 (2005)
2. Gurr SJ, Rushton PJ. Engineering plants with increased disease resistance: what are we going to express? *Trends Biotechnolog.* 23(6):275-82. (2005)
3. Quist D, Chapela IH. Transgenic DNA introgressed into traditional maize landraces in Oaxaca, Mexico. *Nature* 414(6863):541-3. (2001)
4. Marris, E. Four years on, no transgenes found in Mexican maize. *Nature* 436(7052):760. (2005)
5. O'Neill BC, Oppenheimer M. *Science* 296, 1971–1972. (2002)
6. Hughes TP, Baird AH, Bellwood DR, Card M, Connolly SR, Folke C, Grosberg R, Hoegh-Guldberg O, Jackson JBC, Kleypas J, Lough JM, Marshall P, Nystrom M, Palumbi SR, Pandolfi JM, Rosen B, Roughgarden J. *Science* 301, 929–933. (2003)
7. Hoffert MI, Caldeira K, Jain AK, Haites EF, Harvey LDD, Potter SD, Schlesinger ME, Schneider SH, Watts RG, Wigley TML, Wuebbles DJ. Energy implications of CO₂ stabilization. *Nature* 395, 881–884. (1998)
8. Browne, J. Climate Change. Stanford University, 19 May 1997. http://www.gsb.stanford.edu/community/bmag/sbsm0997/feature_ranks.html, accessed on July 16, 2006.
9. Broad, W. How to Cool a Planet (Maybe). *The New York Times*, June 27, 2006.
10. Baena-Gonzalez E, Aro EM. Biogenesis, assembly and turnover of photosystem II units. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 357: 1451–1460 (2002)
11. Kern J, Loll B, Lüneberg C, DiFiore D, Biesiadka J, Irrgang KD, Zouni A. Purification, characterisation and crystallisation of photosystem II from *Thermosynechococcus elongatus* cultivated in a new type of photobioreactor. *Biochim Biophys Acta*, 1706(1-2):147-57 (2005).
12. Gibasiewicz K, Dobek A, Breton J, Leibl W. Modulation of Primary Radical Pair Kinetics and Energetics in Photosystem II by the Redox State of the Quinone Electron Acceptor QA. *Biophysical Journal*, 80:1617-1630 (2001).
13. Kanehisa, M. and Goto, S.; KEGG: Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes. *Nucleic Acids Res.* 28, 27-30. (2000)
14. Loll B, Kern J, Saenger W, Zouni A, Biesiadka J. Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II. *Nature*, 15;438(7070):1040-4 (2005).
15. Mertens R, Liese A. Biotechnological applications of hydrogenases. *Current Opinion in Biotechnology.* 15:343-348. (2004)
16. Tamagnini P, Axelsson R, Lindberg P, Oxefelt F, Wunschiers R, Lindblad P. Hydrogenases and Hydrogen Metabolism of Cyanobacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews.* 66(1):1-20. (2002)
17. Béjà O, Aravind L, Koonin EV, Suzuki MT, Hadd A, Nguyen LP, Jovanovich SB, Gates CM, Feldman RA, Spudich JL, Spudich EN, DeLong EF. Bacterial Rhodopsin: Evidence for a New Type of Phototrophy in the Sea. *Science* 289:1902-6. (2000)
18. Béjà O, Spudich EN, Spudich JL, Leclerc M,

- DeLong EF. Proteorhodopsin phototrophy in the ocean. *Nature* 411:786-9. (2001)
19. http://gcep.stanford.edu/research/factsheets/biohydrogen_generation.html
 20. <http://www1.eere.energy.gov/biomass/>
 21. Rostrup-Nielsen JR. Making Fuels from Biomass. *Science* 308(5727):1421-1422
 22. Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ Jr., Hallett JP, Leak DL, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T.
 23. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science* 311(5760):484-489. (2006)
 24. <http://www.princeton.edu/~biosolar/>
 25. Ihara M, Nishihara H, Yoon K, Lenz O, Friedrich B, Nakamoto H, Kojima K, Honma D, Kamachi T, Okura I. Light-Driven Hydrogen Production by a Hybrid Complex of a [NiFe]-Hydrogenase and the Cyanobacterial Photosystem I. *Photochemistry and Photobiology*, [Epub ahead of print] Jan. 1 (2006).
 26. *World Energy Outlook 2001. Insights Assessing Today's Supplies to Fuel Tomorrow's Growth*, International Energy Agency, Paris, 2001.
 27. Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K, Walter P. *Molecular Biology of the Cell* (4th edition). Garland Science, New York. 2002.
 28. Guex N, Diemand A, Peitsch MC. Protein Modelling for All. *Trends Biochem. Sci.* 24 (9): 364-367 (1999).
 29. Chen J, Anderson JB, DeWeese-Scott C, Fedorova ND, Geer LY, He S, Hurwitz DI, Jackson JD, Jacobs AR, Lanczycki CJ, Liebert CA, Liu C, Madej T, Marchler-Bauer A, Marchler GH, Mazumder R, Nikolskaya AN, Rao BS, Panchenko AR, Shoemaker BA, Simonyan V, Song JS, Thiessen PA, Vasudevan S, Wang Y, Yamashita RA, Yin JJ, Bryant SH. *MMDB: Entrez's 3D-structure database. Nucleic Acids Res.* 31(1): 474-7. (2003)

Reactions



Figures

Fuel	Proven Reserve	Energy Equivalent
Crude Petroleum	1-1.25 Trillion Barrels	540 TW*year
Natural Gas	6-7 Quadrillion SCF	580 TW*year
Coal	1 Trillion Short Tons	1000 TW*year

Table 1. Proven Reserve as reported by the Energy Information Administration (EIA, <http://www.eia.doe.gov/>) and Energy equivalent as reported by the International Energy Agency²⁵. (SCF is Standard Cubic Feet, TW = terawatt).

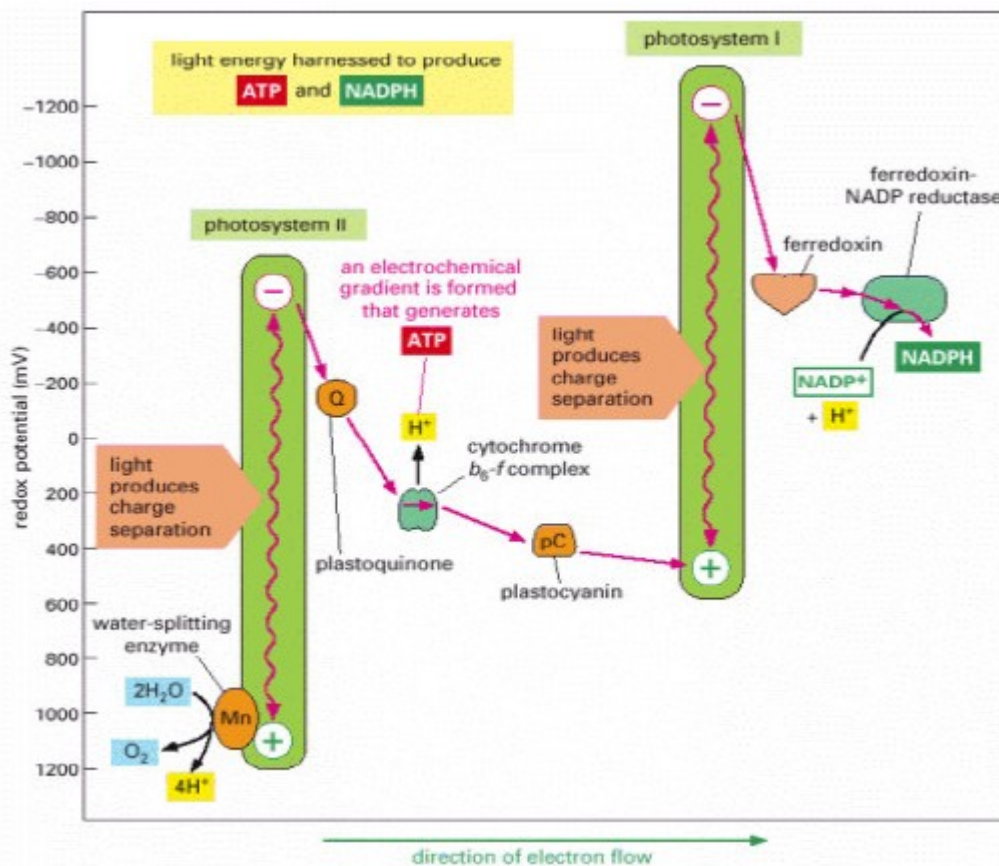


Figure 1: The Z-scheme for dual photosystem organisms (for a thorough description refer to Molecular Biology of the Cell by Alberts et al²⁶ or any comprehensive Biochemistry textbook).

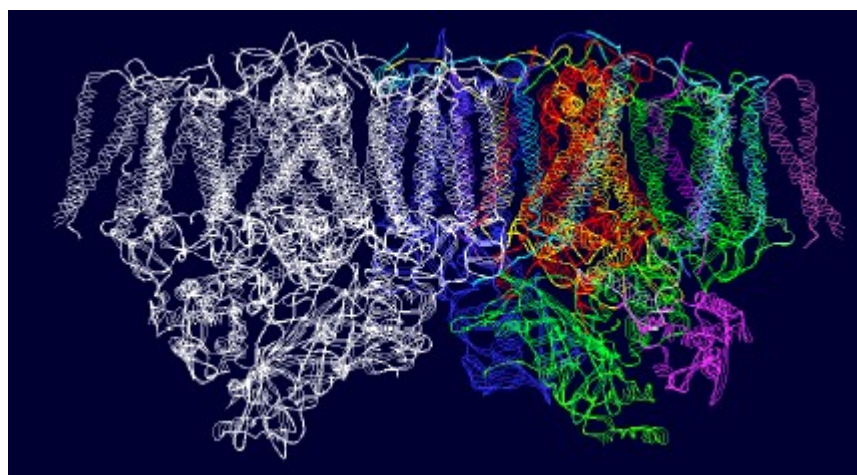


Figure 2 – Entire photosystem II (PSII) dimer complex. Monomer in the left in white, monomer in the right with coloring by subunit. Transmembrane view (cytosol above, luminal space below) showing transmembrane helices in the top half, oxygen evolving center in the bottom half of the complex. Image generated with DeepView²⁷. The PSII structure shown is 2AXT from Loll, 2005¹⁴, accessible in the Research Collaboratory for Structural Bioinformatics Protein Databank²⁷.

GLICEROQUÍMICA: A PETROQUÍMICA RENOVÁVEL

Claudio J. A. Mota

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Cidade Universitária CT Bloco A,
21949-900, Rio de Janeiro. (cmota@iq.ufrj.br)

RESUMO

A glicerina oriunda de processos de produção de biodiesel pode se tornar uma matéria-prima importante para a indústria química, ocupando parcela considerável da nafta petroquímica na produção de plásticos e outros produtos químicos. Este artigo mostrará algumas possibilidades para a gliceroquímica.

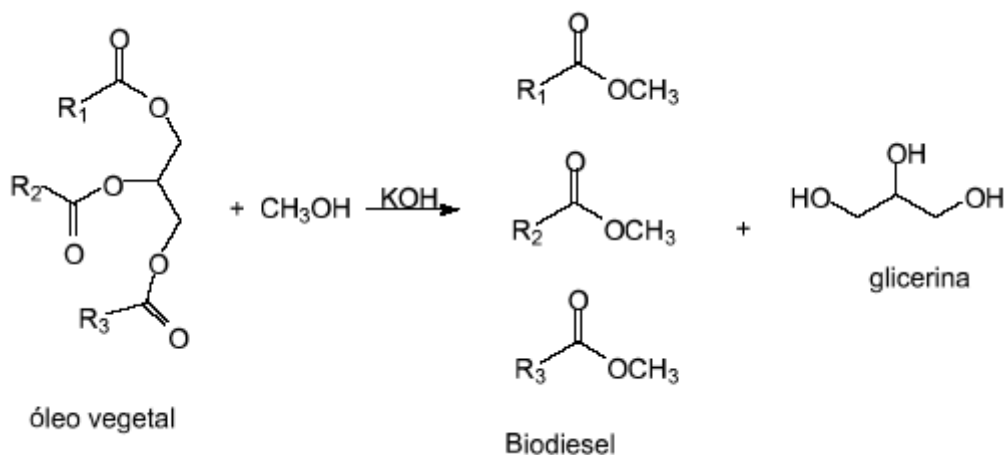
INTRODUÇÃO

O século XX pode ser caracterizado como o século do petróleo. A sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima não renovável, na forma de combustíveis e de produtos químicos de uso diários, como os plásticos. Derivados do petróleo, esta nova classe de materiais tem sido largamente utilizada desde meados do século XX, substituindo a madeira, os metais e até mesmo o concreto, dando início ao que chamamos de petroquímica.

As crescentes emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global e é crescente a preocupação de governos e sociedade. Se nada for feito no sentido de ao menos conter o aquecimento da atmosfera do planeta, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais prementes para conter este problema é o uso de biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o CO₂ emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo. O Brasil é um dos pioneiros neste tipo de combustível já utilizando o álcool etílico, oriundo da fermentação da cana, desde

a década de 1970.

Recentemente o biodiesel [1] surgiu como outra alternativa viável em termos de combustível renovável, ou biocombustível. A principal rota de obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol, conforme mostrado no esquema 1. Os ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos são usados como biodiesel e para cada 100 m³ de óleo vegetal processado por esta rota, são obtidos 10 m³ de glicerol, ou glicerina na linguagem mais popular. O Governo Federal instituiu que a partir de 2008 será obrigatória a adição de 2% de biodiesel ao diesel tradicional, o chamado B2. Este percentual aumentará para 5% (B5) a partir de 2013. A previsão é que haverá uma produção de 80 mil toneladas ano de glicerina com a entrada do B2 e de 150 mil toneladas ano a partir de 2013, com o uso do B5. Este excedente de glicerina é muito maior que a produção e consumo nacionais, estimadas hoje em torno de 30 a 40 mil toneladas ano [2]. Assim, para que o Programa Brasileiro de Tecnologia e Uso do Biodiesel tenha pleno sucesso, é imperativo que se encontre soluções economicamente viáveis para a glicerina produzida, de forma a se fechar o ciclo produtivo e obter-se o máximo de aproveitamento em termos de átomo de carbono.



Esquema 1: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.

GLICEROQUÍMICA vs PETRQUÍMICA

No início da era do petróleo o magnata americano John D. Rockefeller, dono da maior empresa petrolífera do mundo na ocasião, a *Standard Oil*, declarou que o melhor negócio do mundo é uma empresa de petróleo bem administrada e o segundo melhor é uma empresa de petróleo mal administrada. A *Standard Oil* foi uma gigante do petróleo em sua época a ponto do governo americano tê-la dividido em companhias menores, de acordo com a lei antitruste daquele país. É fácil perceber o porque da alta lucratividade da indústria petrolífera, pois nada no petróleo é desperdiçado. Além da gasolina, do querosene e do óleo diesel que usamos como combustíveis, resíduos, como o asfalto, são utilizados em pavimentação e produtos como a nafta, que não possuem boas características como combustível, formam a base da indústria petroquímica produzindo plásticos e outros insumos para a indústria química e farmacêutica, agregando valor à cadeia produtiva.

O mesmo pensamento pode ser aplicado à cadeia produtiva do biodiesel. A glicerina obtida poderia ser utilizada na produção de produtos químicos, criando uma nova opção tecnológica, a “gliceroquímica”, e substituindo o petróleo como matéria-prima da indústria química. Com isto, o ciclo do biocombustível estaria fechado e teríamos também uma matéria-prima renovável para produção de plásticos e outros insumos.

A figura 1 mostra a utilização atual da glicerina na indústria. Pode-se notar que o maior uso é na indústria de cosméticos, saboaria e fármacos, onde a glicerina tem papel como umectante, principalmente. A utilização química ainda ocupa uma posição modesta, sobretudo nas resinas alquídicas e poliglicerina. Este segmento, entretanto, parece ser a chave para uma utilização racional e econômica da glicerina.

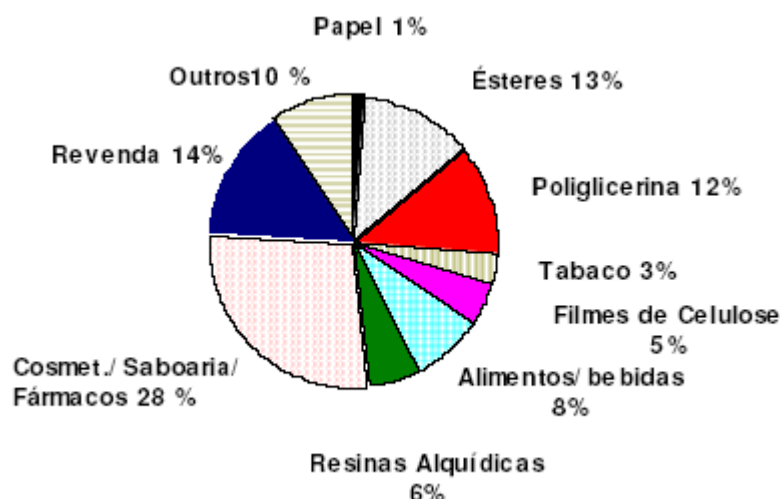
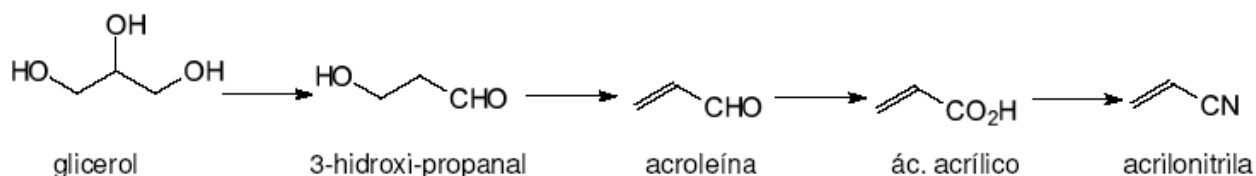


Figura 1: Distribuição do consumo de glicerina pelos diferentes setores industriais no Brasil.

O glicerol ou glicerina é um triol com três átomos de carbono. Possui alta viscosidade e ponto de ebulição, sendo miscível com substâncias polares como a água e imiscível com hidrocarbonetos e outros compostos apolares. Uma conta simples indica que caso pudéssemos converter quimicamente a glicerina em propeno, um dos principais insumos petroquímicos, a produção excedente com o uso do B5 seria suficiente para atender toda a demanda de propeno do mercado brasileiro. Evidentemente que esta transformação é bastante complicada em termos químicos, mas é possível desenvolver rotas tecnológicas a partir da glicerina, para produtos que hoje em dia são produzidos a

a partir do propeno, tendo-se assim uma forma indireta de substituição deste insumo.

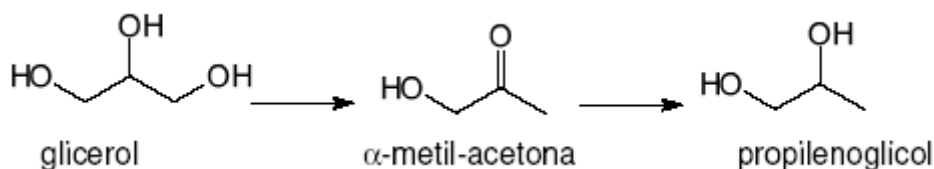
A desidratação da glicerina pode ocorrer de dois modos, levando a rotas tecnológicas para a produção de importantes produtos petroquímicos. A desidratação da hidroxila central da glicerina leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. A oxidação deste produto leva ao ácido acrílico, que é um importante insumo na produção de plásticos (esquema 2). O ácido acrílico também pode levar à acrilonitrila, que é muito utilizada como fibra sintética e em painéis e interiores de automóveis.



Esquema 2: Rota de produção de ácido acrílico e acrilonitrila a partir da glicerina.

A desidratação da hidroxila terminal da glicerina leva a alfa-hidroxi-acetona, que uma vez hidrogenada forma o propilenoglicol (esquema 3). Este produto é bastante utilizado

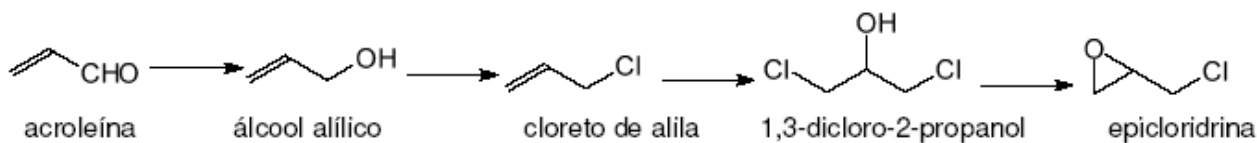
como aditivo anti-congelante e de arrefecimento em sistemas de refrigeração, além de ter papel importante na produção de poliésteres.



Esquema 3: Rota de produção de propilenoglicol a partir da glicerina.

A acroleína obtida pela rota mostrada no esquema 2 pode ser hidrogenada a álcool alílico e daí ao cloreto de alila. Adição de ácido hipocloroso à dupla ligação para formar a haloidrina, seguida de tratamento com base

leva a uma possível rota de produção da epicloridrina (esquema 4), que é um importante produto industrial na produção de resinas epóxi.



Esquema 4: Rota para produção de epicloridrina a partir da glicerina.

É possível ainda imaginar uma rota industrial para formaldeído e ácido fórmico a partir da glicerina. O primeiro produto é extensamente utilizado na indústria química, na fabricação de resinas sintéticas usadas como substitutas de madeira para móveis e divisórias, bem como para a fixação de circuitos eletrônicos. O formaldeído tem também utilização nas indústrias de tintas, vernizes e papel e celulose. O ácido fórmico tem uso principal como intermediário químico

na produção de alguns fármacos, uso como conservante na indústria de alimentos. Há ainda a possibilidade de utilização de novos produtos obtidos a partir da glicerina, destacando o carbonato de glicerina (figura 2), que tem uso como solvente industrial, mas também pode ser empregado na preparação de policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas, produtos de grande utilização comercial.

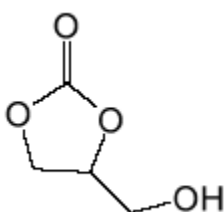


Figura 2: Estrutura do carbonato de glicerina.

Entretanto, todas estas aplicações são para médio e longo prazo, já que necessitam de maiores pesquisas tanto em nível de laboratório como escala piloto, além de irem gradativamente substituindo os processos atuais, baseados na nafta petroquímica. É certo que caminharemos ao longo deste século para uma utilização maior da glicerina como

matéria-prima industrial, mas esta passagem não será feita abruptamente, com o fechamento das plantas petroquímicas atuais e substituição das atuais tecnologias. À medida que o preço e oferta de glicerina se contraponham aos do petróleo, haverá um maior incentivo para esta substituição e é preciso que os químicos tenham encontrado as

soluções tecnológicas para estes e outros processos. Ou seja, a passagem da petroquímica para a gliceroquímica deverá ocorrer em algum momento deste século. Todavia, no que diz respeito ao aproveitamento da glicerina oriunda da produção do biodiesel, existem questões mais imediatas para serem resolvidas, e os químicos precisam oferecer soluções para viabilizar economicamente o Programa Nacional de Biodiesel e escoar a produção da glicerina obtida.

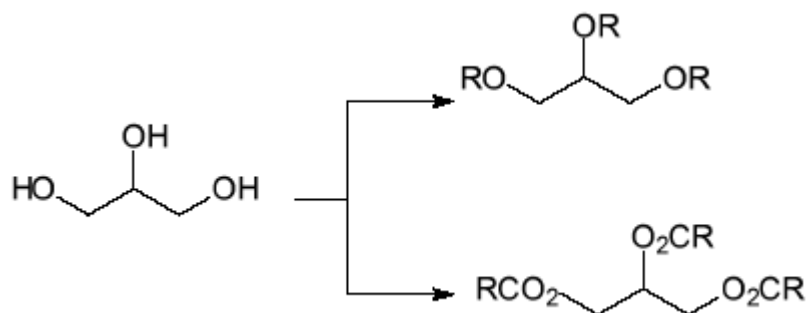
ADITIVOS OXIGENADOS PARA COMBUSTÍVEIS

Como mostrado na figura 1, a maior parte da glicerina utilizada no Brasil vai para o setor de cosméticos e saboaria. Este segmento é restrito e não conseguirá, sozinho, dar vazão à enorme produção de glicerina estimada com a entrada do B2 em 2008. A utilização da glicerina passa pela substituição de algum outro produto, e a quantidade e o curto espaço de tempo faz com que soluções na área petroquímica, ainda estejam distantes. É possível queimar a glicerina para produzir energia, nas próprias unidades de produção do biodiesel. Isto eliminaria a glicerina adicional, mas não agrega valor a ela, nem é uma opção tão simples assim, pois durante a queima da glicerina bruta pode haver formação de acroleína, que é um produto tóxico para o ser humano. Outras opções são a utilização em poços de petróleo, sobretudo aqueles já maduros onde há necessidade de recuperação secundária, e em materiais compósitos para uso em construção civil. Estas opções têm a vantagem de demandar glicerina bruta, sem necessidade de grandes purificações, mas tampouco conseguirão dar uso a toda a glicerina produzida, além de terem um apelo local, para utilização da glicerina em regiões próximas de sua produção, já que elevados custos de transporte inviabilizariam estas utilizações do ponto de vista econômico.

A área energética aparece, mais uma vez, como opção para, a curto prazo, dar vazão ao excedente de glicerina produzido. Nos Estados Unidos da América, desde a década de 1990, é obrigatório o uso de aditivos

oxigenados na gasolina automotiva para diminuir o impacto ambiental causado pela queima dos combustíveis fósseis, sobretudo em grandes centros urbanos. O principal aditivo utilizado é o metil-t-butil-éter (MTBE), produzido pela reação do metanol com isobuteno, podendo ser considerado também um derivado do petróleo. A utilização deste produto vem sendo gradativamente extinta nos Estados Unidos, devido à suspeitas que ele possa ter atividade carcinogênica. Vários estados americanos já proibiram a adição do MTBE à gasolina e continua aberta a discussão sobre um substituto oxigenado para este composto. Existem restrições ao uso do álcool etílico, utilizado no Brasil com aditivo a gasolina desde a década de 1970, sobretudo por causar problemas de volatilidade para a gasolina. Entretanto, os americanos vêm, cada vez mais, adicionando este produto à gasolina o que tem causado problemas de suprimento e preço do álcool aqui no Brasil.

A glicerina é uma molécula que tem cerca de 50% do seu peso em átomos de oxigênio, sendo uma candidata potencial para ser usada como aditivo oxigenado para a gasolina. Todavia, é necessário que se façam algumas modificações estruturais, visto que além de não ser miscível com a gasolina, ela apresenta um ponto de ebulição muito superior ao deste combustível. A idéia seria produzir derivados éteres ou ésteres de cadeia pequena da glicerina, com intuito de adicioná-los a gasolina e até mesmo ao querosene de aviação (esquema 5). O mercado mundial do MTBE é da ordem de 19 milhões de toneladas ano, para uma utilização de cerca de 11% em peso, que corresponde a 2% em peso de oxigênio na gasolina. Se considerarmos o mesmo percentual, e levando-se em conta que na molécula de glicerina os átomos de oxigênio correspondem a 52% do peso total, teríamos um mercado potencial em todo o mundo da ordem de 7 milhões de toneladas para a glicerina. Esta biogolina poderia ser uma alternativa ao álcool etílico e ao MTBE, agregando valor à cadeia produtiva do biodiesel e escoando o excedente de glicerina produzida.



Esquema 5: Produção de éteres e ésteres de cadeia pequena derivados da glicerina, para uso como aditivo a gasolina (biogasolina).

CONCLUSÕES

O Brasil pela sua extensão territorial e reconhecida vocação para o agro-negócio estará à frente da produção mundial de biodiesel nos próximos anos. Esta liderança deverá ser alcançada não somente pelo volume produzido, mas, sobretudo, pelo desenvolvimento de novas tecnologias, que incluam a utilização racional e econômica da glicerina. Aos químicos caberá um papel

primordial neste processo, buscando soluções inovadoras e versáteis para a transformação química da glicerina em produtos de maior valor agregado. A gliceroquímica se coloca como uma opção viável em médio prazo, substituindo o petróleo na fabricação de produtos químicos e fechando a cadeia produtiva do biodiesel, tal como a petroquímica complementou a indústria petrolífera no século passado.

REFERÊNCIAS E LEITURA SUGERIDA

1. A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Resende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. D. Pereira, J. B. de Andrade J. Braz. Chem. Soc. 2005, 16, 1313.
2. Anuário da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM, São Paulo, 2005.
3. Portal da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (www.biodiesel.gov.br/rede.html)



A ATUAÇÃO DO ENGENHEIRO DE PRODUÇÃO NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Fabiana Jung Noel fabiana@faccat.br
Mestre em Engenharia
Curso de Engenharia de Produção
Faculdades de Taquara - FACCAT

Resumo

Este trabalho versará sobre a exigência atual de se incorporar no setor industrial um profissional multifacetado e apto na tomada de decisões que possam acarretar em aumento da produtividade, minimização de resíduos, adoção de tecnologias próprias e assim alavancar cada vez mais o setor químico brasileiro, mais propriamente o setor petroquímico gaúcho.

Palavras-chave: profissional multifacetado. Indústria química.

Abstract

This work will turn on the current requirement of if incorporating in the industrial sector a multifaceted and apt professional in the taking of decisions that can cause increase of the productivity, minimization of residues, adoption of proper technologies and thus handle each time more the Brazilian chemical sector, more properly the south petrochemical sector.

Keywords: multifaceted professional. Chemical sector.

Introdução

A ciência sempre esteve a serviço da sociedade, a aplicação dos conhecimentos científicos para a redução do esforço humano, na realização das mais variadas tarefas, conhecido como tecnologia, faz parte do trinômio, ciência-tecnologia-sociedade, responsável pelo aumento da qualidade de vida das nações globais.

Uma sociedade engajada no avanço científico e tecnológico, que literalmente, abre portas à pesquisa nacional, valorizando talentos da terra e que dá condições para a realização de pesquisas básicas e aplicadas, tende inevitavelmente ao crescimento econômico e social.

Com o aumento da velocidade dos acontecimentos e descobertas, torna-se essencial no mundo de hoje, um profissional multifacetado, capaz de propor novas idéias e projetos, que possa através de sua interdisciplinariedade, visualizar o todo através da otimização das partes, aumentando assim o rendimento de um processo e a minimização de resíduos gerados pelo mesmo.

O engenheiro de produção representa um papel de relevante importância na construção de uma sociedade atual e voltada para a melhoria de vida. Ele possui o perfil requerido para um profissional do século XXI, ou seja, conhecimento abrangente e geral, que engloba um conjunto maior de conhecimentos e habilidades, desta forma pode analisar todo um processo, indicando pontos a serem corrigidos e otimizados para com isso alcançar um nível de excelência industrial cada vez maior.

A multidisciplinariedade do engenheiro de produção torna-o um profissional que pode atuar nos mais variados ramos do comércio e da indústria. Desde o planejamento da aquisição de matérias-primas, no planejamento e programação de uma planta produtiva, na comercialização dos produtos gerados, bem como na aplicação de métodos gerenciais e de controle de processos. Assim como muitos atuam nos sistemas produtivos, muitos engenheiros de produção são contratados para trabalhar em áreas comerciais e de serviços, como por exemplo, redes de fast food, hospitais e aeroportos.

Em um hospital, por exemplo, pode-se pensar em um doente como uma matéria-prima a ser transformada em um produto final, que seria uma pessoa sadia. O engenheiro irá organizar a estrutura desde a recepção até o centro cirúrgico da melhor maneira possível. (FOLHA,2004)

Percebe-se que a atuação do engenheiro de produção é bastante ampla e tende a incorporar novos segmentos com o passar do tempo. Reside justamente neste fato a necessidade do engenheiro de estar em constante renovação intelectual e científica.

Neste trabalho iremos explorar, um dos mais importantes ramos industriais do país, realizando uma breve retrospectiva da história da indústria química no Brasil. Analisaremos a possível atuação de um engenheiro de produção em uma planta industrial específica e seu inter-relacionamento com a equipe de trabalho, na obtenção de uma melhoria contínua dos serviços prestados pela indústria onde atua.

A indústria Química Brasileira

A indústria química brasileira está entre as 10 maiores do mundo, este fato constante em reportagem exibida pela Abiquim[1], teve seu início com a primeira experiência industrial que o Brasil presenciou, que foi à fabricação de açúcar e de derivados como a aguardente. Com a expansão portuguesa, foram surgindo outros segmentos como: sabão, medicamentos, potassa (carbonato de potássio), barrilha (carbonato de sódio), salitre (nitrito de potássio), cloreto de amônio e cal (óxido de cálcio).

O período imperial foi marcado por empresas do ramo alimentício, com especial atenção para a empresa F. Matarazzo, fundada no final deste período, em 1881, e que posteriormente, deu início à implantação de um grande parque industrial em São Paulo.

Em 1889, quando da proclamação da república, o Brasil possuía indústrias na área de extração mineral, vegetal, animal, indústria siderúrgica, de papel, vidro, cimento, sabões, velas, adubos e inseticidas. Em termos de fabricação de produtos químicos, existem indústrias de fermentação, produtos químicos

inorgânicos de síntese e produtos orgânicos, como ácidos e seus sais. (WONGTSCHOWSKI, 2002, p306)

O vasto período precedente foi importante na consolidação e aumento da diversidade e produtividade do setor químico brasileiro. Onde podemos verificar a fundação, em 1891 da Cia. Antártica Paulista, que produzia cerveja e outras bebidas, assim como a fundação, já em 1905 do Moinho Santista, empresa esta, multinacional Argentina.

O período de 1911 a 1939 pode-se salientar a fundação da Bayer em 1911 (produtos químicos e farmacêuticos), a Pirelli em 1923 (cabos e condutores elétricos, pneus), e, já no final deste período a fundação da Dupont do Brasil, em 1939.

Durante o período da 2ª guerra mundial, a indústria química brasileira necessitou iniciar um processo de busca de matérias-primas próprias e também sofreu um incremento no desenvolvimento de pesquisas na busca de suprir a demanda exigida.

Os anos do pós-guerra até meados dos anos 60 consolidaram no país, indústrias farmacêuticas, de polímeros e químicos básicos.

Após os anos 60, inicia-se a grande arrancada e consolidação da indústria química brasileira com a instalação de três pólos petroquímicos no País, o de São Paulo em 1972, o do Nordeste em 1978 e o do Sul em 1982.

Neste período, tivemos igualmente o desenvolvimento da indústria de fertilizantes, da indústria de cloro e soda, da indústria de química fina, que predominantemente foi ocupada quase na sua totalidade por multinacionais detentoras do conhecimento da fabricação destes produtos, por investir maciçamente em pesquisa e desenvolvimento em toda sua jornada. Já a álcoolquímica, que precedeu a petroquímica em 40 anos, entrou na década de 60 produzindo derivados acéticos a partir do etanol e igualmente se consolidando obtendo importantes produtos a partir de rotas alternativas, como o eteno.

A indústria química se manteve

relativamente estável até o início do Governo Collor, a partir daí iniciou-se um processo recessivo, criado por condições impostas pelo governo como a desestatização, redução das

alíquotas de importação e a remoção de barreiras não-tarifárias. O setor petroquímico foi, sem sombra de dúvida, o mais afetado.

As privatizações dos anos 90, iniciadas no governo Collor, acompanhadas pela abrupta abertura comercial e pelo encolhimento das proteções tarifárias, não favoreceram novos investimentos na indústria petroquímica, cujo crescimento praticamente estagnou durante a década, como indica o pequeno crescimento do setor, de apenas 9% entre 1990 e 1997 comparado a um aumento do PIB em torno de 21% nesta fase economicamente turbulenta do país. (D'ÁVILA, 2004, p.2)

Ao longo dos anos a indústria química no geral foi se recuperando, através da redução de pessoal em suas instalações, aumento das exportações, paralisação de unidades e linhas de produção não competitivas, assim como, criando empresas de grande porte através da fusão de negócios.

Atualmente, a viabilidade do setor químico no cenário industrial brasileiro, está diretamente atrelado à inovação tecnológica e a iniciativa empresarial.

Em entrevista, concedida a ABIFINA, Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, o diretor superintendente da Oxiteno S.A., ao responder sobre o significado da inovação tecnológica para as empresas do setor, respondeu:

“Para haver crescimento é necessário que haja inovação. Esta é a razão principal para concentração de esforços no aumento da inovação no setor químico. A indústria química (excluindo a farmacêutica) passa por um momento de baixa na inovação mundial. Nos últimos vinte anos, os únicos produtos químicos não-farmacêuticos inteiramente novos, que atingiram vendas da ordem de um bilhão de dólares anuais, foram o SAP, o Aspartame e o Glifosato. No Brasil, a consciência de que a inovação tecnológica se dá na esfera industrial é recente. É um equívoco imaginar-se que a aquisição de tecnologia externa deve ser punida. Ao contrário, a produção, a exportação e a importação de tecnologia são necessárias e complementares. É evidente que na área da inovação incremental a indústria química mundial tem sido muito ativa; mesmo no caso

brasileiro, há um número razoável de empresas que tem investido consideravelmente em inovação incremental. Estas empresas têm colhido retornos favoráveis sobre seus investimentos tecnológicos”.

Perspectivas para o engenheiro de produção

Dentro do cenário atual, as perspectivas para a atuação de profissionais multidisciplinares são cada vez mais convenientes.

O engenheiro de produção atua de forma integrada com as equipes de engenheiros especialistas e técnicos, de forma convincente, podendo intervir diretamente em um setor sem incorrer no risco de estar dando “um tiro no escuro”.

Sua visão “do todo” deve auxiliar toda a equipe na otimização e reestruturação do setor empresarial, o qual mostra-se deficitário.

Assim, o engenheiro de produção atuará de forma a integrar os conhecimentos específicos de outras áreas de forma rentável e com melhor qualidade no produto final. Para tanto, aplicará métodos e metodologias para a melhoria da produtividade, aplicando um controle estatístico de processo. Podemos exemplificar de forma geral, citando o seguinte:

Um químico conhece a melhor rota de obtenção de um determinado derivado do petróleo, o engenheiro químico, projetará o melhor equipamento para obter este derivado, já o engenheiro de produção, projetará o lay-

out da fábrica e o sistema de produção deste derivado. Realizará a integração dos conhecimentos de toda sua equipe de trabalho, de forma a produzir uma quantidade rentável/dia deste produto, minimizando custos com insumos e produção de resíduos, para desta forma competir no setor atual.

Analisando a situação do pólo petroquímico do sul, produtor de petroquímicos básicos e resinas termoplásticas, hoje, o Rio Grande do Sul, participa com 40% da capacidade nacional de produção de eteno, 51% de polietileno e 62% de polipropileno.

A posição em que se encontra a petroquímica gaúcha, entretanto, deverá sofrer fortes transformações. Em curto prazo, o anúncio de investimentos no Brasil e Argentina, previstos até 2002, indica a entrada de novos competidores nesse mercado, além de ampliações em empresas já existentes. Em médio prazo, a consolidação de blocos econômicos como o ALCA, eliminando barreiras tarifárias e não-tarifárias, deverá expor toda a indústria brasileira a uma competição cada vez mais acirrada. Ao mesmo tempo, movimentos empresariais de grupos internacionais de petróleo e química se fazem sentir em toda as regiões do globo, inclusive no Brasil, através de vendas, fusões, compras e associações. Tais movimentos têm mudado a realidade de diferentes mercados do dia para a noite, sendo público o interesse de determinados grupos no mercado brasileiro. (FREIRE, 2004)

Desta forma o perfil que se espera para a petroquímica gaúcha, é uma empresa com escala produtiva, onde insumos, como a matéria-prima, possam ser obtidos a preços e qualidade, bem como as linhas de produção e tecnologias utilizadas sejam inovadoras, tanto em nível de novos produtos, como ao nível de redução e eliminação de resíduos. Para tanto, o acompanhamento da obtenção de um

produto, torna-se essencial para sua disponibilidade e distribuição.

O engenheiro de produção, atuando de forma integrada com a equipe de pesquisa e desenvolvimento, poderá desta forma, analisar e propor a melhor maneira de se manter em um mercado, cada vez mais globalizado e exigente.

Em tempos de globalização econômica, a competitividade das indústrias tem sido um fator predominante para que estas tenham seu espaço no comércio internacional. Para tanto, as empresas devem ser capazes de produzir seu produto ou serviço a um baixo custo, interferindo o mínimo possível no meio ambiente e promover o bem-estar da sua comunidade, além de satisfazer as necessidades dos seus clientes. Dentre os setores que tem procurado competir no mercado internacional é o setor petroquímico brasileiro. (DIBB, 2004)

Conclusão

A atuação do engenheiro de produção é extremamente ampla, não só em termos de indústria química como também em diversos setores industriais e de serviços.

A formação ampla permite ao profissional, escolher a área de atuação mais apropriada.

Na indústria química em particular, verifica-se, a necessidade urgente da adoção de estratégias para a diferenciação de produtos oferecidos ao mercado.

Desta forma, o engenheiro de produção que optar pelo setor químico do estado do Rio Grande do Sul, mais propriamente o setor

petroquímico, poderá contribuir de forma positiva, desde o projeto de uma nova rota de obtenção de eteno, onde projetará a planta industrial mais apropriada, podendo delimitar sua localização, analisar e avaliar os equipamentos mais relevantes, assim como, poderá através da proposição de uma rota produtiva menos poluidora, adequar o setor a esta nova realidade. O eteno é a matéria-prima de importância fundamental na produção de diversos plásticos encontrados no mercado. O engenheiro de produção poderá atuar também

em pesquisas e análises de mercado, onde poderá detectar necessidades de produtos e aplicar métodos que aumentem a rentabilidade da produção desta matéria-prima.

Desta forma, podendo atuar nos mais diversos ramos industriais, o engenheiro de produção, hoje, é considerado o profissional do futuro, com visão multidisciplinar, ampla e integrada as novas realidades de nosso mundo globalizado.

Referências Bibliográficas:

1. D'ÁVILA, Saul Gonçalves. A indústria petroquímica brasileira. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet21.shtml>>. Acesso em: 10 abr. 2004.
2. DIBB, Alessandro. Competitividade Financeira Internacional do Setor Petroquímico Brasileiro. Disponível em: <http://www.cepefin.com.br/artigos/competfin_petro.pdf>. Acesso em 08 Jun. 2004.
3. FOLHA ON LINE. São Paulo. Massote, Alexandre. A atuação do engenheiro de produção vai além das fábricas. Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/educacao>>. Acesso em 18 abr. 2004.
4. FREIRE, João Ruy Dornelles. O futuro da indústria Petroquímica Gaúcha. Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br>> Acesso em 06 Jun. 2004.
5. WONGTSCHOWSKI, P. Indústria Química Riscos e Oportunidades. São Paulo: Edgard Blücher, 2002. 306 p.
6. Entrevista. Disponível em: <<http://www.abifina.org.br>>. Acesso em: 19 abr. 2004.



INIMIGO INVISÍVEL: METAIS PESADOS E A SAÚDE HUMANA

Márcio de Paula¹ marcio@iqsc.usp.br
Tel: (16) 3373-9967
Rua São Paulo, 1104 – Centro
São Carlos/SP -13560-304

ABSTRACT

The continuous urbanization and industrialization, the bad exploration of ores, the increase of the fleets of self-driven vehicles, the use of fertilizers and pesticides and the emission of industrial rejects thrown in the rivers by the man in an inadequate way has been causing the contamination of the soil, air and water for heavy metals. These have been turning great threat for the human health, because when absorbed by the human being these elements of high molecular weight are deposited in the bone tissue, fat and somehow they move noble minerals of the bones for the circulation, provoking diseases. In this work are related the main effects caused to the man's health for the lead accumulation, mercury, arsenic, cadmium and chromium.

Keywords: heavy metals, human health, toxicology.

1. INTRODUÇÃO

O homem busca o elixir da longa vida desde as mais remotas civilizações e, através dos tempos, sucederam-se prescrições que prometiam longevidade. Apenas prometiam, pois embora invisível, o perigo está no ar, no solo e na água. Tal comprometimento se deve ao crescimento desenfreado da população humana nos grandes centros que o mundo vem testemunhando a uma taxa de 1 bilhão em 11 anos (MONIN, 2000) -Tabela 1. Isto é

seguido pelo aumento de pólos urbanos, pois estes estão alheios às demandas que vão surgindo em função das indústrias instaladas. Se por um lado o crescimento industrial desempenha um papel importante na sociedade por gerarem benefícios como à produção de bens de consumo, impostos e empregos, por outro lado, acabam tornando uma grande preocupação mundial devido as mudanças negativas nos ecossistemas naturais.

Tabela 1. Crescimento dos aglomerados em meio século (em milhões de habitantes) – MONIN, 2000.

1950		1970		1990		2003	
Cidades	População	Cidades	População	Cidades	População	Cidades	População
Nova Iorque	12.3	Nova Iorque	16.2	México	20.2	México	25.6
Moscou	4.8	Tóquio	12.3	São Paulo	17.4	São Paulo	22.1
Milão	3.6	México	10.4	Nova Iorque	16.5	Nova Iorque	17.0
México	3.1	São Paulo	8.1	Xangai	13.4	Xangai	17.2
Bombain	2.9	Moscou	7.1	Pequin	10.8	Pequin	14.0
Naples	2.1	Milão	5.5	Cairo	9.0	Cairo	11.8
Cairo	1.9	Cairo	5.3	Moscou	8.5	Karachi	11.7

¹ **Márcio de Paula:** químico, formado pela Universidade de São Paulo (IQSC/USP), doutor em química analítica (ênfase em biomateriais) pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) e pesquisador de desenvolvimento tecnológico industrial pela Proline Biomédica Ltda.

Embora muitos ainda não tenham tomado consciência, o homem está transformando parte dos metais imobilizados nos depósitos naturais em metais mobilizados no ambiente. Com isso, o aumento da poluição por metais, tem perturbado severamente o ciclo geoquímico do ecossistema devido ao crescente aumento das influências antropogênicas no ambiente como emissões veiculares, incineradores, lixo industrial, deposição atmosférica de aerossóis, e outras atividades humana (HASHISHO e EL-FADEL, 2004). Desta forma, todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose ou tempo de exposição, da forma física e química e da via de absorção. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações (ppm ou ppb) passando de meramente toleráveis ao tóxico com o aumento da concentração. Devido à sua não biodegradabilidade e de sua meia-vida biológica longa para eliminação, a acumulação na cadeia alimentar tem um efeito significativo na saúde humana a longo prazo (ALLOWAY, 1990), pois estes se acumulam em tecidos gordurosos afetando o sistema nervoso central, ou podem ser depositados no sistema circulatório prejudicando o funcionamento normal dos órgãos internos (BOCCA *et al.*, 2004).

2. DEFINIÇÃO

A denominação de “metais pesados” deve-se basicamente ao fato destes metais apresentarem elevado peso atômico e não necessariamente por sua densidade (BAIRD, 2002). Do ponto de vista toxicológico, este grupo de metais possui uma propriedade química que os distingue em relação aos efeitos no organismo. Muitos metais têm grande afinidade com o oxigênio formando óxidos metálicos. Outros metais pesados possuem também acentuada afinidade pelo enxofre (que é do mesmo grupo do oxigênio) originando os sulfetos, forma na qual podem ser encontrados na natureza como minérios.

Embora amplamente utilizado, o termo metal pesado não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Ao questionarmos um toxicologista

sobre esta definição, este provavelmente dará ênfase aos elementos químicos tóxicos aos mamíferos superiores (zootoxicidade). Ao agrônomo, ênfase será dada principalmente aos elementos químicos tóxicos às culturas vegetais (fitotoxicidade), cuja contaminação no solo possa diminuir a produtividade agrícola. Um químico poderá enfatizar os elementos cuja densidade atômica seja maior que 5 g/cm³. A idéia comum de metais pesados à estas diversas áreas é a de serem metais que estão associados com poluição e toxicidade, mas também incluem alguns elementos que são essenciais para os seres vivos em baixas concentrações. “Metais tóxicos” é uma alternativa ao termo metais pesados, mas é mais aplicável somente aos elementos não essenciais, como Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Arsênio (As), Tálcio (Tl) e Urânio (U) não sendo apropriado para os elementos que são biologicamente essenciais como Cobalto (Co), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Selênio (Se) e Zinco (Zn).

3. EFEITOS NA SAÚDE

Os metais são classificados em:

1. elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
2. micro-contaminantes ambientais: arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
3. elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes. Atualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa/efeito são pouco evidentes e quase sempre subclínicas (HU, 2000). Geralmente esses efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares. A maioria dos organismos vivos só

precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que costumamos chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações limite.

Já o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tampouco desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais, ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração.

A nível do organismo, a biodisponibilidade e a reação destes metais podem ser influenciadas por interações com outros elementos. Assim, a assimilação de

chumbo é maior com pessoas cuja dieta é pobre em cálcio, ferro ou fosfatos; a assimilação de zinco reduz a assimilação de cobre, mas protege contra a toxicidade de cádmio e chumbo. Uma dieta pobre em fosfato favorece a toxicidade do alumínio, que normalmente não é elemento tóxico ao homem. De qualquer forma, a quantidade desses metais tem aumentado significativamente e seus efeitos tóxicos tem gerado problemas de saúde permanentes, tanto para seres humanos como para o ecossistema.

4. Fatores que influenciam toxicidade de metal

A toxicidade de qualquer substância química depende de vários fatores que incluem sua absorção, distribuição, metabolismo e excreção. A figura 1 descreve de maneira esquemática como ocorre a disposição de metais em humanos.

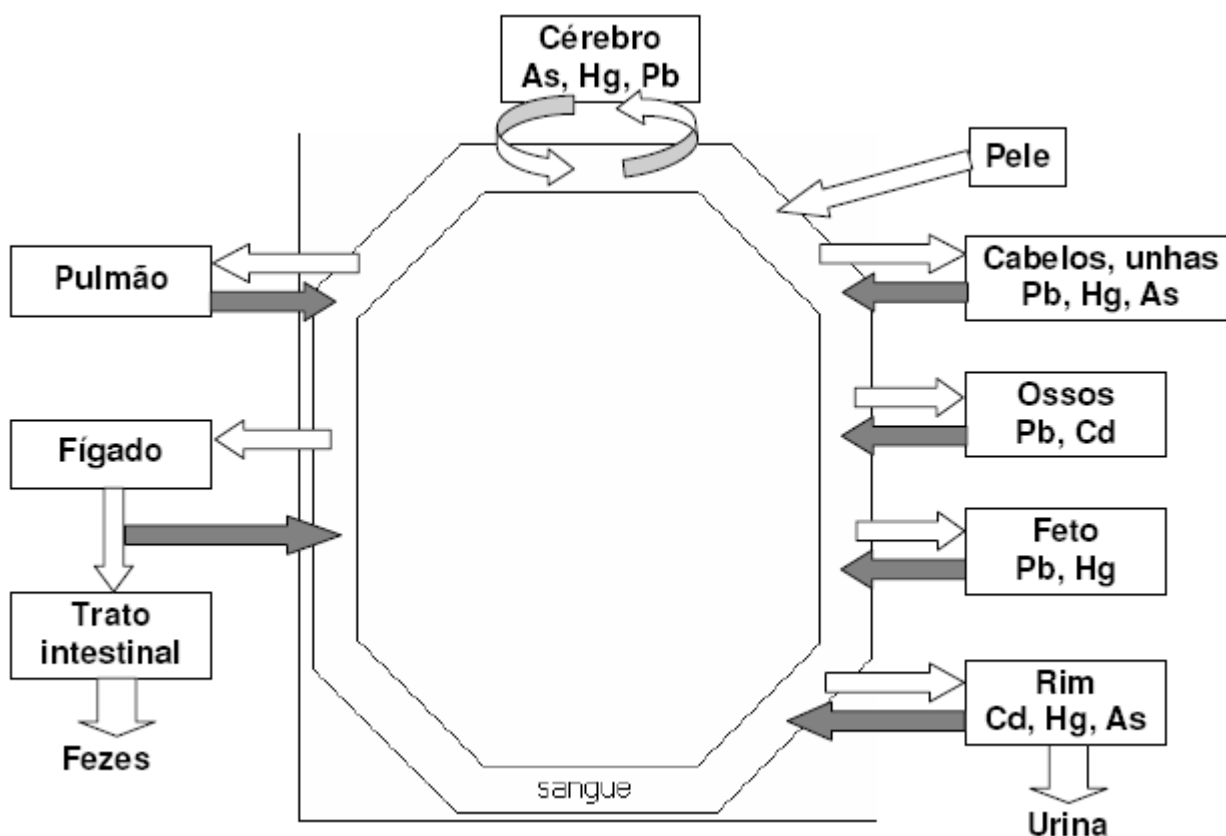


Figura 1. Disposição de metais em humanos (KAKKAR E JAFFERY, 2005).

A toxicidade dos metais é uma função:
a) metal específico; b) forma do metal; c) nível de exposição; d) período de exposição; e)

toxicodinâmica; f) toxicocinética.

A exposição ao metal para população

em geral, tem-se tornado um fenômeno global, pois o nível de exposição depende de sua forma (elementar/inorgânica/orgânica) e dos diversos meios em que vivemos e das diferentes maneiras que nos alimentamos. Por outro lado, a exposição pode ser ambiental ou profissional. Quando somos expostos a estes metais, seu efeito tóxico normalmente envolve uma interação em três estágios: 1) Entrada e absorção; 2) estágio onde transporte, distribuição, biotransformação e o efeito ocorrem; 3) Saída do organismo. Em cada um desses estágios, encontramos o metal em diferentes formas químicas e físicas apropriadas para interagir com as características anatômicas e propriedades fisiológicas dos órgãos. De maneira geral, dentro do organismo, a maioria dos metais pesados pode encontrar o enxofre na forma de um radical -SH (sulfidril) inibindo atividade enzimática, comprometendo o transporte celular e causando mudanças nas funções das proteínas. O enxofre desempenha papel importante na estrutura das moléculas, mantendo por exemplo, a estrutura tridimensional de proteínas, através das pontes de dissulfeto que pode ser alterada em contato com um metal pesado. Este por sua vez pode deslocar o hidrogênio e ligar-se ao enxofre, assim a estrutura pode ser alterada. Sendo uma proteína plasmática ou um fio de cabelo, pouco problema pode ser originado, porém se for uma enzima, sua atividade metabólica pode ser diminuída. A toxicidade dos metais pesados inclui o bloqueio de grupos funcionais de importantes moléculas, como por exemplo as enzimas, os polinucleotídeos, sistemas de transporte para íons e nutrientes essenciais, bem como a substituição de íons essenciais em sítios celulares.

Avaliando o risco devido à exposição de metal pesado, fatores como idade, sexo, nutrição, estado sócio-econômico, condições de exposição, duração de exposição, variabilidade genética, e suscetibilidade tem que ser considerada para uma aproximação real (DOREA, 2004). Apesar do fato de que metais pesados como chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni), manganês (Mn), e estanho (Sn), o arsênico de metalóides (As) e selênio (Se) serem tóxicos aos humanos, os fatores de risco que podem fazer com que algumas pessoas sejam mais suscetíveis que outras, ainda permanecem

obscuros. Alguns dos metais pesados cuja exposição é de preocupação global, são discutidos abaixo.

5. OS VILÕES CONTAMINANDO A VIDA

5.1. Chumbo (Pb)

Chumbo é um dos metais tóxicos mais abundantes e antigo dentro na crosta terrestre (VALKO *et al.*, 2005). Seus efeitos no organismo já são conhecidos praticamente desde que o homem aprendeu a trabalhar com este metal. Hipócrates (600 A.C.) foi o primeiro a ligar os fatores de sua intoxicação a seu fator casual. Há inclusive estudo curioso de Gilfilian que atribuiu a decadência do Império Romano ao uso de condimentos manipulados em vasilhames de chumbo (HU, 2000). Nos dias atuais, a exposição ao chumbo no ambiente natural e profissional continua sendo um problema de saúde pública grave (WHO, 1995). O chumbo pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação Pb^0 , Pb^{+2} , Pb^{+4} , porém a forma Pb^{+2} representa a maior causa de problemas biológicos (CEHN, 1999).

O chumbo acumula-se nos ossos, sangue e tecidos moles devido à sua semelhança entre as propriedades dos compostos de chumbo e cálcio. Por deslocar o cálcio dos ossos, processos degenerativos como osteoporose podem ser observados após uma exposição prolongada (ALEXANDER *et al.*, 1998). Como é lentamente eliminado, ele pode afetar rins, fígado, sistema nervoso e outros órgãos (BRESSLER *et al.*, 1999).

A exposição excessiva pode causar anemia, doença renal, distúrbios na reprodução e danos neurológicos (convulsões, retardo mental e distúrbios do comportamento: dificuldade para se concentrar, irritação e esquecimento) - BELLINGER e NEEDLEMAN, 1992. A níveis altos de exposição, o chumbo causa encefalopatia, distúrbios comportamentais, danos no rim, anemia e toxicidade para o sistema reprodutivo (PAGLIUCA e MUFTI, 1990). Também pode induzir hipertensão em alguns indivíduos. Até mesmo em doses mais baixas, o chumbo produz alterações no desenvolvimento cognitivo das crianças, provocando danos ao sistema nervoso central, atraso no crescimento e deficiência de aprendizado escolar (BELLINGER e NEEDLEMAN, 1992).

5.2. MERCÚRIO

Em 1950, a tragédia em Minamata e Niigata (Japão) pegou o mundo de surpresa (WEISS, 1996). Desde então é reconhecido que os múltiplos caminhos de contaminação de mercúrio por ar, água, comida, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc., tornou-se uma preocupação séria, pois este metal persiste no ambiente e acumula no ciclo alimentar. O mercúrio existe em três formas diferentes: elementar, inorgânica e orgânica. Os compostos inorgânicos estão associados a danos a saúde, porém são os compostos orgânicos as formas mais tóxicas e que passam na cadeia alimentar.

Como o mercúrio pode ser absorvido por animais aquáticos na forma de metilmercurio (MeHg) e etilmercurio, após o acidente de Minamata, extensos estudos destes compostos tem sido efetuados.

Estudos tem mostrado que crianças expostas ao MeHg durante a gestação através de peixe consumido pelas mães, tiveram inaptidões incluindo severo retardamento mental, paralisia cerebral e ataques apopléticos (KJELLSTROM *et al.*, 1986).

A exposição ao mercúrio orgânico e inorgânico tem resultado em uma série de disfunções no sistema nervoso central periférico, com sintomas variados dentre os quais podemos destacar a perda de memória (LEBEL *et al.*, 1998), tremores anormais (LEBEL *et al.*, 1996), falta de coordenação motora (BOLBEC *et al.*, 2000) e mudanças na personalidade que podem desencadear um quadro de demência.

5.3. CÁDMIO (Cd)

Encontrado na crosta da Terra, o cádmio é amplamente espalhado pela atividade humana, atividades vulcânicas e erosão. Um metal potencialmente tóxico, o cádmio não tem nenhuma função biológica essencial. No entanto, a produção industrial, rejeitos não-ferrosos e artigos que contêm cádmio contribuem significativamente para a poluição ambiental (WHO, 1992).

Extensos estudos do efeito do cádmio na saúde humana originaram-se a partir do desastre de Toyama (Japão – 1962), quando o

cádmio de uma exploração mineira contaminou as plantações de arroz da localidade, desencadeando uma série de transtornos na população exposta, como dor lombar, mialgia das extremidades inferiores, deformações do esqueleto e osteoporose com fraturas múltiplas (WHO, 1992). Embora tenha ocorrido uma redução significativa da exposição ao cádmio nos últimos 15 anos, estudos tem mostrado que a quantidade deste metal no ambiente ainda se encontra elevada (RUBIO *et al.*, 2006). Enfisema e carcinogenicidade são alguns problemas que poderão ocorrer quando fumaça de cádmio for inalada (uma caixa de cigarro contém entre 2 e 4 mg de Cd) – VALVERDA *et al.*, 2001. Estudo realizado na República Tcheca mostrou que a quantidade de cádmio em pessoas que fumam são da ordem de 1,18 ng/mL enquanto que para não fumantes esta quantidade é de apenas 0,46 ng/mL. O cádmio induz a toxicidade do radical livre como resultado da reação com tióis ou enzimas que normalmente protegem contra estas espécies reativas (SINGHAL *et al.*, 1987). A exposição ao cádmio pode afetar tanto a densidade óssea mineral como a função do rim (ALFVEN *et al.*, 2002). Recentemente, estudos tem mostrado que a presença deste metal no corpo ciliar e na retina apresentam concentrações maiores que aquelas encontradas no sangue ou nos fluidos dos olhos, podendo vir a ocasionar a degeneração da retina (HAHN *et al.*, 2003). O cádmio tem um período de meia-vida excepcionalmente longo (25–30 anos em humanos). Por isso, uma atenção redobrada deve-se ter com relação a exposição à este metal, uma vez que além de acumular no corpo com o passar do tempo, aumenta em concentração com a idade (SATARUG *et al.*, 2003).

5.4. ARSÊNIO (As)

Poucas são as substâncias que, assim como o arsênio, possuem uma história médica tão fantástica. Seu uso terapêutico data de 400 a.C. havendo relatos de seu emprego por Hipócrates, Aristóteles, Dioscórides e Plínio. Desde então o As vem sendo objeto de muitos estudos bem como de imaginosas lendas e tradições (GONTIJO e BITTENCOURT, 2005).

O arsênio (do grego *arsenikon* -pigmento amarelo), é um metal de ocorrência

natural, sólido, cristalino e de cor cinza-prateada. Níveis de arsênio elevado no ambiente são atribuíveis tanto a fontes naturais como antropogênicas, na qual incluem as descargas geotérmicas, produtos industriais e seus resíduos, pesticidas agrícolas, preservativos de madeira e drenagem de minas. Exposição de milhões de pessoas a água contaminada com arsênio é a preocupação principal não somente em muitos países asiáticos (CHATTERJEE *et al.*, 1995), mas também no Brasil, especialmente no quadrilátero ferrífero em Minas Gerais. Populações com maior risco à água contaminada com arsênio está em Bangladesh (CHOWDHURY *et al.*, 2000), Bengala Ocidental (RAHMAN *et al.*, 2001) na Índia (RAHMAN *et al.*, 2002) e outros países inclusive Camboja, Myanmar, Nepal e Vietnã (BERG *et al.*, 2001). Quase um quarto dos 11.000 vilarejos inspecionados em Bangladesh sofreram lesões de pele. Pesquisadores observaram que concentrações superiores a 300 mg/L estão associadas com lesões arsenicas que dependeram muito de condições nutricionais, consumo de água e outros fatores de suscetibilidade (BRESLIN, 2001).

Arsênio é tóxico em sua forma tri e pentavalente, na qual produz muitos efeitos sérios em humanos depois da exposição oral ou através de inalação. Exposições ocupacionais também têm sido relatadas em várias indústrias, particularmente em fundições de metais não ferrosos, eletrônica, preservativos de madeira, produção de arsênico, produção de vidro e aplicação de pesticidas de arsênico. Em estudos epidemiológicos, a inalação de arsênico foi correlacionada com câncer de pulmão, linfomas, leucemias e excreção urinária de espécies de arsenito e de arsenato após 8h de exposição (JOKUKOWSKI *et al.*, 1998). Além disso, captação de arsênico por ingestão está associada com carcinomas dermais e angiosarcomas hepático em humanos (ROSSMAN e WAALKES, 2003). Sinais aparentes de toxicidade crônica são lesões de pele e alterações na pigmentação. Relatos na literatura quanto a exposição ao arsênio, destacam neuropatia periférica, doença vascular, doença de pele e câncer do pulmão (WINSKI e CARTER, 1998). Outros casos são a produção de efeitos no sistema respiratório, cardiovascular e nervoso. No sistema

respiratório ocorre irritação com danos nas mucosas nasais, laringe e brônquios. Exposições prolongadas podem provocar perfuração do septo nasal e rouquidão característica e, a longo prazo, insuficiência pulmonar, traqueobronquite e tosse crônica. No sistema cardiovascular são observadas lesões vasculares periféricas e alterações no eletrocardiograma. No sistema nervoso, as alterações observadas são sensoriais e polineuropatias, e no sistema hematopoiético observa-se leucopenia, efeitos cutâneos e hepáticos.

5.5. CROMO (Cr)

O cromo é obtido do minério cromita, metal de cor cinza que reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico. Além dos compostos bivalentes, trivalentes e hexavalentes, o cromo metálico e ligas também são encontrados em vários ambientes de trabalho. Atenção especial deve ser dada ao Cr (VI), pois este é muito mais tóxico que o Cr (III) e chega ao homem através dos alimentos. A inalação de pó contendo cromo pode levar à formação de carcinoma bronquial e o risco é sensivelmente maior no caso de exposição ao Cr (VI) – ROWBOTHAM *et al.*, 2000.

Entre as inúmeras atividades industriais, destacam-se a galvanoplastia, produção de ligas ferro-cromo, curtume, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes. A absorção de cromo por via cutânea depende do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato. O cromo absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no estrato superior da mesoderme (BARCELOUX, 1999). A maior parte do cromo é eliminada através da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos (SHI *et al.*, 1999). Os cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritativo inflamatório, supuração e formação crostosa. Em níveis bronco-pulmonares e gastrointestinais produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras gastroduodenais.

6. CONCLUSÕES

Existem metais que são essenciais aos seres vivos, porém, quando ultrapassam determinada concentração tornam-se tóxicos. O acúmulo de metais pesados no organismo pode causar sérios danos a saúde humana, como doenças relacionadas aos sistemas respiratório, nervoso, circulatório e até mesmo causar câncer e doenças renais crônicas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEXANDER, B.H., RABINOWITZ, M., SMITH, D. **Bone lead as a biological markers in epidemiologic studies of chronic toxicity: conceptual paradigms.** Environmental Health Perspect. 106 (1998) 108.
2. ALFVEN, T., JARUP, L., ELINDER, C.G. **Cadmium and lead in relation to low bone mineral density and tubular proteinuria.** Environmental Health Perspect. 110 (2002) 699–702.
3. ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils.** London: Blackie; 1990.
4. BAIRD, C. **Química ambiental.** Porto Alegre: Bookman, 2002, p.403-439.
5. BARCELOUX, D.G., 1999. **Chromium.** Journal of Toxicology Clinical Toxicology. 37 (1999) 173–194.
6. BELLINGER, D., NEEDLEMAN, H., 1992. Neurodevelopmental effects of low level lead exposure in children. In: Needleman, H. (Ed.), Human Lead Exposure. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 191–208.
7. BERG, M., TRAN, H.C., NGUYEN, T.C., PHAM, H.V., SCHERTENLEIB, R., GIGER, W. **Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat.** Environmental Science Technology 35 (2001) 2621–2626.
8. BRESLIN, K. **Arsenic in Asia: water at its worst.** Environmental Health Perspect. 108 (2000) A224.
9. BRESSLER J, KIM KA, CHAKRABORTI C, GOLDSTEIN G. **Mechanism of lead neurotoxicity.** Neurochemical Research 24 (1999) 595– 600.
10. CEHN. Children's Environmental Health Network. **Training Manual on Pediatric Environmental Health: Putting into Practice.** National Multidisciplinary Project, 1999. Disponível em: <http://www.cehn.org/cehn/trainingmanual/manual-front.html>.
11. CHATTERJEE, A., DAS, D., MANDAL, B.K., CHOWDHURY, T.R., SAMANTA, G., CHAKRABORTI, D. **Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India – the biggest arsenic calamity in the world. Part I: Arsenic species in drinking water and urine of the affected people.** Analyst 70 (1995) 643–650.
12. CHOWDHURY, V.K., BISWAS, B.K., ROY CHODHURY, T., MUKHERJI, S.L., ROY, S., KABIR, S., QUAMARUZZAMAN, Q., CHAKRABORTY, D. **Ground water arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India.** Environmental Health Perspect. 108 (2000) 395–397.
13. DOLBEC, J., MERGLER, D., SOUSA, P.C.J., SOUSA, M.S., LEBEL, J. **Methylmercury exposure affects motor performance of a riverine population of the Tapajos river, Brazilian Amazon.** International Archives of Occupational Environmental Health 73 (2000) 195–203.
14. DOREA, J.G. **Mercury and lead during breast feeding.** British Journal of Nutrition, 92 (2004) 21–40.
15. GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. **Arsênio – Uma revisão histórica.** Anais Brasileiros de Dermatologia 80 (2005) 91-95.
16. HAHN P, MILAM AH, DUNAIEF JL. **Maculas affected by age-related macular degeneration contain increased chelatable iron in the retinal pigment epithelium and Bruch's membrane.** Archives of Ophthalmology 121 (2003) 1099 –1105.
17. HASHISHO, Z.; EL-FADEL M. **Impacts of traffic-induced lead emissions on air, soil and blood lead levels in Beirut.** Environmental Monitoring Assessment 93 (2004) 185– 202.
18. HU, H.,. **Exposure to metals.** Primare Care 2 (2000) 983–996.
19. JOKUKOWSKI, M., TRZCINKA-OCHOKA, M., RAZNIEWSKA, G., MATCZAK, W.

Devido as graves doenças causadas pelos metais pesados, tornam-se necessário um maior monitoramento da qualidade das águas, dos alimentos, dos combustíveis e uma maior fiscalização em cima das indústrias, pois muitas lançam seus efluentes nos rios sem nenhum tratamento, o que pode ocasionar a contaminação de peixes, alimentos e que através da cadeia alimentar pode contaminar os seres vivos.

- Biological monitoring of occupational exposure to arsenic by determining urinary content of inorganic arsenic and its methylated metabolites.** International Archives of Occupational Environmental Health 71 (1998) S29–S32.
20. KAKKAR, P.; JAFFERY, F.N. **Biological markers for metal toxicity, Environmental Toxicology and Pharmacology** (2005) 337-
21. KJELLSTROM, T., KENNEDY, P., WALLIS, S., MANTELL, C., 1986. Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish stage 1 preliminary tests at age 4, Rpt. no. 3080, Solna. **Sweden National Swedish Environmental Board**, pp. 1–96.
22. LEBEL, J., MERGLER, D., LUCOTTE, M., AMORIM, M., DOLBEC, J. **Neurotoxic effects of low-level methylmercury contamination in the Amazonian Basin.** Environmental Research 79 (1998) 20–32.
23. LEBEL, J., MERGLER, D., LUCOTTE, M., AMORIM, M., DOLBEC, J., MIRANDA, D., ARANTES, G., RHEAULT, I., PICHET, P. **Evidence of early nervous system dysfunction in Amazonian populations exposed to low-levels of methylmercury.** Neurotoxicology 17 (1996) 157–167.
24. MONIN, A.C. Ecological Encyclopedic Dictionary, Noosphere, Moscow, 2000.
25. PAGLIUCA, J., MUFTI, G.J. **Lead poisoning: an age-old problem.** British Medical Journal 300 (1990) 830-
26. RAHMAN, M.M., CHOWDHURY, V.K., CHANDA, C.R., BASU, G.K., SABA, K.C., ROY, S., DAS, R., PALIT, S.K., QUAMRUZZAMAN, Q., CHAKRABORTI, D. **Chronic arsenic toxicity in Bangladesh and West Bengal, India – a review and commentary** Journal of Toxicology Clinical Toxicology 39 (2001) 683–700.
27. RAHMAN, M.M., MUKHERJI, D., SENGUPTA, M.K., CHOWDHURY, V.K., LODH, D., CHANDA, C.R., ROY, S., SELIM, M., QUAMRUZZAMAN, Q., MILTON, A.H., SHAHIDULLAH, S.M., RAHMAN, M.T., CHARABORTI, D. **Effectiveness and reliability of arsenic field testing kits: are the million dollar screening projects effective or not?** Environmental Science Technology 36 (2002) 5385–5395.
28. ROSSMAN, T.G., WAALKES, M.P. **Special issue: metals and human cancer.** Mutation Research 533 (2003) 1–2.
29. ROWBOTHAM, A.L., LEVY, L.S., SHUKER, L.K. **Chromium in the environment: an evaluation of exposure of the UK general population and possible adverse health effects.** Journal of Toxicology and Environmental Health B 3 (2000) 145–178.
30. RUBIO, C.; A. HARDISSON, J.I. REGUERA, C. REVERT, M.A. LAFUENTE, T. GONZÁLEZ-IGLESIAS. **Cadmium dietary intake in the Canary Islands, Spain.** Environmental Research 100 (2006) 123–129.
31. SATARUG S, BAKER JR, URBENJAPOL S. **A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population.** Toxicology Letters 137 (2003) 65–83.
32. SHI, X., CHIU, A., CHEN, C.T., HALLIWELL, B., CASTRANOVA, V., VALLYATHAN, V. **Reduction of chromium (VI) and its relationship to carcinogenesis.** Journal of Toxicology and Environmental Health B 2 (1999) 87–104.
33. SINGHAL, R.K., ANDERSON, M.E., MEISTER, A. **Glutathione, a first line of defense against cadmium toxicity.** FASEB Journal 1 (1987) 220–223.
34. VALKO M, MORRIS H, CRONIN MT. **Metals, toxicity and oxidative stress.** Current Medical Chemistry 12 (2005) 1161–208.
35. VALVERDA, M., TRIJO, C., RAJOO, E., 2001. **Is the capacity of lead acetate and cadmium chloride to induce genotoxic damage due to direct DNA metal interaction?** Mutagenesis 16 (2001) 265–270.
36. WEISS, B. **Long ago and far away: Retrospective on the Implications of Minamata.** Neurotoxicology 17 (1996) 257-264.
37. WHO, 1992. IN: World Health Organization: Human Exposure to Cadmium., Geneva. Disponível em: http://www.euro.who.int/document/aig/6_3cadmium.pdf
38. WHO, 1995. IN: Human Exposure to Lead. World Health Organization, Geneva. Disponível em: http://www.euro.who.int/document/aig/6_7lead.pdf
39. WINSKI, S.L., CARTER, D.E., 1998. **Arsenic toxicity in human erythrocytes. Characteristics of morphologic changes and determination of the mechanism of damage.** Journal of Toxicology and Environmental Health 53 (1998) 345–355.

O ENSINO DA QUÍMICA E A PRESERVAÇÃO AMBIENTAL

Paulo Cesar Dantas Esteves¹ e Anete Corrêa Esteves²

Abstract

This paper introduces some ideas about the indissolubility between chemistry teaching and environmental preservation. It presents some ideas to be discussed on how to reformulate the high school chemistry curriculum in order to associate it with the environmental issue.

Key words: chemistry curriculum, high school teaching, environmental preservation.

Introdução

Escrevo estas linhas tentando pescar salmão em um ancoradouro situado em um rio na Nova Escócia. Porém os salmões não existem mais devido a acidificação das águas do rio. Como está um belo dia de sol, eu apliquei uma camada extra de creme protetor solar para proteger-me do aumento da radiação ultravioleta devido à depleção na camada de ozônio. Um pouco mais ao norte vejo uma pequena ilha. Caso sejam precisas as previsões sobre a elevação do nível do mar, em virtude do aquecimento global, elas desaparecerão no decorrer do século XXI. (BAIRD, C., 1999).

A citação acima que escolhemos para iniciar o nosso artigo diz bem do alto grau de degradação a que chegou o planeta e da importância da Química quer para destruí-lo quer para conservá-lo.

A manutenção da sociedade industrial que emerge a partir do século XIX e explode no final do século XX está se tornando impossível no planeta Terra devido à superexploração da natureza fonte primária de todos os recursos de energia. Tal fato pode levar em algumas décadas ao fim da espécie humana, se a maneira com que essa exploração está ocorrendo não for modificada.

Esse é o primeiro ponto de um

paradoxo para o qual não estamos preparados para conviver, ou seja, a crise ambiental nos põe diante de um fato que caso não seja devidamente enfrentado, poderá representar o verdadeiro fim da história da humanidade. Um mundo esgotado na natureza não permitirá vida social. O entendimento da vida social como algo específico dos homens e das mulheres e, de certa forma, desvinculado da natureza é uma das marcas mais profundas do pensamento dito moderno, ou seja, aquele que surge a partir do século XVII juntamente com a implantação da sociedade capitalista moderna [MAGALHÃES et al, 2003].

Porém face às ameaças cada vez mais concretas de extinção da raça humana, o alto grau de degradação a que chegou o planeta está forçando o surgimento de uma reação a esse estado de coisas. Essa reação, conhecida hoje como consciência ecológica, tem uma dupla origem: a primeira é de natureza objetiva e a segunda de ordem moral.

A primeira diz respeito direto à vida, e está calcada nos grandes desastres ecológicos ocorridos principalmente a partir da segunda metade do século passado ("dust bowl" no meio oeste americano, o acidente do Exxon Valdez no Alasca, a contaminação por mercúrio na baía de Minamata, o vazamento radioativo em Chernobyl, e entre nós o vazamento de petróleo na baía da Guanabara, são alguns exemplos mais importantes). Esses desastres geraram o medo, a revolta e,

1 Prof. da Fundação Oswaldo Aranha, Volta Redonda, RJ e Professor efetivo de Química na rede estadual do Estado do Rio de Janeiro <pc.esteves@globo.com>

2 Prof. da Fundação Oswaldo Aranha, Volta Redonda, RJ

conseqüentemente, uma reação: é preciso consertar os estragos e evitar novos desastres. Os negócios têm que mudar. Têm que levar em conta o ambiente onde eles estão acontecendo. Essa luta vai originar conseqüências políticas, fazendo com que o Estado comece a intervir criando leis de proteção ambiental.

O segundo fator, que cremos o mais importante, é aquele de ordem moral, que nos leva a pensar no futuro de nossos filhos e, portanto nos leva a ver o universo com um sentido ético sensibilizado para as conseqüências previsíveis da exploração sem limites dos recursos do planeta [MIRANDA, F. H. da F.; ESTEVES, P. C. D. 2004].

É a partir dessa reação por parte de grupos socialmente organizados que os temas ética e educação ambiental vêm ganhando espaços importantes nas discussões de toda sociedade. A relevância desses temas é emergente e se faz necessário uma reflexão crítica para buscarmos fundamentos para uma vida mais justa, solidária e feliz.

É preciso promover a vivência de valores para um desenvolvimento sustentável, trata-se de um comprometimento individual e coletivo com o meio ambiente, e nesse sentido o papel da química é fundamental.

O grande desafio que se apresenta à escola e a sociedade é trabalhar com crianças, adolescentes e jovens de maneira responsável e comprometida, do ponto de vista ético, proporcionando aprendizagens de conteúdos e de desenvolvimento de capacidades para que possam intervir e transformar a comunidade da qual fazem parte, criando espaços e possibilidades de construção de projetos alternativos de convivência solidária e cultivando atitudes de cuidado com o meio ambiente. [MIRANDA, F. H. da F.; ESTEVES, P. C. D. 2004].

Intensifiquemos, pois, o apelo da Carta da Terra.

“Devemos somar forças para gerar uma sociedade sustentável

global baseada no respeito pela natureza, nos direitos humanos universais, na justiça econômica e numa cultura de paz. Para chegar a este propósito, é imperativo que nós, os povos da Terra, declaremos nossa responsabilidade uns para com os outros, com a grande comunidade da vida, e com as futuras gerações”.

Muito ainda poderia ser escrito, mas a idéia inicial não é desenvolver um texto sobre educação ambiental, mas logicamente os assuntos se interpenetram e estão intimamente ligados, pois o papel do químico é primordial quando se fala em poluir ou conservar e, portanto cabe ao professor de química mostrar aos educandos os dois lados da moeda.

O que me deixa frustrado, quiçá perplexo, é verificar que desde a década de 70 quando começam a se intensificar as lutas em prol da preservação ambiental nada ou quase nada mudou no ensino da química, parece que vivemos em um mundo ideal, sem problemas climáticos, respirando um ar de uma pureza paradisíaca, bebendo uma água proveniente de fontes cristalinas e não de rios imundos, que necessitam de grandes quantidades de produtos químicos para torná-la potável, ou seja, com raras e louváveis exceções continuamos a desprezar a química da natureza, preferindo ensinar uma montanha de inutilidades aos jovens, ao invés de ajudá-los a se inserir na sociedade através do ensino de conhecimentos úteis.

Essas linhas contêm um pouco de saudosismo e um muito de frustração, pois vejo que ao chegar próximo do fim da carreira pouco fiz de concreto para tentar mudar este panorama; mas como nunca é tarde para começar resolvi escrever esse texto no qual teço algumas considerações sobre as idéias expostas acima.

A química no Ensino Médio atual

A utilização, por parte da sociedade, dos conhecimentos gerados pelos químicos tem sido feita, na maioria das vezes, de uma maneira predatória provocando danos ambientais que se não forem resolvidos tornar-se-ão irreversíveis.

Posso citar uma infinidade de exemplos, mas limitar-me-ei a citar dois ou três. Os químicos produzem cimento, o qual é capaz de construir obras magníficas, mas no local onde a fábrica se situa o que resta? Um enorme buraco, que provavelmente encher-se-á de água poluída, e um ar cheio de partículas, altamente prejudiciais aos pulmões, em suspensão. O que dizer de uma siderúrgica com suas emanações gasosas prejudiciais às famílias que moram no entorno da mesma.

Ora poderão dizer os otimistas, mas isso tem jeito é só tratar o ambiente adequadamente. O problema é que só a consciência social e a mobilização das populações é que vai conseguir essas melhorias. Creio que é exatamente aí que começa a aparecer o papel benéfico que os professores podem exercer, ao discutirem e debaterem com seus jovens alunos todos os problemas envolvidos.

Qual seria a participação do professor de química neste processo? Sem dúvida não é irrelevante, pois caberá a ele mostrar e discutir os problemas químicos envolvidos na manufatura bem como as soluções ambientais possíveis. É a partir dessa discussão que o professor poderá e deverá aproveitar para ensinar os conceitos químicos envolvidos na questão. Já o ensino tradicional ao enfatizar, na maioria dos casos, apenas aspectos conceituais da química, pouco ou nada contribui para conscientizar os educandos de como resolver e minimizar problemas como o citado acima. O ensino é ministrado fora de qualquer contexto social ou tecnológico, sem levar em conta as realidades locais, às vezes urbanas altamente industrializadas, outras rurais voltadas para a agroindústria e/ou para o ecoturismo, ou até mesmo totalmente diferente dos exemplos citados.

Os procedimentos utilizados na sala de aula são sempre os mesmos, os conceitos são confundidos com definições, fórmulas são memorizadas e acabam por transformar a química em algo totalmente afastado da realidade.

Ao tratar a química unicamente do ponto de vista formal, o ensino tradicional deixa de lado os fenômenos reais. Nessa química de quadro negro tudo é possível, classificações

obsoletas permanecem e são ministradas apesar de não possuírem nenhum valor científico ou tecnológico (caso dos conceitos de isótonos e/ou isóbaros), regras práticas são ensinadas como verdades absolutas (regra do octeto) e muitos outros exemplos ainda poderíamos citar [MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H.; ROMANELLI, L. I., 2000].

A química cidadã

“A função do ensino da química deve ser a de desenvolver a capacidade de tomada de decisão, o que implica a necessidade de vinculação do conteúdo trabalhado com o contexto social em que o aluno está inserido.”[SANTOS, W. L. P. dos; SCHNETZLER, R. P., 1996]

Mas o que significa ensinar química para o cidadão? Será que o cidadão precisa de conhecimentos em química? Será que o ensino de química que temos ministrado em nossas escolas tem preparado nossos jovens para o exercício consciente da cidadania? Será que ensinar química para o cidadão é o mesmo que preparar para o vestibular? [SANTOS, W. L. P. dos; SCHNETZLER, R. P., 1996]

Ensinar que as órbitas eletrônicas têm diferentes níveis de energia vai ajudar o jovem, daqui a alguns anos, a tomar uma posição quando for instado a participar de uma discussão em uma Associação de moradores de seu bairro sobre coleta e destino do lixo local? Será que ele teve alguma informação sobre os malefícios da armazenagem errada do lixo urbano? E os benefícios de uma coleta seletiva?

Haverá utilidade em saber que óxido é um composto binário? Ou será mais importante mostrar que muitos dos óxidos produzidos pelo homem são importantes e letais agentes poluidores, mas que se forem utilizados adequadamente esses prejuízos podem ser minimizados. Poderia citar vários outros exemplos que apenas nos mostrariam a total dissociação entre o que é ensinado e a prática diária.

Dos SANTOS e SCHNETZLER [1996] realizaram uma pesquisa muito interessante com um grupo de professores a respeito de

como entendem e configuram propostas relativas ao ensino da química para formar o cidadão e 92% chegaram à conclusão que desenvolver a capacidade de participar, de tomar decisões criticamente deve ser o principal objetivo do ensino da química. Quanto aos temas sociais 100% acham que eles desempenham um papel fundamental no ensino da química para formar o cidadão.

A questão que coloco é a seguinte: será que as conclusões do trabalho representam a média da categoria? Se for verdade por que nada muda ou muda muito pouco?

Uma nova proposta curricular?

Não serão os conceitos inseparáveis do contexto de aplicação? Não será a partir do contexto que os alunos recuperarão os conceitos? [SANTOS, W. L. P. dos; SCHNETZLER, R. P., 1996], [LAVE, J., 1988].

Esse é o nosso ponto de partida, o pressuposto de que a idéia do esgotamento conceitual antes de sua aplicação é questionável, pois é nas aplicações que se explicitarão as relações a serem estabelecidas entre os conceitos.

Penso, também, que não há necessidade da ocorrência linear de pré-requisitos, e assim sendo os conceitos podem ir sendo apresentados na medida de suas necessidades e com a profundidade que se fizer necessária, não havendo impedimento algum que mais na frente se volte ao assunto aprofundando-o.

Para construirmos esta nova proposta temos que nos desligar da ordenação conceitual a que fomos acostumados, talvez ela possa ser denominada de "o caos construtivo" pois não há uma ordenação quer conceitual quer programática, o mais importante é a necessidade dos educandos de após três anos saírem com conhecimentos de química que os tornem minimamente aptos a opinarem e participarem conscientemente das demandas relacionadas às escolhas ambientais corretas.

A finalidade deste artigo não é

apresentar um currículo fechado, mas levantar algumas idéias que servirão, quem sabe, como ponto de partida para uma discussão a respeito do assunto.

Em linhas gerais, dividiria a proposta curricular em dois tópicos. O primeiro tópico abrangeria o que chamaria de *temas universais* e o segundo tópico seria dedicado ao que chamaria de *temas locais*.

Como exemplo de alguns temas universais podemos citar:

- *a água como um bem finito e limitado*

Neste tópico poderíamos introduzir modelos atômicos simples, falar sobre ligações químicas, ácidos e bases, purificação de misturas, entre outros.

- *a atmosfera e sua preservação*

Aqui, poderíamos introduzir conceitos sobre o estado gasoso, falar em óxidos, reações químicas e voltar novamente a falar sobre purificação de misturas.

- *fontes energéticas renováveis e não renováveis*

Poderíamos aqui introduzir a química do carbono.

- *o aquecimento global*

Aqui caberia introduzir noções sobre radioatividade, cinética e equilíbrio químico.

Todas as citações acima são meras sugestões que devem ser discutidas, aprovadas, talvez algumas recusadas e outras provavelmente melhoradas.

Como exemplo de temas locais, temos para o caso de professores e alunos residentes no Rio de Janeiro:

- *poluição e recuperação da Baía de Guanabara*

- *recuperação e conservação dos sistemas lagunares*

- *a indústria naval e siderúrgica.*

Para cada um dos temas o professor poderia escolher os conceitos que melhor se adaptassem ao assunto em pauta.

Com um currículo voltado para fatos e problemas que se apresentam no dia a dia do aluno, creio que após sua passagem pela escola restaria ao estudante uma coletânea de conhecimentos úteis para o resto de sua vida mesmo que ele não mais precisasse de química.

Como disse acima a finalidade é provocar discussão, construir e aprofundar idéias, para quem sabe, conseguir dar uma ordem ao *caos construtivo* e se chegar a uma proposta mais completa, pois os itens citados acima, digamos que são mais uma provocação do que uma proposta.

Abaixo apresentaremos como sugestão um currículo de química de nível médio para o estado do Rio de Janeiro que contemple a problemática ambiental

Sugestões de temas para o 1^o ano

1) Tratamento da água e lixo urbano

- Propriedades da matéria: físicas, químicas e organolépticas.
- Estrutura da matéria: teoria de Dalton-Avogadro.
- Materiais: Misturas e substâncias
- Representação química dos materiais: símbolos e fórmulas
- Separação dos materiais: O lixo urbano e o tratamento da água para consumo

2) Radiações e Energia nuclear

- Ondas eletromagnéticas
- O átomo: teoria atômico-molecular de Rutherford-Bohr
- Radiações: riscos e benefícios – relação entre a camada de ozônio e saúde
- Energia nuclear: decaimento radioativo, fissão e fusão nucleares, isótopos radioativos.
- Energia nuclear e meio ambiente: lixo atômico, vantagens e desvantagens do uso da energia nuclear.

3) Gases

- Leis dos gases: relações entre P, V e T
- A atmosfera: evolução e composição
- O papel do oxigênio na atmosfera terrestre
- Fotossíntese
 - Oxidação e redução
 - Utilização de oxidantes e redutores no dia a dia
 - Radicais livres e saúde
- óxidos
- Poluição atmosférica: óxidos de nitrogênio, SO₂, CO₂, CO e CH₄
- O efeito estufa
- Formação e destruição da camada de ozônio

4) A água

- Ligações químicas: eletrovalência, covalência e pontes de H.
- Molécula polar e molécula apolar
- Estrutura da água: propriedades da água
- Ciclo hidrológico
- Relação entre circulação da água e clima
- Soluções: estudo quantitativo de uma solução: % e %pp
- Soluções ácidas e soluções básicas
- Chuva ácida: conceito, efeitos e custos de recuperação.

Sugestões de temas para o 2^o ano

1) Matéria em química

- Quantidade de matéria: massa atômica, massa molecular e conceito de mol.
- Molaridade
- Balanceamento de uma equação

2) Energia

- Energia liberada em uma reação química
- Combustíveis fósseis: calor de combustão
 - lei de Hess
 - petróleo
 - carvão
- Fontes alternativas de energia: energia solar – energia eólica – energia hidroelétrica
- Impactos ambientais

3) Metalurgia

- Conceito de oxirredução
- Pilhas e células eletroquímicas
- Utilização prática do conceito de pilhas e células galvânicas: a bateria do automóvel, as pilhas, proteção catódica, galvanoplastia.
- Siderurgia: extração do minério de ferros e obtenção do ferro. Impacto ambiental
- Obtenção do alumínio: extração do minério de ferros e obtenção do alumínio
- Reciclagem

4) Equilíbrio químico

- Reações reversíveis, lei de ação das massas, Princípio de Lê Chatelier
- Constante de equilíbrio (K_e)
- Equilíbrio iônico (K_a e K_b)
- Teoria ácido-base de Bronsted-Lowry
- Produto iônico da água, pH e pOH
- Soluções tampão
- Regulação do equilíbrio ácido-base no corpo humano

- Eletrólitos corporais: papel do Na⁺, K⁺ e Mg²⁺ no organismo humano.

Sugestões de temas para o 3^o ano

- 1) A química do
 - O átomo de carbono
 - Cadeias de carbono
 - Isomeria
 - Principais funções orgânicas
 - Nomenclatura dos compostos orgânicos simples
- 2) Polímeros
 - Classificação dos polímeros
 - Plásticos: classificação, obtenção e usos
 - Reciclagem
- 3) O álcool
 - Obtenção: fermentação
 - Utilização do álcool como combustível
 - Bebidas alcoólicas
 - Impactos ambientais produzidos pela cana de açúcar e sua industrialização
- 4) Remédios e drogas
 - Anestésicos, sedativos e antitérmicos.
 - Vitaminas e complementos alimentares
 - Drogas: principais drogas naturais e seus efeitos deletérios.
 - Drogas sintéticas e seus efeitos deletérios

Os temas locais poderão a critério do professor ser inseridos em qualquer uma das séries. Como sugestões de temas locais podemos citar:³

- 1) Química na agricultura
 - Ciclos biogeoquímicos
 - Utilização de pesticidas e fertilizantes e impacto ambiental
- 2) Química na pecuária
 - Dietas e rações
 - O leite: composição, importância alimentar e sua industrialização.
- 3) Química e Turismo
 - Águas minerais: definição, composição e utilização.
 - Sistemas lagunares: conceito, manutenção e impactos ambientais derivados de sua utilização inadequada.
 - Patrimônio histórico: papel social, conservação e recuperação, impacto ambiental derivado da exploração desse tipo de turismo.
 - Ecoturismo: exploração e conservação da natureza. Impacto ambiental produzido pelo ecoturismo.
- 4) Química dos alimentos
 - Indústria de laticínios
 - Indústria panificadora
 - Produção de bebidas: cachaça – vinho
 - Produção de doces e compotas

Temas locais:

Anexos

1) Proposta de um currículo com eixo contextual para o primeiro ano do nível médio

Temas	Principais idéias e conceitos relacionados
Tratamento da água e lixo urbano	<p>Propriedades:</p> <p>Transformações:</p> <p>Constituição:</p> <p>Representação:</p> <p>Nomenclatura:</p>
Radiações: utilização e importância	<p>Propriedades: características das interações das radiações com a matéria: chapa de raios X, forno de micro ondas, bronzeamento da pele, etc.</p> <p>Transformações: Interação entre radiação e matéria.</p> <p>Constituição: ondas eletromagnéticas – relação entre comprimento de onda e energia; modelo atômico de Bohr.</p>

Camada de ozônio	<p>Propriedades: características da camada de ozônio; reações fotoquímicas.</p> <p>Transformações: interação entre UV e o ozônio; transformações celulares influenciadas pelo UV.</p> <p>Constituição: formação da camada de ozônio; relação entre difusão de gases e destruição da camada de ozônio.</p>
Energia nuclear	<p>Propriedades: fenômenos radioativos.</p> <p>Transformações: decaimento radioativo em uma transformação nuclear; vida média e meia vida dos radionuclídeos; fissão e fusão nucleares; utilização dos combustíveis nucleares; radioisótopos: formação e utilização; problemas ambientais advindos do uso da tecnologia nuclear.</p> <p>Constituição: modelos nucleares.</p>
Os gases – A atmosfera	<p>Propriedades: pressão, temperatura e volume em sistemas gasosos; o papel do oxigênio na atmosfera terrestre: fenômenos de oxirredução, fotossíntese e respiração.</p> <p>Transformações: reações químicas envolvendo gases atmosféricos: ferrugem, combustão, formação de radicais livres. O ozônio troposférico.</p> <p>Constituição: Leis dos gases: relações entre P, V e T.</p>
Óxidos	<p>Propriedades: propriedades químicas dos óxidos.</p> <p>Transformações: Os óxidos de nitrogênio, SO₂, CO₂, CO e poluição atmosférica. O efeito estufa.</p> <p>Constituição: conceito e classificação dos óxidos.</p> <p>Nomenclatura: Localização na tabela periódica dos principais tipos de óxidos. Nomenclatura das substâncias e suas fórmulas.</p>
A água	<p>Propriedades: propriedades da água. A água como solvente.</p> <p>Transformações: Ciclo hidrológico; relação entre circulação da água e clima.</p> <p>Constituição: modelos de ligações químicas: formação de moléculas e íons: Moléculas polares e apolares: pontes de H.</p>
Soluções	<p>Propriedades: condutividade elétrica.</p> <p>Constituição: modelos para soluções; a natureza das soluções.</p> <p>Aspectos quantitativos: relações entre quantidades: % e % pp.</p>
Ácidos e Bases	<p>Propriedades: Acidez e basicidade de uma solução.</p> <p>Transformações: reações químicas entre ácidos e bases. Chuva ácida: definição; conseqüências ambientais, recuperação e custos.</p> <p>Constituição: modelos para ácidos e bases.</p> <p>Nomenclatura: Localização na tabela periódica dos principais elementos formadores dos ácidos e das bases. Nomenclatura das substâncias e suas fórmulas.</p>

1) Proposta de um currículo com eixo contextual para o segundo ano do nível médio

Temas	Principais idéias e conceitos relacionados
A quantificação na química	<p>Propriedades: massa atômica, massa molecular e mol. Número de Avogadro.</p> <p>Transformações: relações numéricas envolvendo mol, número de Avogadro e massa em gramas.</p> <p>Constituição: Modelos de quantidade de matéria.</p> <p>Aspectos quantitativos: relações entre quantidades: cálculo do número de moles e da molaridade. Balanceamento de uma equação.</p>
Energia	<p>Propriedades: produção de energia; características dos diferentes materiais utilizados como combustíveis.</p> <p>Transformações: fenômenos energéticos: temperatura e calor; queima de combustíveis; diferentes tipos de combustíveis; impactos ambientais devido à queima de combustíveis fósseis.</p> <p>Constituição: modelos das principais substâncias que funcionam como combustíveis.</p> <p>Nomenclatura: nomes e fórmulas das substâncias combustíveis.</p> <p>Aspectos quantitativos: cálculos de calor de combustão; lei de Hess.</p>
Fontes alternativas de energia	<p>Propriedades: Capacidade de produzir energia.</p> <p>Transformações: Transformações ocorridas no uso de fontes alternativas de energia; energia eólica; biomassa e energia solar.</p>
Metais e metalurgia	<p>Propriedades: propriedades dos metais: condutividade elétrica; eletrodeposição metálica.</p> <p>Transformações: Transferência de elétrons; reações de oxirredução; galvanoplastia; funcionamento de pilhas e baterias; processos químicos envolvendo a formação de novos materiais; rendimento e custos dos processos envolvidos.</p> <p>Constituição: modelos envolvendo o funcionamento de uma pilha e de uma célula eletroquímica; modelos relacionando a estrutura atômica dos metais e a condutividade elétrica. Ligações metálicas.</p> <p>Tabela Periódica: Localização dos metais na tabela periódica; propriedades periódicas relacionadas ao deslocamento e transferência de elétrons.</p> <p>Aspectos Quantitativos: balanceamento de equações de oxirredução; cálculos de massas envolvidas em processos galvanoplásticos; cálculos de variantes físicas envolvidas em processos galvanoplásticos; determinação da fem de uma pilha. Reciclagem do alumínio: vantagens econômicas.</p>
Equilíbrio químico	<p>Propriedades: aspectos macroscópicos do estado de equilíbrio; manutenção do pH.</p> <p>Transformações: reações químicas reversíveis; regulação do equilíbrio ácido-base no corpo humano; eletrólitos corporais: papel do Na^+, K^+ e Mg^{2+} no organismo humano.</p> <p>Constituição: Modelos que expliquem o estado de equilíbrio e o caráter dinâmico do mesmo.</p> <p>Aspectos Quantitativos: cálculo da constante de equilíbrio, cálculo do pH de</p>

uma solução; cálculo do pH de um tampão.

1) Proposta de um currículo com eixo contextual para o terceiro ano do nível médio

Temas	Principais idéias e conceitos relacionados
A química do carbono	<p>Propriedades: o átomo de carbono, formação de cadeias, isomeria. Funções orgânicas.</p> <p>Constituição: modelos que expliquem o átomo de carbono, utilização dos modelos para explicar as diferentes representações dos isômeros.</p> <p>Tabela Periódica: localização dos elementos formadores das substâncias orgânicas na tabela periódica. Explicitação do nome das substâncias e suas fórmulas.</p>
Polímeros	<p>Propriedades: propriedades e características dos diferentes materiais formados.</p> <p>Transformações: processos químicos envolvendo a formação de novos materiais; rendimento e custos dos processos envolvidos. Impactos ambientais devido ao uso dos polímeros.</p> <p>Constituição: modelos que expliquem a formação dos polímeros.</p> <p>Nomenclatura: nomes, fórmulas e classificação dos principais polímeros.</p>
O álcool	<p>Propriedades: capacidade de produzir energia. Fermentação alcoólica.</p> <p>Transformações: transformações ocorridas no uso do álcool como fonte alternativa de energia. Utilização do álcool e impacto ambiental.</p> <p>Aspectos quantitativos: cálculos do conteúdo calorífico do álcool e de outros combustíveis.</p>
Remédios e drogas	<p>Propriedades: capacidade curativa de um fármaco e capacidade de intoxicação de uma droga.</p> <p>Transformações: síntese de fármacos. Processos químicos envolvendo as transformações de um fármaco ou droga nos organismos vivos.</p> <p>Constituição: modelos que expliquem a ação de uma droga ou fármaco em um organismo vivo.</p> <p>Nomenclatura: nomes e fórmulas dos principais fármacos e drogas.</p>

Bibliografia

1. BAIRD, C. *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, 1999, 622p.

2. LAVE, J. *Cognition in practice*. Cambridge University Press, Cambridge, 1988, 80 p.

3. MAGALHÃES, R. F. *Crise Ambiental ou Crise Civilizatória*. In: R. Zacarias, V. P. Pinto, Orgs, Educação Ambiental em Perspectiva, FEME, Juiz de Fora, 2002. p. 9-20.

4. MIRANDA, F. H; Esteves, P. C. D. *Ética e*

Educação Ambiental uma Conexão Necessária. In: II WEEC, World Environmental Education Congress, Rio de Janeiro, 2004.

5. MORTIMER, E. F.; Machado, A. H.; Romanelli, L. I. *A proposta Curricular de Química do Estado de Minas Gerais: Fundamentos e Pressupostos*. Química Nova 23: 2 (2000) 273-283.

6. SANTOS, W. L. P. dos; SCHNETZLER, R. P. *Função Social: O que significa o ensino da química para formar o cidadão?* Química Nova na Escola 4 (1996) 28-33

EMISSÕES DE FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO DE MISTURAS BIODIESEL/DIESEL

Sérgio Machado Corrêa¹ e Graciela Arbilla²

sergio@fat.uerj.br

RESUMO

Com a aprovação em janeiro de 2005 da Lei 11.097, passa a ser autorizada a adição de 2% de biodiesel ao diesel na matriz energética brasileira. Como consequência, diversos segmentos iniciaram estudos para a produção do biodiesel a partir de oleaginosas, como mamona, soja, algodão, girassol, algodão entre outras, assim como a partir de matérias graxas residuais como óleos de fritura. Já foi identificado, por diversos estudos, que o biodiesel emite menos dióxido de carbono, óxidos de enxofre e material particulado. Entretanto algumas classes de poluentes, como os compostos orgânicos voláteis (COVs), ainda carecem de estudos. As emissões destes poluentes não podem ser identificadas com os equipamentos on-line empregados pelas agências ambientais, pois apenas fornecem a quantidade total dos compostos. Este trabalho fez uma avaliação de uma sub-classe de COVs, as carbonilas. Na literatura existem poucas referências sobre a emissão destes compostos, que são altamente tóxicos e conduzem a formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio. Foram empregados dois motores diesel de 6 cilindros, típicos da frota de ônibus urbanos, que foram testados com diferentes proporções de biodiesel: 2, 5, 10 e 20%, respectivamente B2, B5, B10 e B20, assim como com diesel puro (D) para comparação. Para cada mistura foram realizadas 5 amostragens e os resultados indicaram um aumento da concentração de formaldeído de acordo com o incremento de biodiesel no diesel, assim como nos teores de acetaldeído, em menor proporção. Estes resultados podem ser atribuídos à presença de átomos de oxigênio na molécula do biodiesel.

1- INTRODUÇÃO

A demanda energética da sociedade moderna é suprida em larga escala por petróleo, carvão, gás natural, energia nuclear e hídrica. Com exceção da última, estas fontes são finitas e as taxas de uso estão em elevação, pois o crescimento econômico é acompanhado pelo aumento no uso de energia, em especial no setor de transporte.

Cada vez mais a sociedade vem buscando alternativas para substituir os combustíveis fósseis. Esta busca deu-se inicialmente pela crise do petróleo nos anos 70, onde o Brasil teve posição de destaque com a inserção do álcool na matriz energética brasileira. Na segunda metade dos anos 80,

iniciou-se uma conscientização em larga escala pelos problemas associados à poluição, em especial pela poluição do ar nas grandes cidades. Estes problemas, em conjunto com os altos preços dos derivados do petróleo, fatores políticos e geográficos, levaram diversos países a otimizarem seus meios de transporte de modo a economizar mais combustível e conseqüentemente emitir menos poluentes. Entretanto a redução das emissões veio acompanhada de um aumento expressivo da frota, o que no somatório geral leva a um inventário de emissão semelhante ao início dos anos 80, como pode ser visualizado pela Figura 1.

¹Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

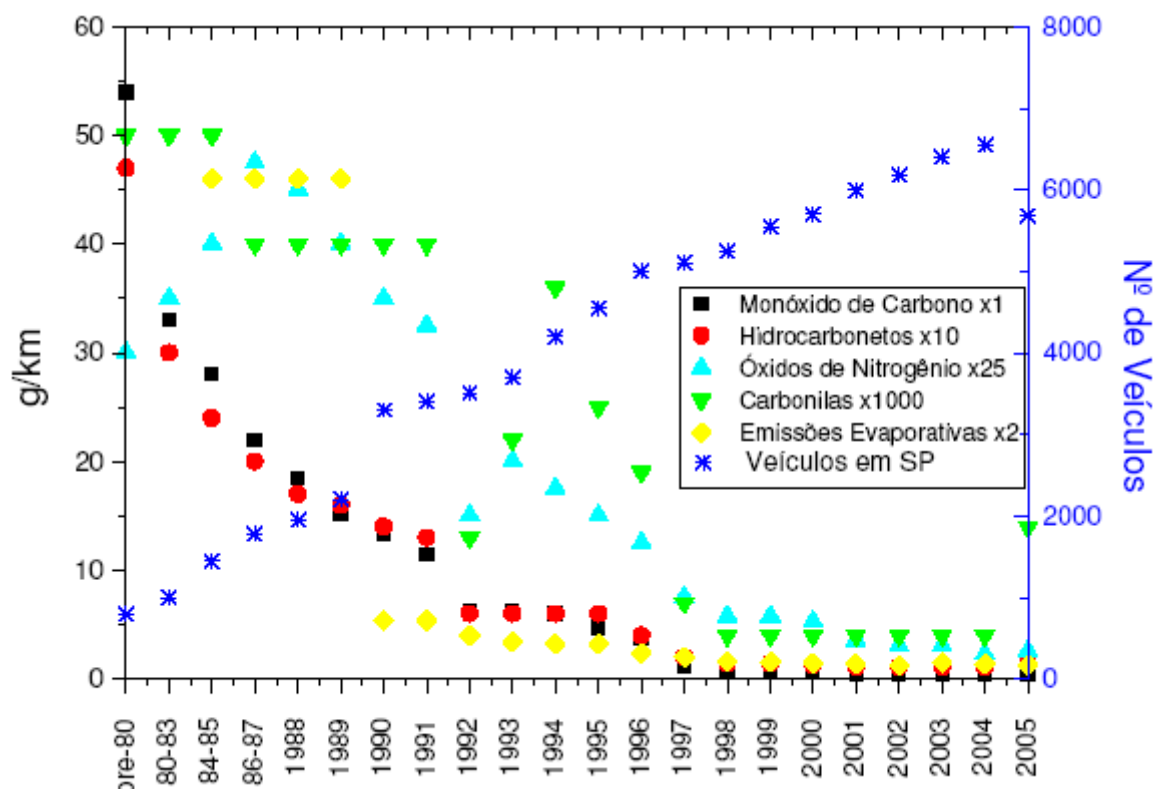


Figura 1. Redução nas emissões e aumento da frota veicular para a Região Metropolitana de São Paulo [CETESB, 2006].

Nos últimos anos deu-se a inserção do gás natural veicular em diversos países, estando o Brasil mais uma vez em posição de destaque, possuindo a segunda maior frota em circulação com quase 1 milhão veículos convertidos [DENATRAN, 2006] e com a expectativa de ultrapassar a Argentina nos próximos 3 anos.

Mais recentemente, através da Lei 11.097 [BRASIL, 2005], o governo brasileiro autorizou a mistura de 2% de biodiesel no diesel convencional derivado do petróleo, o que irá gerar uma economia estimada de R\$ 800 milhões por ano, derivada da importação de 6 bilhões de litros de diesel. Esta adição inicial será conduzida por 3 anos, quando passará ser obrigatória e autorizada a adição de até 5%, passando a ser obrigatório em 2013.

Os efeitos do uso do biodiesel começaram a ser estudados por uma série de países na segunda metade dos anos 90. Os estudos indicam uma redução das emissões,

principalmente dos poluentes legislados, como óxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos totais e material particulado. Porém, com relação a algumas classes de compostos, potencialmente nocivos à saúde humana, os resultados são escassos.

Outro fator destaque é a grande variabilidade dos resultados em função do tipo de motor a diesel empregado e a origem do biodiesel, que pode ser obtido de diversos vegetais tais como soja, mamona, girassol, canola, algodão, entre tantos.

Este trabalho vem contribuir para o entendimento das emissões de misturas de biodiesel, em especial para as carbonilas, uma classe de compostos pouco estudadas, que são rotineiramente encontrados nas emissões de veículos movidos a diesel. Outras classes de compostos estão sendo estudadas e um trabalho preliminar foi realizado no início de 2006 [CORRÊA e ARBILLA, 2006], indicando que é possível reduzir as emissões de hidrocarbonetos mono e policíclicos

aromáticos, como pode ser visualizado nas Figuras 2 e 3, para misturas de 2% (B2), 5% (B5) e 20% (B20) de biodiesel. Este estudo foi realizado com um motor MWM de seis cilindros, típico da frota de ônibus urbano das cidades brasileiras. Na indisponibilidade de se usar um dinamômetro de bancada, os testes foram conduzidos com o motor em modo estacionário a 1500 rpm, que apesar de não reproduzir as reais condições de utilização dos motores, permitem uma reprodutibilidade e melhor comparação dos experimentos. Foram realizadas 5 amostragens para HMAs e 5 para HPAs em três proporções de biodiesel (B2, B5 e B20).

Para se apresentar uma explicação mais pormenorizada dos resultados exibidos nas

Figuras 2 e 3 é necessário um estudo detalhado do projeto do motor e dos mecanismos de depleção destas moléculas a altas temperaturas nos processos de combustão, que podem seguir três caminhos: a destruição térmica das moléculas [TANCELL et al., 1995], a emissão direta do combustível não queimado [WILLIAMS et al., 1998] e a pirosíntese [BJORSETH, 1983]. A combustão do diesel envolve líquidos sendo atomizados, evaporados, misturados e queimados com o ar atmosférico a elevada temperatura e pressão. Todos estes processos são complexos e a adição do biodiesel ao diesel conduz a alterações nestes processos em função na mudança na densidade, viscosidade, pressão de vapor e outras propriedades físico-químicas.

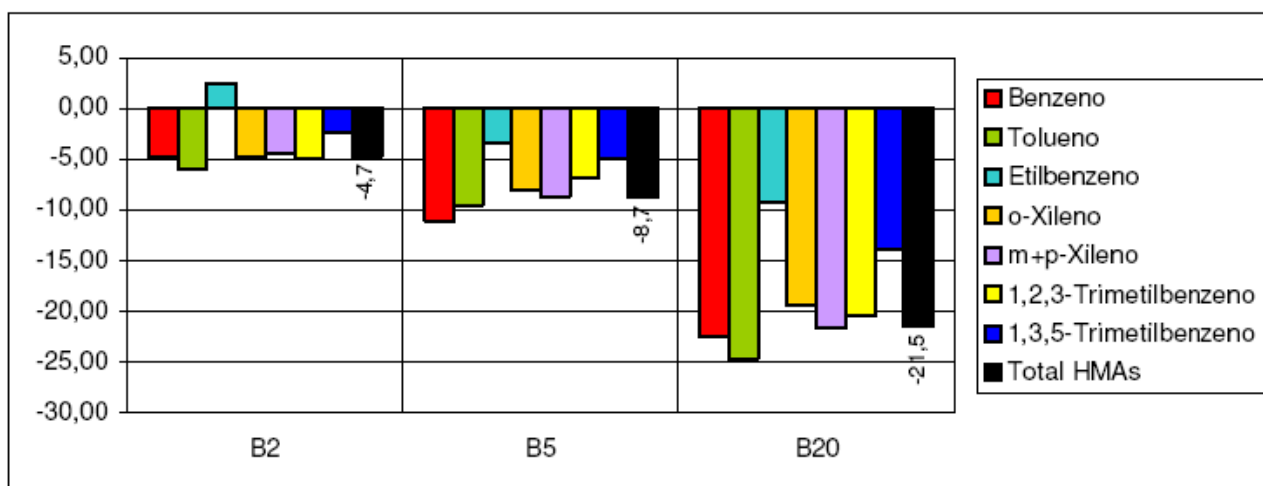


Figura 2. Redução percentual dos HMA em comparação com a exaustão do diesel.

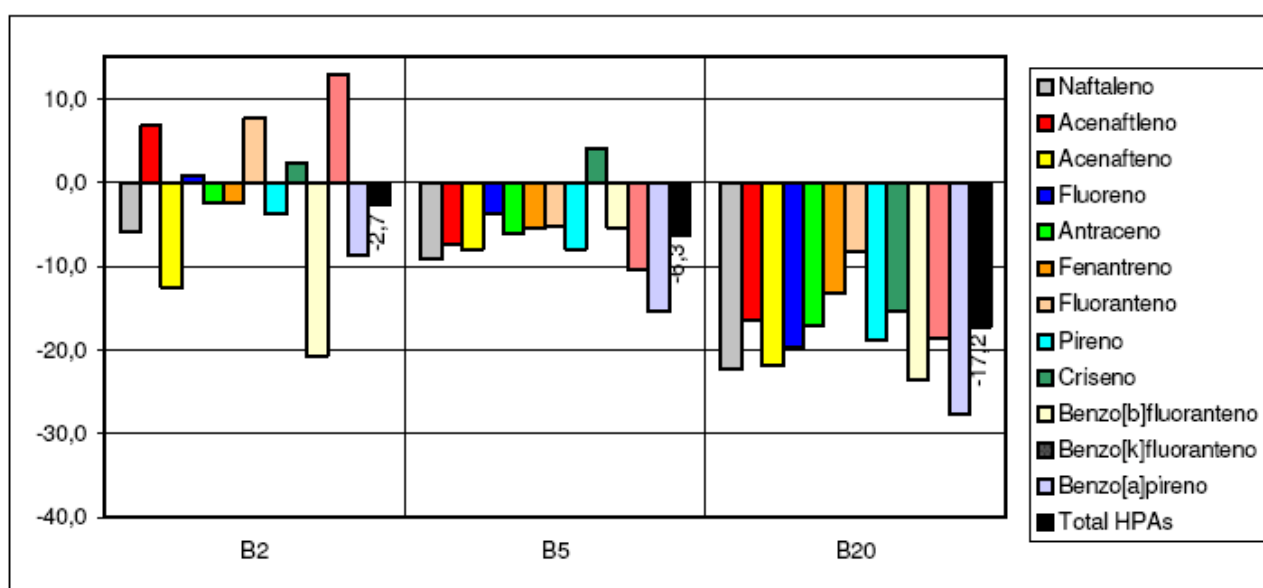


Figura 3. Redução percentual dos HPAs em comparação com a exaustão do diesel.

1.1. A POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Conforme a Resolução Conama nº 03/90 [IBAMA, 2003], poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A poluição atmosférica urbana é um campo de estudo que pode ser abordado de diferentes enfoques. Envolve assuntos como química, meteorologia, saúde populacional, qualidade de vida, desenvolvimento econômico, político, entre outros.

Cidades são concentrações de seres humanos e suas associações como materiais e atividades. Acreditava-se que a atmosfera era suficientemente grande para diluir os poluentes e que os possíveis problemas estariam em

ambientes confinados. Depois da Segunda Guerra Mundial, as pessoas assumiram uma posição ambivalente com respeito à poluição, que até então era um símbolo de riqueza e desenvolvimento. Era comum mostrar carros exalando fumaça, assim como chaminés de fábricas como símbolo de desenvolvimento de uma cidade ou nação. Na Inglaterra existiam medidas de poluentes realizadas por cientistas entusiastas desde o início do século XX, mas somente foram levadas a sério depois do evento crítico em Londres em 1952, com 4000 mortes por uma combinação de dióxido de enxofre e material particulado. Este evento foi seguido do Clean Air Act de 1956 nos EUA [BRIMBECOMBLE, 1998].

A poluição atmosférica urbana é a consequência de uma conjunção de fatores, como: emissão de poluentes, fatores geográficos, químicos e meteorológicos. Basicamente o fenômeno pode ser descrito pelo esquema da Figura 4.

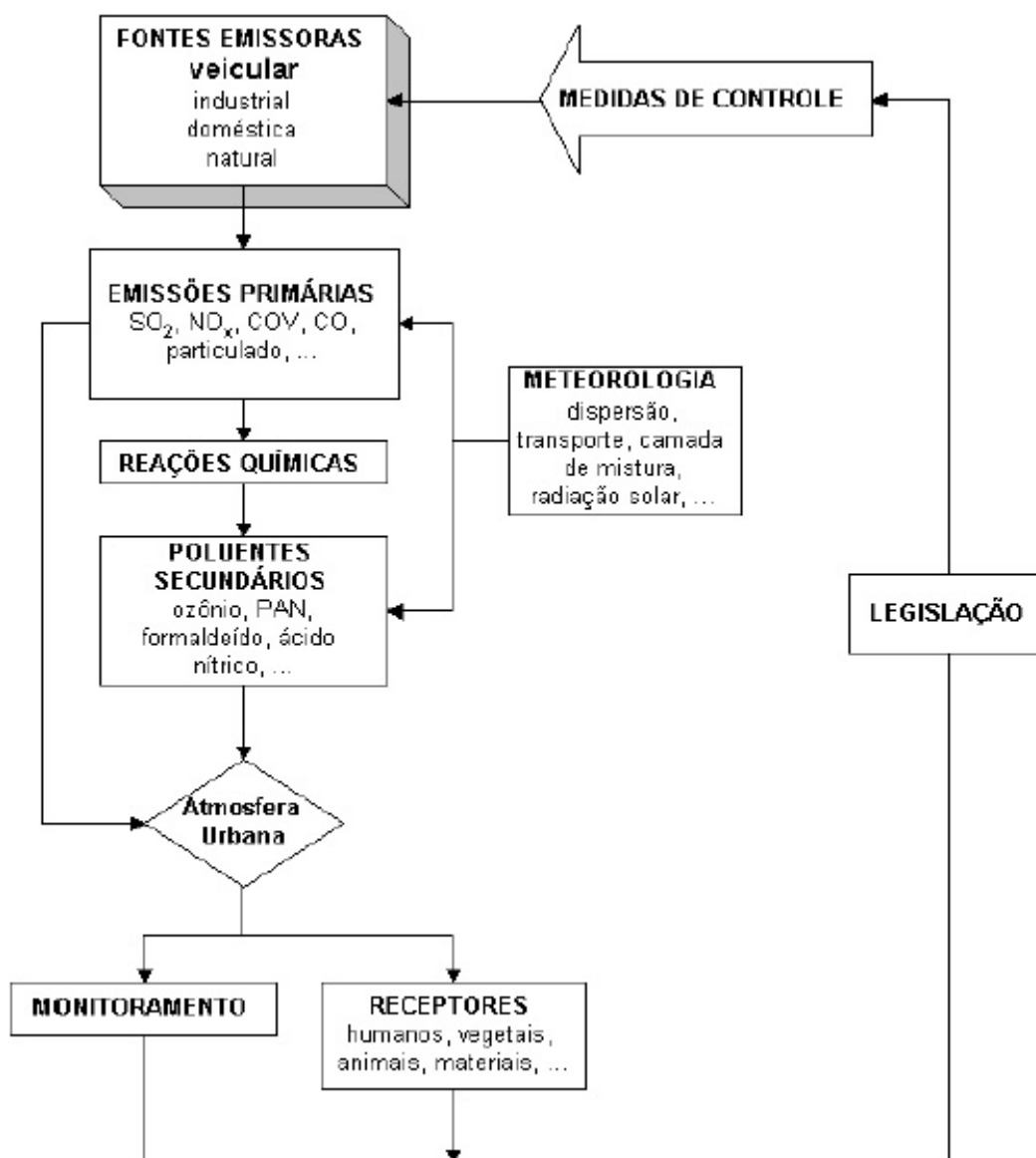


Figura 4 – Esquema da poluição atmosférica urbana [CORRÊA, 2003].

No caso de cidades brasileiras, a poluição urbana pode ser considerada como predominantemente de origem veicular e, até bem pouco tempo, acreditava-se que a poluição gerada pelos automóveis era consideravelmente menor que a poluição industrial. Somente a partir dos anos 80 observou-se que a contribuição dos poluentes gerados pelos automóveis era a fonte majoritária para as grandes cidades. Dois fatores afetam de forma oposta as emissões veiculares: a redução dos poluentes emitidos pelos automóveis por melhorias na tecnologia dos motores, como os sistemas eletrônicos de injeção, o uso de catalisadores pós-queima e melhorias na qualidade do combustível; e o aumento do número de automóveis circulando

nas grandes cidades e conseqüentes engarrafamentos (Figura 1).

Os gases emitidos pelo tubo de escapamento são provenientes das reações químicas associadas ao processo de combustão que ocorre no motor. A emissão de vapores pelos respiros, juntas e conexões do sistema de alimentação de combustível é denominada emissão evaporativa e depende basicamente da volatilidade do combustível, das tecnologias empregadas em cada veículo e das condições ambientais. Os gases e vapores emitidos pelo respiro do carter devem-se ao vazamento de gases de combustão e frações de combustível não queimado pelos anéis de vedação dos pistões durante os

períodos de compressão e explosão do motor. Além da emissão de material particulado gerada no processo de combustão, esta também ocorre devido ao desgaste de pneus, pastilhas e lonas de freios. Pode ainda ser considerada de origem veicular a ressuspensão de material particulado pela movimentação dos veículos nas vias de tráfego. Um outro tipo de emissão é aquela que ocorre por ocasião do abastecimento do veículo (operação de transferência), devido aos vapores formados no tanque de combustível.

A contribuição dos automóveis para a poluição do ar é muito elevada para as regiões metropolitanas, chegando a 77% para o Rio de Janeiro [FEEMA, 2004]. Para a cidade de São Paulo este número está na casa dos 95% [CETESB, 2006] e para Porto Alegre estima-se um número superior a 98% [MELCHIORS et al., 1997]. Um estudo detalhado de Faiz et al. (1995) mostra a contribuição da poluição

veicular para as principais cidades do mundo, onde a poluição veicular é majoritária na Cidade do México, em Santiago e em Caracas.

Os principais poluentes lançados na atmosfera pelos veículos automotores são provenientes do processo de combustão incompleta, no qual o combustível injetado no cilindro não encontra a quantidade necessária de ar para sua queima. Estes são poluentes chamados de primários, ou seja, emitidos diretamente pelo escapamento automotivo, como os óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre, álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos e material particulado. Estes poluentes primários podem interagir entre si ou ainda com o auxílio de luz e formar os poluentes chamados secundários, como ozônio, PAN, entre outros, como mostrado em um esquema simplificado na Figura 5. Estes últimos podem ser tão ou mais nocivos ao meio ambiente que os primários.

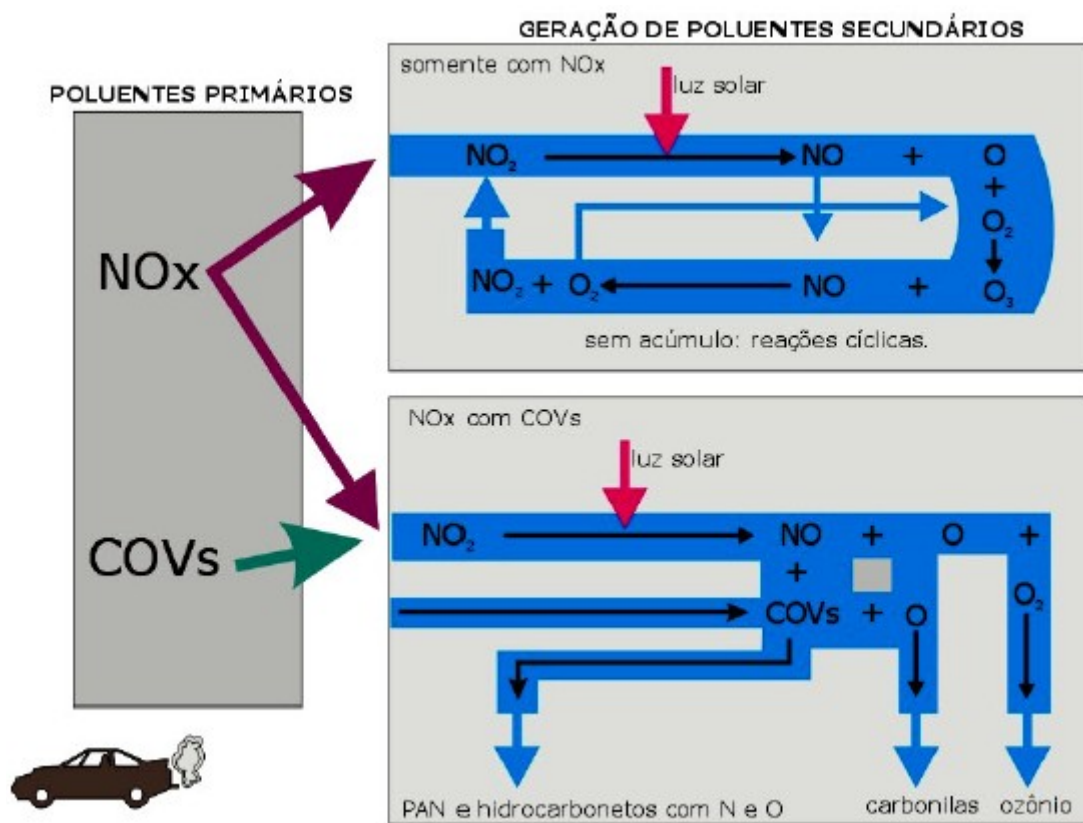


Figura 5. Esquema simplificado da poluição veicular [CORRÊA, 2003].

A emissão de cada um desses poluentes varia de acordo com o tipo de veículo, o combustível utilizado, o tipo de motor, sua regulagem, o estado de manutenção do veículo e a maneira de dirigir.

O veículo desregulado aumenta consideravelmente o consumo de combustível e, conseqüentemente, a emissão dos poluentes. No caso de veículo a diesel, pelo fato de ocorrer formação de fuligem, quanto

mais negra for a tonalidade da fumaça emitida, maior será a emissão de poluentes.

Embora os veículos diesel representem apenas 5,9% da frota brasileira, com aproximadamente 2,5 milhões [DENATRAN, 2006], seus fatores de emissão são mais

elevados em relação aos veículos leves (Figura 6), além de percorrerem distâncias mais longas, como indicado pelo consumo aproximado de 39 milhões de metros cúbicos de diesel, perto dos 44% [ANP, 2006] dos combustíveis consumidos no Brasil.

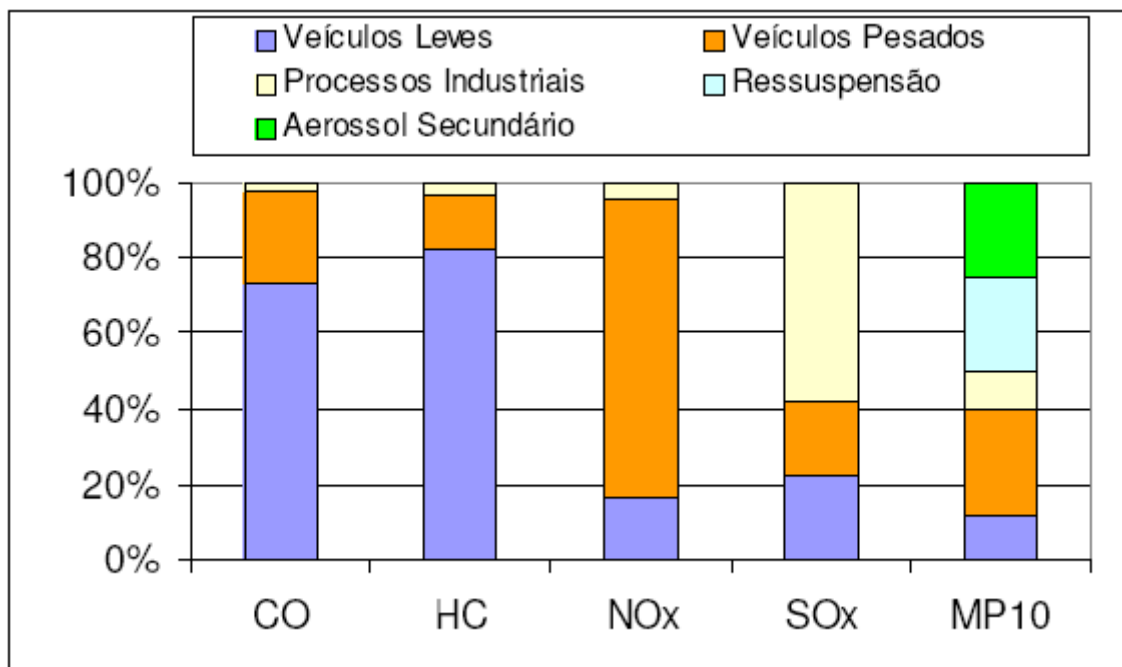


Figura 6. Emissão dos poluentes legislados por fonte [CETESB, 2006].

Entretanto, a Figura 6 mostra apenas os poluentes chamados legislados. A classe hidrocarbonetos (HC) está erroneamente definida, pois nesta classe estão agrupados os compostos orgânicos voláteis (COVs) e em menor proporção os semi-voláteis (COSVs). Entende-se por COV qualquer composto de carbono, excluindo-se monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto metálicos ou carbonatos e carbonato de amônio. Outra classificação refere-se a compostos de carbono gasosos, alifáticos e aromáticos, com pressão de vapor maior que 0,14 mm Hg a 25°C e com carbonos na faixa de C2 a C12. Já foram identificados na atmosfera quase 600 compostos orgânicos voláteis, sendo em média encontrados de 50 a 100 COVs por localidade. Em geral são alcanos, alcenos, aromáticos, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos, entre outros. A maior fonte destes compostos na atmosfera urbana é, sem dúvida, a queima de combustíveis e a evaporação destes. Outras fontes são o refino do petróleo, que em geral produz cerca de 50 derivados para os mais diversos fins, a

produção de gás e o transporte destes produtos refinados, entre outras fontes menores.

1.2. O BIODIESEL

O biodiesel vem se colocando como uma excelente opção para a substituição dos combustíveis fósseis, pois é um combustível alternativo viável tecnicamente, ambientalmente aceito e de disponibilidade imediata. É um combustível biodegradável, não tóxico, com menor pressão de vapor que o diesel convencional e com níveis de emissão mais reduzidos que o diesel.

Uma definição genérica de biodiesel pode ser enunciada como monoalquil ésteres de cadeia longa derivados de ácidos graxos produzidos a partir de óleos vegetais ou gordura animal [MEHER et al., 2004]. É produzido por transesterificação, onde o óleo ou a gordura reage com um álcool na presença de um catalisador. Os óleos e gorduras consistem em triglicerídeos de três cadeias

longas de ácidos graxos ligados a uma única molécula de glicerol.

O uso de óleos vegetais como combustível alternativo possui relatos de mais de 100 anos quando o invento do motor a diesel Rudolph Diesel testou o óleo de amendoim como alternativa, enunciando a seguinte frase: “O uso de óleos vegetais como combustível para motores pode ser insignificante atualmente, mas ao longo do tempo podem se tornar tão importantes como os produtos do petróleo” [SHAY, 1993]. Entretanto, o uso dos óleos vegetais “in natura” nos motores possui alguns inconvenientes:

- Formação de depósitos nos bicos injetores, provocando entupimentos e baixa atomização,
- Depósito de carbono,
- Endurecimento de juntas de vedação e
- Empobrecimento das propriedades dos óleos de lubrificação por contaminação.

No caso do uso de óleos derivados de gordura animal o principal problema advém da alta viscosidade em relação ao diesel convencional, baixa volatilidade que ocasiona a formação de depósitos pela incompleta vaporização e conseqüente má combustão.

A inviabilidade do uso direto dos óleos vegetais e animais em motores se dá pela presença de ácidos graxos, fosfolipídios, esteróis, água, aromatizantes, sais inorgânicos e outras moléculas. Para contornar estes problemas o óleo natural necessita de uma modificação química, como a transesterificação, a pirólise ou a emulsificação. Entre estas três possibilidades, a primeira é a mais empregada por produzir um combustível mais adequado.

A transesterificação ou alcoólise é o deslocamento de um álcool de um éster por um outro álcool, similar a um processo de hidrólise, exceto que o álcool é usado no lugar da água. É um processo amplamente usado na indústria química para reduzir a viscosidade de triglicerídeos. Na Reação 1 pode ser visualizado o processo genérico de transesterificação.



Diversos são os parâmetros que necessitam ser controlados para que a reação de transesterificação tenha um bom rendimento e se chegue aos produtos desejados. Os parâmetros descritos abaixo não serão detalhados neste trabalho, por não se tratar do foco principal do estudo:

- Teor de ácidos graxos livres e umidade,
- Tipo e concentração de catalisador,
- Tipo de álcool e razão molar entre o álcool e o óleo,
- Tempo e temperatura da reação,
- Intensidade da mistura reacional e
- Cosolventes orgânicos.

Como o biodiesel pode ser produzido a partir de fontes diversas e com conjuntos de parâmetros reacionais variados, é preciso que se atente para algumas propriedades desejáveis do biodiesel, de modo a facilitar a introdução do produto no mercado. A Áustria foi o primeiro país a introduzir padrões para as propriedades do biodiesel, seguida da Alemanha, Itália, França, República Tcheca e Estados Unidos da América. Estes padrões podem ser divididos em dois grupos: propriedades gerais, que são também aplicáveis para o diesel do petróleo, e propriedades específicas dos alquil ésters, que podem ser conferidas em detalhes no trabalho de Mittelbach (1996).

Dentre as propriedades que mais influenciam a aplicabilidade do uso do biodiesel em motores destacam-se:

- Viscosidade, que controla o processo de injeção e atomização,
- Ponto de fulgor, que é a temperatura de ignição na fase vapor,
- Entupimento a baixas temperaturas,
- Número de cetanas, que controla a ignição e a suavidade da combustão,
- Tendência a provocar resíduos de carbono e
- Presença de álcool, que provoca a degradação de borrachas e selos de vedação.

Um dos critérios principais da qualidade do biodiesel é sua estabilidade em função do tempo de estocagem. Isto se deve em função da deterioração provocada por reações de oxidação, características de derivados de óleos vegetais, facilitadas pela presença de ligações insaturadas. Bondioli e colaboradores (2003) apresentaram um estudo de estabilidade de

onze diferentes tipos de biodiesel, que foram estocados em tambores de 200 L. Quinze propriedades foram monitoradas diariamente por um ano e a maioria não apresentou variação significativa, entretanto a viscosidade foi uma das que apresentaram maiores alterações.

Para exemplificar como são discrepantes os valores referentes às emissões e características operacionais, estão listados na Tabela 1 dados de diferentes autores. Com relação ao desempenho do biodiesel comparado o diesel convencional, diversos estudos podem ser obtidos na literatura. Entretanto estes trabalhos são de difícil comparação por usar diferentes tipos, proporções de biodiesel e de motores testados. Outro fator que torna a comparação ainda mais complicada é o tempo de duração dos testes. Os testes conduzidos por curtos períodos de tempo apresentam resultados melhores que os testes mais prolongados, devido basicamente a formação de depósitos nos motores.

Uma consideração importante a ser feita com relação ao biodiesel é sobre a parte econômica. O custo do biodiesel depende de uma série de fatores como o tipo de vegetal empregado, a localidade onde foi cultivado, as técnicas agrícolas empregadas, as tecnologias usadas no processo de transformação e os impostos. Em alguns países como a Itália, o custo do biodiesel chega a ser de duas a três vezes o valor do diesel convencional [CARRARETTO et al., 2004], enquanto na Malásia [KALAM e MAJUSKI, 2002] o valor chega a ser 5 vezes maior usando-se a soja e 9 vezes maior usando-se o milho.

Apesar das desvantagens econômicas apresentadas, outros fatores devem ser levados em consideração para a implantação do biodiesel. Deve-se atentar para o ciclo de vida do biodiesel como uma energia renovável, desde seu cultivo, produção e uso final. O balanço de massa e de energia é altamente positivo frente ao uso do diesel convencional, uma fonte não-renovável.

Tabela 1. Variação percentual nas emissões e características operacionais dos motores usando biodiesel.

Propriedade	Tabela 1. Variação percentual nas emissões e características operacionais dos motores usando biodiesel.									
	Altn et al. 2001	Carraretto et al. 2004	Kalhgeros et al. 2003	Kalam e Majuski 2002	Dorado et al. 2003	Raheman e Phadatare 2004	Turrio-Baldassarri 2004	Monyem e Gemen 2001	Al-Widyan et al. 2002	
Origem	11 tipos	NM	girassol e oliva	palmeira	resíduo de oliva	karanja	nm	soja	resíduos	
% de biodiesel	100	variada	50	7,5 a 15	100	20 a 80	20	20	25 a 100	
Torque	-3 a 10	-5				+13 a -23				
Potência	-3 a 18	-3		+10 a 15		+6			+7 a 55	
Consumo	+18	+9 a 18	+1 a 4		-8,5	+48 a -7,4	+3			
CO	+50	-3	-17 a 41		-59	-73 a 94	-9,5	-12	+40	
CO ₂	-5 a 10				-8,6					
HC		-13,5	-49 a 52	-45		-16		-35	-33 a 67	
NOx	+20 a 25	+9	-14 a 22	-9		-26	0	+13 a 14	-2 a 80	
NO					-37					
NO ₂					+81					
HPAs										
Carbonilas							-13			
MP	+30		-18 a 72			-20 a 80	+4		+18 a 34	

nm: não mencionada

Dentro do cenário para a tomada de decisões para o uso do biodiesel, pode-se ainda mencionar o uso de vegetais resistentes, facilmente adaptáveis a certas regiões brasileiras, como a mamona e o dendê. A facilidade no processamento, no plantio e na produção de biodiesel, pode contribuir para a melhoria de vida de pequenos agricultores, que enfrentam dificuldades no plantio de sementes tradicionais como soja e trigo, altamente industrializadas. A Lei 11.097 [BRASIL, 2005] prevê uma série de benefícios para agricultores familiares das regiões norte e nordeste do Brasil, com linhas de financiamentos para a aquisição de máquinas agrícolas e de processamento.

2- METODOLOGIA

Este trabalho avaliou as emissões de formaldeído e acetaldeído de misturas de biodiesel em diesel. Não foram avaliados os poluentes legislados e sim apenas estes aldeídos menores, que em geral costumam representar mais de 90% das carbonilas emitidas por motores a combustão interna. Outras carbonilas estão em fase de avaliação. Como não existem monitores automáticos, é necessário um processo de amostragem, extração e análise química.

A amostragem foi realizada com os motores funcionando em modo estacionário, em dois motores diesel de seis cilindros (MWM 6.10TCA 176kW a 2400rpm com 6,5 L; Cummins 184 kW a 2500 rpm com 5,9 L), sendo um deles com injeção eletrônica, ambos sem sistemas de controle pós-queima. São motores típicos da frota de ônibus urbanos das cidades brasileiras. Na impossibilidade de se usar um dinamômetro de bancada, os testes foram conduzidos em modo estacionário a 1500 rpm. Não são condições representativas do cotidiano da frota de ônibus, mas permitiram a repetibilidade dos testes e uma melhor possibilidade de comparação dos resultados.

As amostragens foram realizadas no final de um tubo de PVC de 2,5 m de comprimento e 25 cm de diâmetro. O ar proveniente do escapamento dos motores foi diluído para não saturar os cartuchos de amostragem. A exaustão foi admitida a uma vazão em torno de $1,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ por meio de um

orifício crítico e diluída cerca de 15 a 20 vezes por ar ambiente, por uma bomba de ar e purificado pela prévia passagem em um cartucho de carvão ativo para evitar a contaminação pelos poluentes presentes no ar atmosférico. Não foi removida a umidade, para que as condições da exaustão fossem a mais próxima possível da realidade. A amostragem foi realizada ao final do tubo de PVC para que a mistura já esteja homogênea. Este procedimento já foi testado com sucesso em um trabalho prévio [CORRÊA e ARBILLA, 2006].

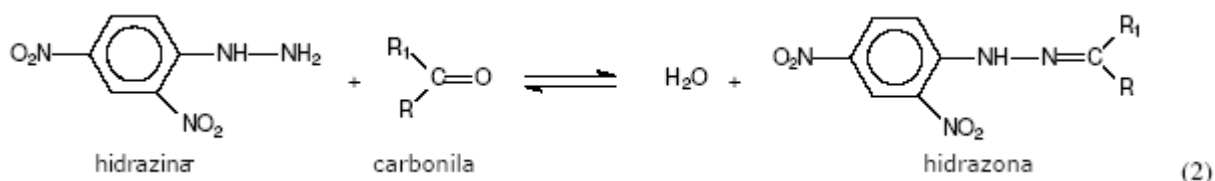
Foram testadas amostras de biodiesel comercial de girassol. Os testes foram realizados com diesel metropolitano (D) para a comparação dos resultados e proporções (v/v) de biodiesel de 2, 5, 10 e 20% (B2, B5, B10 e B20). Foram realizadas 5 amostragem com cada mistura, totalizando 25 amostras.

A importância do acompanhamento das emissões de carbonilas de misturas biodiesel/diesel origina-se pelo fato do biodiesel ser um éster, logo a presença de átomos de oxigênio em sua molécula pode levar à formação de carbonilas. O único estudo realizado até o momento por Turrio-Baldassarri et al. (2004) indicou um aumento de até 19% nas emissões destes compostos.

Os métodos para a determinação destes compostos podem ser estudados sob dois enfoques: o da amostragem e o da análise química.

Basicamente a amostragem de carbonilas é realizada por diversos autores de duas maneiras: através de um frasco lavador ("impinger" ou "bubbler"), também chamada de amostragem via úmida, e através de cartuchos com resinas, chamada de amostragem seca. Em ambos os tipos utilizam-se um reagente específico para reagir com estes compostos. Um consenso vem sendo atingido pela 2,4-dinitrofenil hidrazina (2,4-DNPH), sendo o reagente designado pela U.S.EPA na norma TO-11A. Também o uso de frascos lavadores, apesar de empregado por alguns autores com Baez et al. (1995), vem sendo preterido para a amostragem de ar ambiente por uma série de fatores, tais como a dificuldade de manipulação, baixa reprodutibilidade,

reagentes líquidos ácidos e sujeito à interferentes. Estes frascos ainda possuem um uso intenso na amostragem em ambientes internos, para avaliação ocupacional. Pouco se utiliza a amostragem passiva, ou seja, com ausência de bombas amostradoras, pela sua baixa vazão inerente ao processo de difusão (UCHIYAMA e HASEGAWA, 1999), necessitando-se de muitas horas para coletar uma quantidade de material adequada.



Com relação à análise química, um consenso maior já foi estabelecido. As hidrazonas formadas possuem um máximo de absorvidade na faixa do ultravioleta em 360 nm, tornando a técnica da análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a mais utilizada, fazendo-se uso de uma coluna C18 para promover a separação.

O sistema de amostragem é constituído de uma bomba amostradora autônoma (SKC PCXR4), do cartucho de C18 impregnado de 2,4-DNPH e mangueiras de silicone em geral. Pode-se usar ou não um totalizador de volume e um medidor de pressão. Em atmosferas com teor de material particulado maior que 50 mg.m⁻³, um regulador de fluxo de massa é altamente recomendado, pois o depósito de partículas irá fazer cair a vazão de amostragem. Na ausência deste, um acompanhamento e/ou um ajuste periódico da vazão da bomba amostradora é necessário. A vazão de amostragem utilizada situou-se na faixa de 500 a 1000 mL.min⁻¹ e o tempo na faixa de 20 a 30 minutos. Deve-se notar que a regulação da vazão deve ser feita com todo o conjunto montado, para ajustar a vazão com o cartucho em operação, pois este impõe uma alta perda de carga. Durante a amostragem cartucho foi posicionado dentro de um isopor com gelo, para evitar a interferência da luz e do calor.

O tempo total entre a amostragem e a extração foi inferior a uma hora. As amostras

O método mais empregado é o uso de cartuchos com sílica revestida de octadecil (C18) impregnados com solução ácida de 2,4-DNPH.

Na amostragem das carbonilas, estas são convertidas nas respectivas hidrazonas provenientes da 2,4-DNPH, segundo a Reação 2.

foram estocadas junto com os brancos. O procedimento de extração, assim como o preparo dos cartuchos, é a maior fonte de contaminação, daí também a importância dos cartuchos em branco, que deve ser empregado a uma proporção de \sqrt{N} , onde N é o número de amostras.

A extração das hidrazonas formadas no cartucho e das hidrazinas não convertidas foi realizada passando-se acetonitrila através dos cartuchos e recolhendo-se a solução em balão volumétrico de 5 mL e em seguida o conteúdo transferido para um frasco âmbar, que foi estocado em refrigerador (mínimo de 4°C) até a análise.

Foi empregada uma coluna C18 (Novapak C18 3,9 x 150 mm, 4 mm) usando-se fase móvel com 55% acetonitrila e 45% água, operando em modo isocrático. O detector UV-VIS foi operado em 365 nm durante toda a análise. A vazão da fase móvel foi de 1,5 mL.min⁻¹ e o volume de injeção: 20 mL.

A identificação e quantificação das carbonilas são realizadas contra misturas comerciais de carbonilas adquiridas de fornecedores (Supelco CARB Carbonyl-DNPH Mix 1). Para a quantificação foi usado um conjunto de cinco padrões de hidrazonas variando de 1,0 a 20,0 mg.L⁻¹, usando-se como critério de validação da curva de calibração um coeficiente de correlação melhor que 0,99.

Este procedimento de determinação de carbonilas vem sendo realizado rotineiramente pelo autor deste projeto desde o ano de 1998 e publicado em diversos trabalhos (CORRÊA, 2003; CORRÊA e ARBILLA, 2005a, 2004, 2003, 2002; CORRÊA et al., 2004b, 2003a, 2002).

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas das 25 amostras indicaram um aumento nas emissões de formaldeído e acetaldeído nas misturas de biodiesel em diesel, quando comparadas com as emissões de diesel, conforme ilustrado na Figura 7.

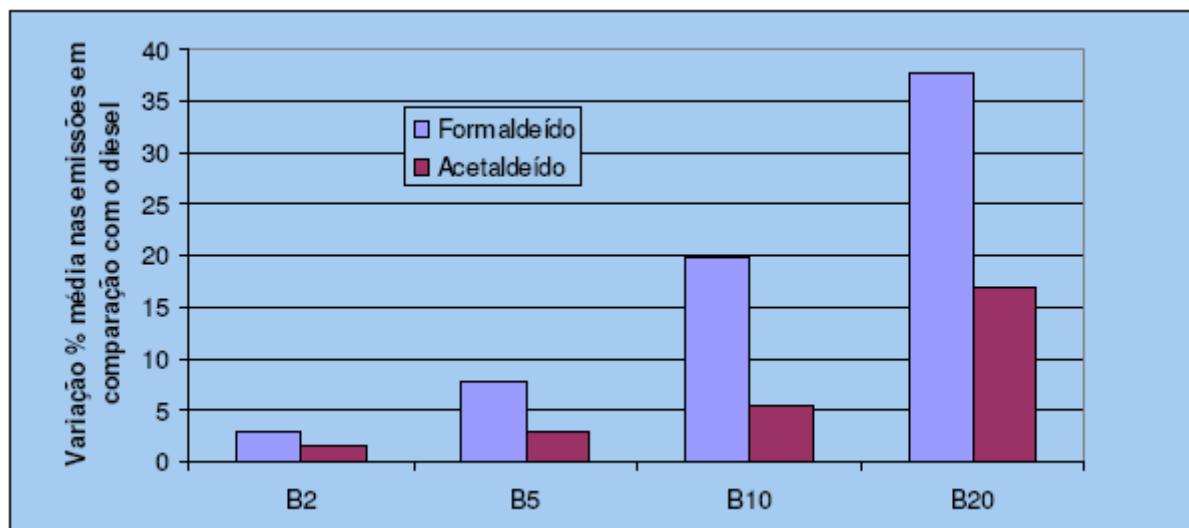


Figura 7. Variação nas emissões de formaldeído e acetaldeído nas misturas de biodiesel, comparadas com as emissões de diesel.

O aumento nas emissões de B2, cenário que está se consolidando no Brasil e que se tornará obrigatório a partir de janeiro de 2008, indica uma elevação nos teores de formaldeído de 2,9% e de acetaldeído de 1,5%. Para o cenário B5, que se tornará obrigatório a partir de 2013, a elevação nos teores de formaldeído e acetaldeído será 7,7 e 2,8%, respectivamente. Estes resultados indicam uma variação que pode ser considerada dentro da variação média na concentração destes compostos na atmosfera do Rio de Janeiro, que vem sendo rotineiramente monitorada por nosso grupo de pesquisa desde o ano de 1998.

Para um futuro cenário almejando-se cenários com a adição de 10% e 20% de biodiesel, como já existe em alguns países europeus, o incremento no formaldeído seria de 19,9 e 37,7% e para o acetaldeído de 5,5 e 16,9%, respectivamente. Estes valores, principalmente para formaldeído, iriam certamente impactar a qualidade do ar de uma cidade. Um estudo de simulação recente [Corrêa, 2003], visando avaliar o potencial de

formação de ozônio, indicou que o formaldeído é um dos 5 principais precursores do ozônio, onde dobrando-se a concentração de formaldeído, mantendo-se inalterado os demais parâmetros, chega-se a um incremento de 18% no ozônio.

A origem deste incremento no formaldeído e acetaldeído é atribuída por alguns autores à presença de oxigênio na molécula de biodiesel, que durante o processo de queima consegue promover a formação destas moléculas oxigenadas. Outras carbonilas de maior peso molecular também estão presentes nas emissões, mas estes dados ainda não são conclusivos e serão publicados em breve.

4- CONCLUSÕES

Este estudo preliminar vem indicar um resultado contrário ao já obtido em trabalhos anteriores, onde se observou uma redução nas emissões de compostos mono e policíclicos aromáticos.

Apesar da capacidade de promover a formação de ozônio do formaldeído e de suas propriedades potencialmente carcinogênicas, o biodiesel não deve ser encarado como um combustível inviável. Outros resultados ainda merecem ser investigados, como o uso de diferentes tipos de biodiesel e outros motores e modos de operação. Apesar do incremento nas emissões destes dois compostos é importante ressaltar que todos os demais compostos avaliados por outros trabalhos indicam uma redução média nas emissões de hidrocarbonetos, material particulado e compostos de enxofre, que serão alvo de um

trabalho futuro. Além destas reduções é preciso ainda levar em consideração o alcance social e ambiental do biodiesel. O plantio de espécies nativas e resistentes em certas regiões do Brasil irá contribuir para a melhoria na qualidade de vida de pequenas famílias, uma menor dependência nas importações de petróleo e, como um dos mais relevantes fatores, o fato do biodiesel ser uma energia renovável, com um positivo balanço de massa em termos de gases efeito estufa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP, 2006. http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Vendas_de_Combustiveis_m3.xls
2. ALTIN, R., Cetinkaya, S., Yucesu, H. S., **The potential of using vegetable oils fuels as fuel for diesel engines**, Energy Conversion and Management 42 (2001) 529-538.
3. AL-WIDYAN, M., Tashtoush, G., Abu-Qudais, M., **Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines**, Fuel Processing Technology 76 (2002) 91-103.
4. BAEZ, A. P., Belmont, R., Padilla, H., **Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City**, Environmental Pollution 89:2 (1995) 163-167.
5. BJORSETH, A. **Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons**, vol. 1. Marcel Dekker, New York, 1983.
6. BONDIOLI, P., Gasparoli, A., Bella, L. D., Tagliabue, S., Toso, G., **Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year**, European Journal of Lipid Society Technology 105:12 (2003) 735-741.
7. BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**. Diário Oficial da União, Brasília, 13 jan. 2005. Seção 1.
8. BRIMBLECOMBLE, P. **History of urban air pollution**. In: FENGER, J., Hertel, O., Palmgren, F. (Eds.), **Urban Air Pollution, European Aspects**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. p. 7-20.
9. CARRARETO, C., Macor, A., Mirandola, A., Stoppato, A., Tonon, S., **Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations**, Energy 29 (2004) 2195-2211.
10. CETESB, **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2005**, São Paulo, Brasil, 2006.
11. CORRÊA, S. M., Arbilla, G., **A Two-year of Aromatic Hydrocarbons Monitoring at the Downtown Area of the City of Rio de Janeiro**, Journal of the Brazilian Chemical Society. Em revisão, 2006.
12. _____, Arbilla, G., **Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles**, Atmospheric Environment 39 (2005a) 4513-4518.
13. _____, **Efeito do biodiesel na qualidade do ar das grandes cidades**, 2º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel 2005, Varginha, MG.
14. _____, Arbilla, G., Castro, B. C. S., **Avaliação da técnica de determinação de aldeídos usando cartuchos de C18 impregnados com DNPH**, 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2004b, Salvador, BA.
15. _____, Arbilla, G., **Formaldehyde emitted by automobiles converted to natural gas**, 8th Scientific Conference of the IGAC Project 2004, Christchurch. New Zealand.
16. _____, **Qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento**. Rio de Janeiro, 2003. Tese de Doutorado em Físico Química – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
17. _____, Martins, E. M., Arbilla, G., **Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil**, Atmospheric Environment 37 (2003a) 23-29.
18. _____, Arbilla, G., **Compostos orgânicos oxigenados na cidade do Rio de Janeiro**, 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2003, Poços de Caldas, MG.
19. _____, Arbilla, G., Gatti, L. V., **Especiação de COVs para a cidade do Rio de Janeiro**, 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2003b, Poços de Caldas, MG.
20. _____, Arbilla, G., **Formaldeído emitido por automóveis movidos a GNV**, XLII Congresso Brasileiro de Química 2002, Rio de Janeiro, RJ.

21. _____, Martins, E., Arbilla, G., Rodrigues, F., **Novo perfil das concentrações de formaldeído na cidade do Rio de Janeiro**, XLII Congresso Brasileiro de Química 2002, Rio de Janeiro, RJ.
22. _____, Machado, M., Arbilla, G., Martins, E., **Impacto do uso de combustíveis oxigenados na qualidade do ar da cidade do Rio de Janeiro**, Rio Oil & Gas Expo and Conference 2000b, Rio de Janeiro, RJ.
23. DENATRAN, <http://www.denatran.gov.br/estatisticas.htm>, acessada em 22/02/2006.
24. DORADO, M. P., Ballesteros, E., Arnal, J. M., Gómez, J., López, F. J., **Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil**, Fuel 82 (2003) 1311-1315.
25. FAIZ, A., Gautam, S., Burki, E., **Air pollution from motor vehicles: issues and option for Latin American countries**, The Science of the Total Environment 169 (1995) 303-310.
26. FEEMA, **Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2004.
27. IBAMA, <http://www.ibama.gov.br/proconve/home.htm>, acessada em 20/01/2003.
28. KALAM, M. A., Masjuki, H. H., **Biodiesel from palmoil – an analysis of its properties and potential**, Biomass and Bioenergy 23 (2002) 471-479.
29. KALLIGEROS, S., Zannikos, F., Stourmas, S., Lois, E., Anastopoulos, G., Teas, CH. Sakellaropoulos, G., **An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine**, Biomass and Bioenergy 24 (2003) 141-149.
30. MEHER, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N., **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review**, Renewable & Sustained Energy Reviews, em fase de publicação.
31. MELCHIORS, D. L., Dalávia, D., Vilanova, L. C., **Estimativa de emissões por fontes móveis para a região metropolitana de Porto Alegre**, PETROBRAS, REFAP, Canoas, RS, Novembro de 1997.
32. MITTELBAACH, M., **Diesel fuel derived from vegetable oils. VI: Specifications and quality control of biodiesel**, Bioresource Technology 27:5 (1996) 435-437.
33. MONYEM, A., Gerpen, J. H. V., **The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions**, Biomass and Bioenergy 20 (2001), 317-325.
34. RAHEMAN, H., Phadataré, A. G., **Diesel engine emissions and performance from blends of karanja methyl ester and diesel**, Biomass and Bioenergy 27 (2004) 393-397.
35. SHAY, E. G., **Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities**, Biomass Energy 4:4 (1993) 227-242.
36. TANCELL, P. J., Rhead, M. M., Pemberton, R. D., Braven, J., **Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion**, Environmental Science and Technology 29 (1995) 2871-2876.
37. TURRIO-BALDASSARRI, L., Battistelli, C. L., Conti, L., Crebelli, R., De Berardis, B., Iamiceli, A. N., Gambino, M., Iannaccone, S., **Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and biodiesel blend**, Science of the Total Environment 327 (2004) 147-162.
38. UCHIYAMA, S., Hasegawa, S., **A reactive and sensitive diffusion sampler for the determination of aldehydes and ketones in ambient air**, Atmospheric Environment 33 (1999) 1999-2005.
39. WILLIAMS, P.T., Abbass, M. K., Andrews, G. E., **Diesel particulate emissions: the role of unburned fuel**, Combustion Flame 75 (1998) 1-24.

A + B \rightleftharpoons C + D



Curso de Balanceamento de Equações Químicas

Contato com www.empresa.tchequimica.com

AValiação DA TOXICIDADE COM FINALIDADE DE CONTROLE DE POLUIÇÃO EM BANHOS ANATÔMICOS

Geovani Zanella, Aurélio Garcia e Noemia Faria
Instituto de Pesquisas Ambientais da Universidade Regional de Blumenau, Antonio da Veiga
Nº 140- Victor Konder - Bloco T- Sala 219, Blumenau, Santa Catarina, Brasil,
CEP 89012-900, e-mail: zanella@furb.br

Abstract:

Only the results of the physics-chemical analysis isolated do not show the environmental impact caused by the pollutants demonstrated through the effects on the ecosystem. Through the tests of toxicity the potential toxic of the chemical substances are put against the system of self protection of test-organisms, that react to the global effect of the substances present in the environment, indicating the effects of these, releasing information about the quality of the environment and about the existing impact. The control of the bathes in anatomic tanks as a whole can be made through the tests of toxicity, in which the aquatic organisms are exposed to various concentrations of this effluent. The application of the tests of toxicity in the environmental analysis is enough comprising and its importance increases with the accomplishment of the monitorings. About 4,5 m³ per year of effluents containing formaldehyde need the evaluation before the final discard. The exposure to the formaldehyde of the students and workers is conditioned to the level of concentration which is nowadays 10%. It has caused health problems and is under suspect of being carcinogenic. The formaldehyde also has effects in the environment, its flowing through the sewer system can cause fire, besides it is corrosive. The knowledge of the toxicity of the effluent was obtained, through the methods standarized as the test with *Daphnia similis* (aquatic organism) and *Vibrio fischeri* (bacterium) because of the quickness of the results. To avoid the toxic effect it is necessary a factor of dilution of the bathes between 1000 to 6400, for aquatic organism and bacterium respectively.

Key-words: Toxicity, Anatomnic Effluents, Test Organims

Resumo:

Somente resultados de análises físico-químicas isoladas não retratam o impacto ambiental causado pelos poluentes demonstrados através de efeitos sobre o ecossistema. Através dos testes de toxicidade, o potencial tóxico de substâncias químicas é confrontado com o sistema de auto proteção dos organismos – teste, que reagem ao efeito global das substâncias presentes no meio, indicando o efeito destes, liberando informações sobre a qualidade deste meio e sobre o impacto existente. O controle dos banhos de tanques anatômicos, como um todo, pode ser realizado através de testes de toxicidade em que os organismos aquáticos são expostos a várias concentrações desse efluente. A aplicação de testes de toxicidade na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta com as realizações de monitoramentos. Cerca de 4,5m³ por ano de efluentes contendo formaldeído necessitam da avaliação antes do descarte final. A exposição ao formaldeído por alunos e servidores é condicionada em nível de concentração que é atualmente 10%. Ele tem causado problemas de saúde e está sob suspeita de ser carcinogênico. O formaldeído também tem efeitos no meio ambiente, seu escoamento nas redes de esgoto pode acarretar incêndio, além de ser corrosivo. O conhecimento da toxicidade do efluente foi obtido, através de métodos padronizados como o teste com *Daphnia magna* (organismo aquático) e *Vibrio fischeri* (bactéria) em função da rapidez de resultados. Para que não ocorra efeito tóxico é necessário um fator de diluição dos banhos entre 1000 a 6400, para organismo aquático e bactéria respectivamente.

Palavras-Chave: Toxicidade, Efluentes anatômicos, Organismos-teste.

Introdução

Os testes de toxicidade podem efetivamente demonstrar o impacto potencial causado no ecossistema. Através destes testes, o potencial tóxico de substâncias químicas é confrontado com o sistema de auto proteção dos organismos – teste, que reagem ao efeito global das substâncias presentes no meio, indicando o efeito destes, liberando informações sobre a qualidade deste meio e sobre o impacto existente. Os impactos podem ser biomonitorados com organismos indicadores de qualidade ambiental. A aplicação de testes de toxicidade na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta de acordo com a complexidade das transformações químicas no meio ambiente.

No Brasil, diversas instituições oficiais e laboratórios realizam testes de toxicidade. Pode-se destacar: o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente – IBAMA, a Companhia Estadual de Tecnologia Ambiental – CETESB/SP, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental – FEPAM/RS, a Companhia Pernambucana de Meio Ambiente – CPRH/PE, a Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente – FEEMA/RJ, a Fundação Estadual de Meio Ambiente – FATMA/SC e o Instituto Ambiental do Paraná – IAP/PR. Estas instituições recomendam o emprego de análise de toxicidade através de testes com organismos padronizados internacionalmente como um forte instrumento para avaliação do impacto das substâncias químicas ou efluentes industriais lançados nos corpos receptores. A poluição dos mananciais, causada pelo efluente industrial, está ligada não somente à quantidade de poluentes gerados, mas também a sua biodegradabilidade. Durante o lançamento de efluentes, sendo pontual ou difuso, ocorrem reações químicas que alteram as características físicas, químicas e biológicas nesses locais. Podem ocorrer aumentos de carga orgânica, refletindo-se no acréscimo de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e carbono orgânico, conseqüentemente a diminuição de oxigênio dissolvido [Guimarães, 2001].

O conhecimento da bioavaliabilidade e biotransformação do contaminante químico, em

componentes da cadeia alimentar aquática faz-se necessário para que se conheçam os riscos para a saúde humana e animal no consumo de peixes e moluscos oriundos de águas poluídas. O uso de invertebrados aquáticos (microcrustáceos e rotíferos), vegetais (algas), bactérias e peixes como bioindicadores e de parâmetros físico – químicos como DQO, DBO, OD (Oxigênio Dissolvido), COT (Carbono Orgânico Total), pH e Condutividade, são importantes para o monitoramento da qualidade e toxicidade de efluentes gerados pelas organizações, para o estabelecimento de um critério de qualidade que determine concentrações permissíveis de poluentes na água e para determinar a eficiência dos tratamentos empregados pelas organizações. Os valores numéricos de toxicidade aguda e crônica são expressos, geralmente em CE_{50} (Concentração Efetiva a 50 %), CL_{50} (Concentração Letal a 50 %) e CENO (Concentração de Efeito Não Observado), que exprimem uma relação inversa, isto é, quanto menor esse valor, maior a toxicidade. Para o cálculo da carga tóxica, esses valores são transformados em Unidade Tóxica aguda (UTa) ou crônica (UTc). Quanto maior o valor numérico de UT (Unidade Tóxica), maior a toxicidade [Villegas –Navarro, 2001].

No laboratório de anatomia da Universidade Regional de Blumenau ocorrem práticas de dissecação relacionadas às disciplinas dos cursos de Medicina, Odontologia e manipulação de peças dissecadas nos cursos de Educação Física, Ciências Biológicas, Fisioterapia, Psicologia, Nutrição e Enfermagem. Semanalmente, aproximadamente 650 alunos realizam essas práticas.

Desde o início do funcionamento, em 1990, o laboratório de anatomia possui 04 (quatro) tanques de conservação de cadáveres, totalizando 4.500 litros de solução, sendo três tanques grandes com aproximadamente 1300 litros cada e um pequeno com aproximadamente 600 litros. O menor é utilizado somente para a conservação de peças como membros superiores e inferiores.

A composição dos banhos nos tanques está relacionada com o tipo de conservação, ou seja, hoje ela é constituída por formaldeído, sal grosso e glicerina, enquanto que até 2004, além desses constituintes, adicionava-se o fenol conforme procedimento utilizado no Departamento de Anatomia do Colégio Médico de OHIO, USA. Neste contexto, tornou-se imprescindível a avaliação e o monitoramento da toxicidade destes banhos do laboratório de anatomia.

O formol apresenta-se em solução aquosa a 37% de aldeído fórmico ou formaldeído (HCOH) sendo muito utilizado no laboratório de anatomia. Ele foi sintetizado pela primeira vez, em 1859, por Butlerov, através do acetato de metileno, resultando em uma solução de odor característico. Em 1867, Hoffmann identificou o formaldeído sintetizado por ele, com a passagem de vapor de metanol sobre um espiral de platina. Este método e a utilização de catalisadores são muito utilizados na manufatura do formaldeído. Em 1889, a indústria alemã Mercklin & Losekann, iniciou a produção do formaldeído em escala comercial. O formaldeído além de ser usado na conservação de cadáveres é utilizado na manufatura de plásticos, resinas, desinfecção e anti-séptico. Na agricultura é utilizado como fungicida, inseticida e manufatura de fertilizantes.

O formaldeído tem propriedades excelentes como fixador e conservador de peças anatômicas mas, apesar dessas qualidades ele possui alta toxicidade. Esta toxicidade afeta principalmente os anatomistas, técnicos em embalsamento e até alunos que utilizam as peças anatômicas para estudos por várias horas. Os alunos mais afetados são os do curso de medicina, pois sua carga horária é maior que a dos demais cursos devido às práticas de dissecação realizadas durante as aulas práticas.

O formol tem causado problemas de saúde, além de provocar outras conseqüências por sua toxicidade como irritações nas conjuntivas e do trato respiratório superior, dermatite, crises asmáticas e efeitos de mutagenicidade. O formaldeído foi apontado

como carcinogênico potencial [Franchesini, 1993]. Sendo assim, as autoridades de saúde ocupacional no Mundo estão estabelecendo normas mais rígidas para a exposição a este produto. Exposições repetidas ao formol podem levar ao desenvolvimento de câncer nasal e tumor. Foi constatado em 1979, pelo Instituto de toxicologia da Indústria Química Americana, que ratos de laboratório expostos ao formol, desenvolviam câncer nas fossas nasais. Segundo a OMS (Organização Mundial de Saúde) ficou comprovado que o formaldeído é altamente tóxico e carcinogênico. Ele causa câncer rinofaríngeo. A avaliação, foi do Circ (Centro Internacional de Pesquisas sobre Câncer), órgão Francês que realiza estudos sobre o câncer [Folha Online – Ciência, 2004]. Da ingestão do formaldeído resulta a corrosão dos órgãos internos, causando grandes danos ao trato gastrointestinal, perfurações e ulcerações dos órgãos.

Com a análise da concentração do formaldeído pode-se obter uma idéia real das condições dos tanques anatômicos e com isso diminuir a concentração de formaldeído no ar do Laboratório de Anatomia, reduzindo assim as cefaléias, os problemas respiratórios e pulmonares e as irritações nos olhos, nariz e garganta causadas pela exposição diária a este produto. O formaldeído também tem efeitos no meio ambiente pois seu escoamento em redes de esgoto, além de ser corrosivo, pode acarretar risco de incêndio e levar a morte da fauna e flora aquática.

II. Material e Métodos

a) Amostragem: A amostragem constitui-se em parte fundamental de qualquer monitoramento de efluentes, pois fornece base para a avaliação das propriedades e dos efeitos potenciais do efluente [Goldstein – Gherardi, 1990; Basso, 1990; Sturm, 1999]. Neste caso, faz-se necessário que ela seja representativa, englobando as variações de características, bem como de alterações das matérias – primas (constituintes) nos tanques.

As coletas de amostras foram simples somente para a análise de formaldeído,

sempre no período da manhã evitando evaporação do mesmo, nos quatro tanques de conservação de cadáveres do laboratório de anatomia. Para as demais análises físico-químicas e de toxicidade, as coletas foram compostas, para diminuir o gasto com reagentes e custos com as análises em laboratório terceirizado.

Devido ao manuseio e atividades realizadas pelos alunos, as coletas foram mensais para o parâmetro formaldeído. Para a determinação de testes de toxicidade as coletas das amostras foram semestrais e, para a determinação dos demais parâmetros físico-químicos (fenol, DQO, DBO, pH, temperatura e condutividade), as coletas foram trimestrais. As amostras simples podem determinar desde valores mínimos até máximos de toxicidade [Saar, 2004 e 2005] nos efluentes anatômicos. Tanto as coletas simples quando as compostas foram precedidas de misturas nos tanques para assegurar a homogeneidade dos efluentes.

O acondicionamento dos efluentes foi em frascos de polietileno para evitar interferência. O volume necessário para realizar o teste para microcrustáceos (toxicidade) foi de um litro, devendo o frasco ser totalmente preenchido com efluente (amostra). Para os parâmetros físico-químicos os volumes coletados foram de dois litros. Os testes de toxicidades foram realizados em até 6 horas após a coleta sendo descartada a preservação dos efluentes.

Não foi utilizado nenhum produto químico na preservação do efluente (amostra), pois este interferiria na determinação do teste de toxicidade [Saar, 2004]. Para os parâmetros físico-químicos (fenol, DQO, DBO, condutividade e pH) os efluentes foram enviados ao laboratório no período máximo de uma hora descartando sua preservação. As vazões foram determinadas em Outubro de 2003, Fevereiro e Agosto de 2004 nos efluentes e no corpo receptor (rio Itajaí-Açu) sendo comparadas com dados da [Secretaria do Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 1997].

As determinações dos testes de toxicidade constituem-se de bioensaios com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. Para tanto, foi exigido um cuidado especial com os microcrustáceos. O laboratório manteve a primeira linhagem em aquários de vidro, cultivando-as em água de cultivo apropriadas e alimentadas diariamente com cultura de algas verdes *Scenedesmus subspicatus* (Norma Din 1987). As próximas linhagens para a determinação do teste de toxicidade foram mantidas a temperatura de 20°C e luminosidade controlada. Os testes de toxicidade aguda (CE₅₀) com os efluentes foram realizados em duplicatas e com controle da água de diluição. A cada 24 horas e 48 horas de exposição dos microcrustáceos previamente contados e selecionados, foram observados e anotados os números de organismos que não apresentaram mobilidade durante 15 segundos. Para os testes com Lumistox (*Vibrio fischeri*) foram utilizadas bactérias bioluminescentes, tendo como objetivo, detectar a concentração do agente-teste que causa inibição na produção de luz emitida por esses organismos. Na realização do teste foi preparada uma suspensão - teste que recebeu diferentes diluições do agente-teste. Foram realizadas medidas da quantidade de luz emitida antes e depois da adição da diluição - teste (intervalo de 30 segundos) e calculada a quantidade de luz perdida nas diferentes concentrações do agente-teste, comparando-se com o controle (organismo-teste + solução nutriente). Foram também realizados com equipamento UV/Vis com soluções específicas e bactéria bioluminescentes [Espíndola et al, 2000; Saar, 2005]. Esses testes foram realizados em laboratório terceirizado.

b) Coleta dos dados: As análises de formaldeído foram realizadas imediatamente após as coletas dos tanques anatômicos. Essas análises foram realizadas no laboratório de Inorgânica do Departamento de Química pelos bolsistas e, posteriormente, os resultados foram tabulados para confeccionar tabelas sobre o percentual de redução do formaldeído. Em tempo real, no ato da coleta, foram registradas as temperaturas para posterior tabulação. As vazões foram determinadas no corpo receptor logo no início da entrada dos

efluentes (banhos) anatômicos, sendo seus resultados comparados com valores da Secretaria do Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Já as vazões dos efluentes anatômicos (banhos) foram obtidas na saída dos tanques do laboratório de anatomia, obtendo-se médias e as comparando igualmente aos valores da Secretaria do Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Os demais parâmetros físico-químicos foram obtidos no laboratório de empresa terceirizada bem como os testes de toxicidade. Mediante os resultados, esses foram tabulados para demonstrar a concentração e toxicidade real em cada tanque do laboratório de anatomia.

Resultados e Discussões

Conhecida a toxicidade do efluente, torna-se possível estimar sua carga tóxica. Dessa forma, pode-se avaliar a contribuição de cada efluente para um determinado corpo receptor. Essa avaliação constitui-se de estratégias e ações a serem tomadas no controle de poluição ambiental. A carga tóxica pode ser calculada multiplicando-se a toxicidade do efluente por sua vazão. São recomendados valores de vazões médios para a avaliação. Como os valores de toxicidade aguda e crônica são expressos em CE_{50} e CL_{50} e CENO, e estes exprimem uma relação inversa, isto é, quanto menor esse valor maior é a toxicidade, para o cálculo da carga tóxica esses valores são transformados em Unidades Tóxicas aguda (UTa) ou crônica (UTc) pelas equações 1 e 2:

$$\text{Unidade Tóxica Aguda: } \frac{100}{CE_{50} \text{ ou } CL_{50}} \text{ Portanto, } \frac{100}{0,068} = 1470,59 \text{ (1)}$$

$$\text{Unidade Tóxica Crônica: } \frac{100}{CENO} = \text{Não realizado devido a imobilidade dos organismos (2)}$$

Desta forma, quanto maior o valor da UT (Unidade Tóxica) maior a toxicidade. Expressando-se a toxicidade através de uma

relação direta, a carga tóxica pode ser calculada através da equação 3:

$$\text{Carga tóxica} = \text{UT} \times \text{vazão do efluente} = 1470,59 \times 0,068 \text{ m}^3/\text{s} = 100 \text{ (3)}$$

Portanto, a carga tóxica é 100

O valor do CENO pode ser obtido experimentalmente através de testes de toxicidade crônica com 7 dias de exposição dos organismos. Assim, tanto para se verificar

os impactos que um efluente poderá causar num corpo receptor como para que sejam evitados efeitos tóxicos crônicos à flora e à fauna, deverá ser utilizada a equação 4:

$$CER \leq \frac{10}{CE_{50}} \text{ ou } \frac{10}{CL_{50}} \text{ ou } CER \leq CENO \text{ (4)}$$

Onde, CER é a Concentração do Efluente do Rio
CENO é a Concentração de Efeito Não Observado

A vazão mínima do rio Itajaí Açú a ser adotada é padronizada (vazão mínima anual do rio) pela Secretaria do Estado e o órgão ambiental, com a média de 7 dias consecutivos, com probabilidade de retorno de

10 anos. Nos casos onde estes dados históricos são desconhecidos, adota-se o método de determinação da $Q(\text{vazão})_{7,10}$, através da pluviosidade na Bacia Hidrográfica [Comitê do Itajaí, 2005]. Para cursos de água

cuja vazão é influenciada pelas descargas de represas, deve-se adotar a vazão mínima de manejo. A vazão do rio Itajaí-Açu mínima é de 50 m³/s [Secretaria do Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 1997] e do Ribeirão da Velha é de 53 m³/s

[Pinheiro, 2000]. Esses resultados foram pesquisados porque, anterior ao despejo do efluente no rio Itajaí-Açu, ocorre o despejo no Ribeirão da Velha, diluindo consideravelmente o efluente estudado. Portanto, para obter a concentração do efluente do rio faz-se necessário aplicar a equação 5:

$$CER = \frac{Q(\text{efluente}) \times 100}{Q(\text{efluente}) + Q(\text{rio})} \quad (5)$$

Portanto,

$$CER = \frac{0,068 \text{ m}^3/\text{s} \times 100}{0,068 \text{ m}^3/\text{s} + 50 \text{ m}^3/\text{s}} = 0,1358 \text{ m}^3/\text{s}$$

Ribeirão da Velha = 0,1281 m³/s

Rio Itajaí-Açu = 0,1358 m³/s

A incerteza de efeitos tóxicos não foi eliminada, pois testou-se o efluente com um organismo aquático e uma bactéria. Para eliminar essa incerteza seria necessária a inclusão de novos bioindicadores como algas e peixes. Em se tratando de bioindicadores como

peixes, seria necessária a aprovação antecipada da pesquisa pelo Comitê de Ética de animais da Universidade. Já a dispersão dos efluentes no corpo receptor foi verificada através da equação 6, para garantir que não haja efeito tóxico crônico à biota aquática.

$$CER \leq \frac{100 \text{ ou } 100 \text{ ou } 10}{CE_{50} \text{ CL}_{50} \text{ CENO}} \quad (6)$$

No entanto, considerando as fontes de incerteza acima e que estas devem ser consideradas, pois é praticamente impossível avaliar a toxicidade de um efluente com a maioria dos grupos taxonômicos

(bioindicadores) existentes. É recomendado que a estimativa de impacto seja efetuada utilizando a equação 7:

$$CER \leq \frac{300}{CE_{50} \text{ ou } CL_{50}} = \frac{300}{0,068} = 4.411,76 \text{ Diluição} \quad (7)$$

CER (Rio Itajaí-Açu) = 0,1358 m³/s

CER (Ribeirão da Velha) = 0,1281 m³/s

sendo assim: Para serem evitados os efeitos tóxicos agudos seriam necessárias diluições do efluente (amostra)

correspondendo às vazões dos rios utilizando as equações 8:

Rio Itajaí-Açu: 0,1358 < 4.411,76 e Ribeirão da Velha: 0,1281 < 4.411,76

$$CER \leq \frac{1000}{CE_{50} \text{ ou } CL_{50}} \text{ ou } CER \leq \frac{100}{\text{CENO}} \quad (8)$$

Os níveis de incertezas podem ser reduzidos desde que seja efetuada uma avaliação da toxicidade do efluente e desde que a variabilidade em níveis de toxicidade seja determinada juntamente com o estudo de dispersão do efluente no corpo receptor. No presente estudo foram avaliadas duas espécies como *Daphnia magna* (Straus 1820) e *Vibrio fischeri* (Lumistox) estando de acordo

com a legislação de Santa Catarina.

Nas Tabelas I e II, estão os resultados das coletas e análises mensais de formaldeído dos quatro tanques do laboratório de anatomia, realizadas nos meses de Agosto a Dezembro de 2003 e Fevereiro a Outubro de 2004.

Tabela I. Concentração Mensal de Formaldeído em 2003/II

Meses	Padrão	Tanque 1	Tanque 2	Tanque 3	Tanque 4
Agosto	10,20	7,07	8,75	8,43	8,30
	10,17	7,11	8,70	8,35	8,41
Média	10,18	7,09	8,72	8,39	8,35
SD	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05
Teste F		1,00	1,00	0,25	0,16
Setembro	10,20	9,90	8,10	7,99	8,10
	10,17	10,10	7,90	8,01	7,90
Média	10,18	10,00	8,00	8,00	8,00
SD	0,02	0,10	0,10	0,01	0,14
Teste F		0,04	0,04	4,00	0,02
Outubro	10,20	10,40	10,00	9,79	9,84
	10,17	10,80	10,24	9,99	9,80
Média	10,18	10,60	10,12	9,89	9,82
SD	0,02	0,20	0,12	0,10	0,02
Teste F		0,01	0,028	0,04	1,00
Novembro	10,20	10,80	10,15	9,70	9,10
	10,17	10,90	10,17	9,87	8,90
Média	10,18	10,85	10,16	9,78	9,00
SD	0,02	0,05	0,01	0,09	0,10
Teste F		0,16	4,00	0,05	0,04
Dezembro	10,20	10,25	8,90	9,58	8,80
	10,17	10,24	8,94	9,62	8,74
Média	10,18	10,24	8,92	9,60	8,77
SD	0,02	0,005	0,02	0,02	0,03
Teste F		16,00	1,00	1,00	0,45

OBS: Os resultados do formaldeído estão expressos em percentagem.

A concentração do tanque 1 aumentou em setembro/2003 porque foi refeito o banho com concentração a 10 % de formaldeído. Da mesma forma, no mês de outubro foram refeitos os banhos para os demais tanques 2, 3 e 4. Desde 2003, todas as diluições mudaram de qualitativas para quantitativas, ou seja, o famoso de qualquer jeito passou por pesagens e diluições precisas das matérias-primas. Ficam evidentes, através da Tabela I, as

pequenas variações nas concentrações dos tanques desde agosto de 2003 com o monitoramento realizado em 2004. Houve pouca variação na concentração de formaldeído nos tanques conforme a Tabela II, constatando os resultados baixos dos desvios padrões para a nova composição dos banhos em dezembro de 2004. Anteriormente a 2003, a solução era constituída por formaldeído a 10%, sal grosso, glicerina e água. Já em 2004,

foi acrescentado ao banho o ácido acético a 3%, com a intenção de melhorar a dissolução do sal. Verificou-se que, anteriormente a adição de ácido acético a 3%, a solução continha pequenas quantidades do sal não dissolvido, que ficava depositado no fundo dos tanques mas que, atualmente, ele está dissolvido na solução. Quando o sal é

dissolvido em solvente de constante dielétrica elevada, como a água, as forças cristalinas são enfraquecidas e as substâncias dissociam-se em partículas carregadas, resultando em bom condutor de eletricidade. Pode ser verificado nos resultados da concentração de formaldeído, os quais indicam que a solução está mais homogênea na Tabela II.

Tabela II. Concentração

Meses	Padrão	Tanque 1	Tanque 2	Tanque 3	Tanque 4
Fevereiro	10,19	9,84	9,7	9,4	9,76
	10,17	9,82	9,85	9,38	9,78
Média	10,18	9,83	9,77	9,39	9,77
SD	0,014	0,01	0,075	0,01	0,01
Teste F		1,96	0,03	1,96	1,96
Março	10,19	9,80	9,77	9,37	9,74
	10,17	9,84	9,73	9,37	9,77
Média	10,18	9,82	9,75	9,37	9,75
SD	0,014	0,02	0,02	0,00	0,02
Teste F		0,49	0,49	0,00	0,49
Abril	10,19	9,75	9,77	9,39	9,73
	10,17	9,90	9,73	9,35	9,78
Média	10,18	9,82	9,75	9,37	9,75
SD	0,014	0,08	0,02	0,02	0,025
Teste F		0,03	0,49	0,49	0,31
Maio	10,19	9,76	9,85	9,49	9,50
	10,17	9,69	9,8	9,53	9,42
Média	10,18	9,72	9,82	9,51	9,46
SD	0,014	0,04	0,025	0,02	0,04
Teste F		0,12	0,31	0,49	0,12
Junho	10,19	9,7	9,85	9,41	9,70
	10,17	9,66	9,85	9,47	9,62
Média	10,18	9,68	9,85	9,44	9,66
SD	0,014	0,02	0,00	0,03	0,04
Teste F		0,49	0,00	0,22	0,12
Julho	10,19	9,6	9,40	9,19	9,40
	10,17	9,52	9,54	9,23	9,44
Média	10,18	9,56	9,47	9,21	9,42
SD	0,014	0,04	0,07	0,02	0,02
Teste F		0,12	0,04	0,49	0,49
Agosto	10,19	10,09	9,79	9,46	9,68
	10,17	9,9	9,75	9,5	9,76
Média	10,18	9,95	9,77	9,48	9,72
SD	0,014	0,05	0,02	0,02	0,04
Teste F		0,08	0,49	0,49	0,12

Setembro	10,19	10,09	9,70	9,39	9,60
	10,17	9,85	9,64	9,35	9,68
Média	10,18	9,92	9,67	9,37	9,64
SD	0,014	0,07	0,03	0,02	0,04
Teste F		0,04	0,22	0,49	0,12

Outubro	10,19	10,09	9,85	9,5	9,90
	10,17	9,85	9,8	9,52	9,84
Média	10,18	9,92	9,82	9,51	9,87
SD	0,014	0,07	0,025	0,01	0,03
Teste F		0,04	0,31	1,96	0,22

OBS: Os resultados de formaldeído estão em porcentagem.

O teste F (é um teste de significância, com o nível de confiabilidade de 95% em n = 2), segundo [Cristian, 1994]

As temperaturas permaneceram entre 19 e 21°C entre os meses de Agosto de 2003 e Outubro de 2004. Como a temperatura permaneceu constante no interior dos tanques, a evaporação do formaldeído foi pequena pois, para que ocorra a evaporação, basta elevar a temperatura. Para ser descartar o efluente num corpo receptor a temperatura máxima é 40°C, conforme a Resolução CONAMA nº 357 de

2005. Verificando os resultados na Figura 1, as temperaturas estão abaixo do valor máximo permitido pela legislação, sendo assim, os banhos podem ser descartados a essa temperatura.

Na Figura 1, são apresentados os resultados médios dos parâmetros físicos: pH, Condutividade e Temperatura nos três semestres.

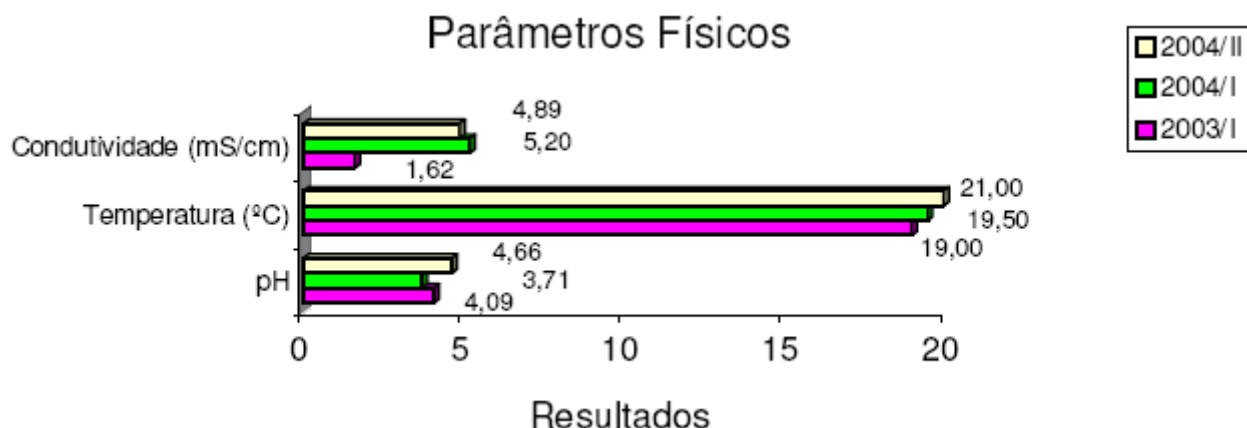


Fig.1. Resultados Físicos dos Tanques Anatômicos

Em relação à condutividade, em 2003 obteve-se 1,62 mS/cm; 5,2 e 4,89 mS/cm em I e II /2004 respectivamente, tendo uma relação direta com a dissolução do sal nos tanques. No caso do pH, ele se manteve em 4,09 no II/2003; 3,71 no I/2004 e 4,66 em II/2004 apresentando-se ácido e tendo tendência a ser corrosivo. Segundo a Resolução do CONAMA nº 357 de 2005, o valor do pH deverá situar-se entre 5 e 9 para que o efluente possa ser

descartado em corpos receptores . Nesse caso ele está abaixo do limite permitido que é 5, não sendo permitido seu descarte sem correção.

Já na Figura 2 são apresentados os resultados médios dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e fenol realizados no laboratório terceirizado.

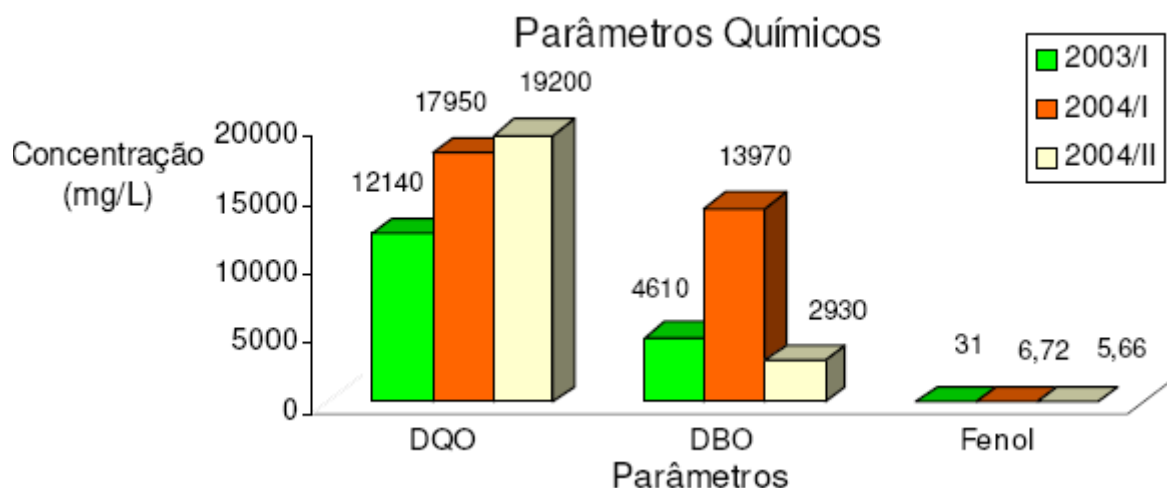


Fig. 2. Resultados Químicos dos Tanques Anatômicos

Na Figura 2 são observadas as médias dos parâmetros químicos: DQO, DBO e fenol que estão acima dos valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 2005, a qual destaca os valores máximos para cada parâmetro de lançamento de efluentes em corpos receptores. Para os parâmetros DQO e Condutividade essa Resolução não define os valores máximos.

Para a DBO segundo o Decreto 14.350 do Estado de Santa Catarina, o máximo permitido é de 60mg/l ou 80% de redução do efluente tratado em relação ao efluente bruto. Nesse caso, estas análises foram realizadas no efluente bruto e numa amostra composta para a análise de DBO. O efluente apresentou-se acima dos valores máximos permitidos pela legislação de Santa Catarina, pois em 2003/I a degradação (relação entre DQO e DBO no efluente bruto) foi de 37,97%, em 2004/I foi de 77,83% e, em 2004/II, foi de 15,26%, sendo necessário um tratamento prévio anterior ao descarte do efluente anatômico no corpo receptor para alcançar 80% de redução no efluente tratado em relação ao bruto.

Na comparação dos resultados de DQO entre 2003 e 2004 ocorreu um aumento esperado. Esse aumento foi devido a presença de ácido acético que é orgânico e interferente na análise de DQO.

Em 2003 obteve-se uma concentração de 31 mg/l de fenol nas análises dos tanques. Já em 2004, notou-se uma considerável redução do fenol encontrado na solução dos tanques entre 5 e 7 mg/l, apesar de não ser mais adicionado à solução. O valor reduzido de fenol ainda é observado devido aos corpos antigos serem conservados anteriormente com fenol. Mesmo assim, a concentração de fenol está alta segundo a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 onde o valor máximo permitido é 0,5 mg/L. A tendência é de redução de fenol até resultados próximos a zero nos tanques mas, para que isso ocorra, será necessário eliminar todos os cadáveres antigos existentes nos tanques.

Ensaios Ecotoxicológicos

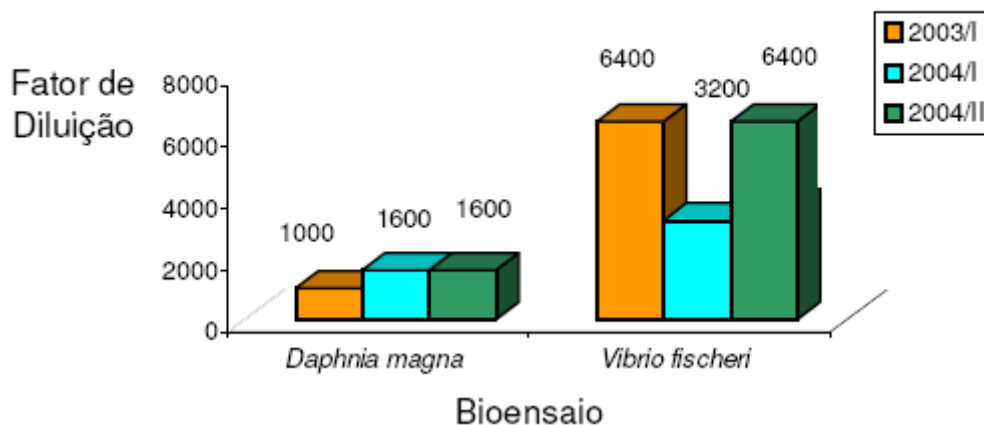


Fig. 3. Toxicidade Realizada em Efluentes Anatômicos

Na Figura 3, estão os resultados de amostras dos ensaios ecotoxicológicos com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. O fator de diluição, para que o efluente não cause efeito significativo no organismo indicador para o bioensaio de toxicidade aguda com *Daphnia magna*, foi de 1000. Entretanto, para o bioensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*, o fator de diluição, o qual não tem efeito significativo na emissão de luz da bactéria indicadora, foi de 6400, com a concentração efetiva inibidora de 50% da emissão de luz em 0,068%. Os bioensaios foram realizados entre setembro de 2003 e outubro de 2004 em concentração a 10% de formaldeído nos tanques. Não houve considerável modificação nos bioensaios realizados em I/2004 e II/2004 tanto para *Daphnia magna* quanto para *Vibrio fischeri*. Sendo para *Daphnia magna* 1600 em I/2004 e 1600 em II/2004, e para *Vibrio fischeri* houve uma redução de 3200 em I/2004 e em II/2004 o fator de diluição subiu para 6400 como em 2003. O desvio padrão para o bioensaio com *Vibrio* realizado em 24 horas, em 2003, de 0,048 num intervalo de confiança de 95% entre 0,017 a 0,119. Quando $R= 0,996$. Já em 2004, os desvios padrões para o mesmo bioensaio foram 0,055 para o intervalo entre -0,006 a 0,152, quando $R= 0,999$ e 0,106 para o intervalo entre -0,084 a 0,218, quando $R= 0,995$. Para o bioensaio com *Daphnia* em 48 horas, em 2003, foram relacionados 20 indivíduos imóveis em quatro repetições. O mesmo ocorrendo em 2004, no primeiro semestre e no segundo semestre, foram 10 indivíduos imóveis em quatro repetições.

Infelizmente, para esse tipo de efluente “anatômico” não existe um limite de toxicidade aguda. A Portaria FATMA nº 17, de 18 de abril de 2002 [Brasil, 2002] estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens no estado de Santa Catarina como têxteis, frigoríficos, químicos, hospitais e galvanoplastia entre outros.

Nos tanques anatômicos as quantidades de cadáveres estão distribuídas: tanque 01: 28 cadáveres; tanque 02: 15 cadáveres; tanque 03: 16 cadáveres (mais recentes) e tanque 04: 18 membros superiores e 18 membros inferiores.

Para conhecer os riscos de manipulação por alunos, professores e técnicos do laboratório de anatomia, foram realizados questionários contendo perguntas abertas e fechadas, específicos para cada categoria, sobre questões relacionadas com a Gestão de Resíduos Perigosos, manuseio, equipamentos de proteção individuais, higienização do laboratório e destinação dos resíduos, entre os meses de Agosto e Novembro de 2003 e Março e Setembro de 2004. No II semestre de 2004, no questionário aplicado aos alunos, foram realizadas modificações referentes às questões abordadas nos questionários anteriores.

As formulações das perguntas para os questionários foram realizadas através dos tipos fechada e aberta. Fechadas: são

perguntas que apresentam respostas limitadas para o pesquisado optar, na qual o respondente irá assinalar ou marcar as respostas correspondentes a sua opinião, questão ou situação. Abertas: são perguntas em que deixamos o pesquisado à vontade para responder, seja através de palavras, números, dentro de um espaço delimitado do questionário [Labes, 1998].

O universo pesquisado foi de 135 alunos no II semestre de 2003, 450 e 540 nos I e II semestres de 2004 dos cursos de Medicina, Nutrição, Odontologia, Enfermagem, Psicologia, Educação Física, Farmácia,

Fisioterapia e Ciências Biológicas, observando-se que a grande maioria dos pesquisados está nos primeiros semestres dos cursos correspondentes e cursando disciplinas as quais utilizam a prática no laboratório de anatomia.

As estruturas dos questionários caracterizaram os entrevistados, seus interesses pelo curso, pelos problemas decorrentes da gestão de resíduos, pelos problemas ambientais e suas responsabilidades. Os pesquisados foram caracterizados através do curso, semestre, idade e sexo.

Tabela III. Relação de Cursos e Semestres 2003/2004

CURSOS	SEMESTRES			Nº DE ALUNOS RESPONDENTES			PERCENTAGEM (%)		
	II/2003	I/2004	II/2004	II/2003	I/2004	II/2004	II/2003	I/2004	II/2004
C. BIOLÓGICAS	2°	2° e 3°	2° e 3°	14	53	30	77,77	80,30	55,55
ED. FÍSICA	2°	1° e 2°	1° e 2°	28	79	151	54,90	75,24	83,42
ENFERMAGEM	*	1°, 2° e 3°	1°, 2° e 3°	*	102	104	*	90,26	82,54
FISIOTERAPIA	1°	1°	1° e 2°	19	35	55	60,00	76,08	84,61
FARMÁCIA	*	1°	1°	*	30	27	*	69,76	87,1
MEDICINA	1° e 2°	1° e 2°	1° e 2°	43	50	62	69,66	84,74	89,85
ODONTOLOGIA	1°	1° e 2°	1° e 2°	12	43	42	87,50	81,13	93,33
PSICOLOGIA	*	2°	2°	*	29	37	*	80,55	86,05
NUTRIÇÃO	*	1°	1°	*	29	32	*	74,35	91,43
			Total:	135	450	540			

OBS.: (*) Não foram aplicados questionários em 2003.

Observa-se na Tabela III, as percentagens dos cursos relacionados foram entre 54,90 e 93,33 % de respondentes aos questionários dos alunos. Os cursos que mais apresentaram alunos respondentes foram: Odontologia, Medicina, Fisioterapia, Educação Física e Ciências Biológicas para os três semestres. Já os cursos de Enfermagem, Nutrição, Psicologia e Farmácia somente em 2004. Essa tabela caracteriza algumas perguntas e ou questões (Q) do questionário aplicado aos alunos. Como exemplo as questões: (1) sobre o curso que freqüentam e a (2) sobre o semestre do curso.

Tabulando a questão (3), pode-se obter a maior percentagem de 74,44% e consiste de alunos que têm a faixa etária entre 17 e 22 anos para os cursos mencionados anteriormente.

Existe a predominância do sexo feminino com 65 % em relação ao masculino com 35 % que realizam os cursos do Centro de Ciências da Saúde na resposta da questão (4).

Cerca de 89,73 % dos alunos desconhecem o destino final dos resíduos de

saúde, ou seja, perfurocortantes, restos de peças anatômicas, e materiais sólidos contaminados com sangue, segundo a questão (12). Os cadáveres antigos, após seu limite de uso nas práticas, são dispostos em valas pré-determinadas no cemitério municipal.

A composição dos tanques anatômicos é conhecida por 76,84% dos alunos que utilizam o laboratório, segundo a questão (13).

Durante as aulas práticas é repassada aos alunos pelos professores, a responsabilidade do uso de jaleco e luvas durante a manipulação de cadáveres. Muitas vezes o uso de gorros, máscaras e óculos se fazem necessários. Consta-se que 95,20% dos alunos respondentes, conforme a Figura 4, usam esses EPIs (Equipamento de Proteção Individual) durante as aulas, questão (5). A confirmação pode ser verificada na questão (6) com 81,86 % dos respondentes.

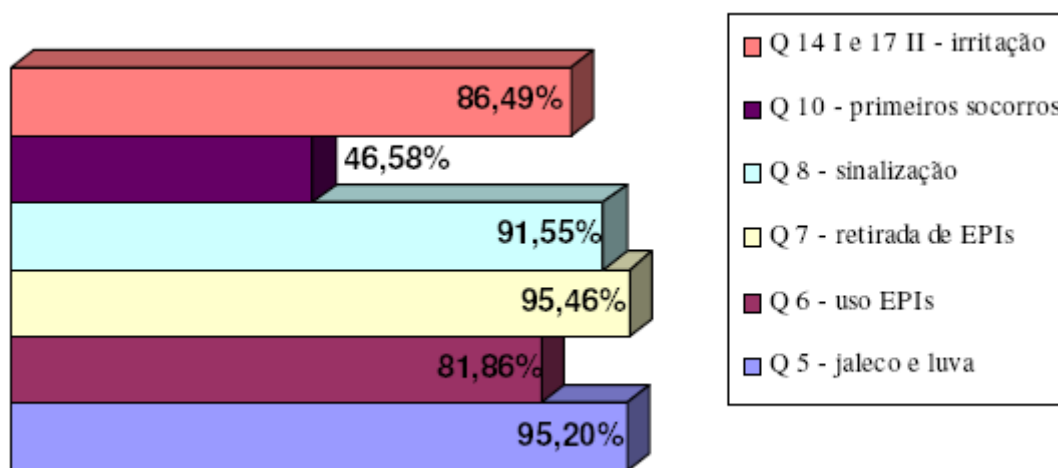


Fig. 4. Segurança em Relação aos EPIs

Na questão (7), sobre a retirada dos EPIs ao sair do laboratório de anatomia, 95,46% dos alunos respondentes afirmaram que retiram luvas e jalecos.

Já na questão (8) sobre a sinalização nos diversos lixeiros específicos para o descarte de resíduos de saúde foram 91,55% de alunos respondentes que confirmaram a ótima sinalização interna nas lixeiras do laboratório.

Infelizmente, 46,58 % dos alunos desconhecem de quem é a responsabilidade pelo acionamento do SOS UNIMED em caso de acidentes e emergências e primeiros socorros.

Levando-se em consideração as questões (14) do questionário I e a (17) do

questionário II, mesmo com a modificação da retirada dos cadáveres dos tanques, ventilação e sistema de exaustão, foram 86,49 % de alunos que afirmaram possuir alguma irritação nos olhos, nariz e na garganta durante as aulas práticas.

Todos os professores (100%), afirmaram orientar seus alunos sobre o uso de EPIs durante as aulas práticas e provas. Os procedimentos internos (como uso de EPIs, funcionamento do laboratório, responsabilidades e respeito aos cadáveres) do laboratório de anatomia são repassados durante a primeira semana de aula. Cerca de 80% dos professores conhecem os riscos de manipulação do formaldeído, mas 40% desconhecem o Programa de Gestão de Resíduos Perigosos da FURB. Esse desconhecimento foi sentido nos professores novos (iniciantes nos cursos). Quanto aos efeitos tóxicos, 80% dos professores os

conhecem. O local de descarte ou disposição final dos resíduos de saúde também era desconhecido por 80% dos professores. A maioria dos professores não conhece ou não lê o protocolo do curso de Medicina e de Odontologia sobre higiene e segurança nos laboratórios e clínicas.

Todos técnicos e monitores conhecem o risco de manipulação e os efeitos tóxicos do formaldeído. Ao realizarem suas atividades sempre usam EPIs como forma de prevenção à saúde. Segundo os resultados, pode-se comparar algumas respostas dos técnicos e professores como: a informação sobre o uso de EPIs, a sinalização das lixeiras no laboratório, a conservação dos cadáveres, a composição dos tanques anatômicos. Os técnicos responderam que descartam os resíduos sólidos de saúde sempre em sacos brancos, identificados e os colocam num local intermediário para a coleta semanal. A Universidade contratou uma empresa especializada que realiza a coleta e o transporte desse resíduo e o encaminha para disposição final em valas específicas ao aterro sanitário em Brusque -SC.

Conclusões

Pode-se concluir:

Comparando as concentrações do formaldeído entre o II semestre de 2003 e os dois semestres de 2004, observamos que as soluções nos tanques permaneceram constantes. Sendo assim, pôde-se aumentar o tempo de permanência dos banhos para a conservação dos cadáveres em 12 meses para então realizar seu descarte. Anterior ao monitoramento, no I semestre de 2003, esse tempo era de 4 meses.

A concentração do formaldeído em Agosto de 2003 ficou na média de 8% para todos os quatro tanques. Já nos meses subsequentes, com a nova composição dos tanques, a média aumentou para 10%. No final de 2003, foi adicionado aos banhos o ácido acético a 3%. Manteve-se o formaldeído a 10%, sal, glicerina e água. A concentração ideal, segundo literatura, deve ser entre 5 a 10 % para a conservação dos cadáveres em

tanques anatômicos.

A toxicidade para o Bioensaio com *Daphnia magna* foi de 1000 vezes (fator de diluição) e para o Bioensaio com *Vibrio fischeri* foi de 6.400 vezes (fator de diluição), ou seja, para que não ocorram efeitos agudos e impactos serão necessárias as diluições do efluente anatômico anterior ao seu descarte. A diferença é resultante do tipo específico de cada Bioensaio, ficando evidenciada a alta toxicidade pelo alto fator de diluição, tornando-se necessário um tratamento desse efluente anterior ao seu descarte, servindo de exemplo a outras Universidades que já projetaram tratamentos de seus esgotos e efluentes anatômicos, como é o caso da USP de Ribeirão Preto-SP, com grande produção científica e atividades relacionadas à saúde. Desde 1993, o projeto de tratamento de águas residuárias foi elaborado para o campus Ribeirão Preto, mas ainda não foi construído. Por outro lado, o município já construiu duas estações de tratamento, as quais poderão receber os efluentes da USP mediante pagamento de taxa [De Oliveira, 2004].

Para conhecer os riscos de manipulação e descartes de resíduos foram realizadas palestras e aplicados questionários aos alunos, monitores, técnicos administrativos e professores. Como a amostragem foi pequena e não estava geograficamente dispersa, o meio mais rápido e econômico nesse caso foi a distribuição dos questionários pessoalmente aos respondentes.

A maioria dos professores lecionam para alunos do Centro de Ciências da Saúde como pode ser verificado nos questionários aplicados para os sete cursos do Centro de Ciências da Saúde: Ed. Física, Enfermagem, Farmácia, Fisioterapia, Medicina, Odontologia e Psicologia.

Foi constatado que 98,98% dos respondentes (alunos) receberam instruções sobre o uso de equipamentos de proteção individual como jalecos e luvas durante a manipulação nas aulas práticas.

Como os professores desconheciam a forma de descarte dos resíduos de saúde gerado no laboratório de anatomia, eles não repassavam essa informação aos alunos. São os monitores e técnicos que realizam o descarte de resíduos de saúde.

Uma cartilha elaborada em março de 2004 e distribuída a todos, sobre a disposição dos resíduos de saúde, resolveu a falta de informação sobre a gestão de resíduos de saúde, o local de descarte de resíduos, primeiros socorros em caso de acidentes e a importância da vacinação como prevenção a Hepatite B e o Tétano.

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Ambientais pelo apoio na realização do trabalho. Ao Departamento de Química cedendo o laboratório de Química Inorgânica para a realização de análises como o formaldeído e pH. A Pró-Reitoria de Administração pelo apoio financeiro no pagamento das demais análises químicas e ecotoxicológicas. Ao PIPE – Projeto de Pesquisa interno da FURB, pela bolsa de pesquisa. Especialmente, ao Laboratório de anatomia, aos técnicos e monitores que não mediram esforços na colaboração e apoio com a coleta dos efluentes e aos professores com inúmeras sugestões sobre a elaboração e aplicação dos questionários aos alunos.

Referências Bibliográficas

1. BASSOI, L. J., Nieto, R., Tremaroli, D. **Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB (1990) 7 (Série Manuais, 8).
2. BRASIL. SANTA CATARINA. **Portaria FATMA n. 17, de 18 de abril de 2002**. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Lei n. 5793 de 15 de outubro de 1980 e art. 121 do Decreto 14250, de 05 de junho de 1981, art. 18 e 20 do estatuto, 19 e 28 do Regimento interno –FATMA (Fundação de Meio Ambiente).
3. **COMITÊ DO ITAJAÍ. Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí**. Disponível em : < <http://www.comiteitajai.org.br> > Acesso em: 10 jun. 2005.
4. CRISTIAN, G. D. Analytical Chemistry Quantitative. Canadá. 5a ed. John Wily e Sons, ICS, (1994) 36-39.
5. DE OLIVEIRA, S. V. W. B., Zaiat, M. Gerenciamento de solução de formol em laboratórios de anatomia. Revista Brasileira de Ciências Ambientais. 1(2004) 18-25.
6. ESPÍNDOLA, E. L. G., Paschoal, C. M. R. B., Rocha, O., Bohrer, M. B. C., Oliveira Neto, A . L. de. **Ecotoxicologia – Perspectivas para o século XXI**. São Carlos, São Paulo : RIMA (2000) 575.
7. FOLHA ONLINE – CIÊNCIA. **Organização Mundial de Saúde inclui formaldeído em lista de substâncias cancerígenas**. Disponível em : < <http://www1.folha.uol.com.br> > Acesso em: 17 junho 2004.
8. FRANCHESINI, L. J. et al. Revista Brasileira de Ciência e Morfologia. 10 02 (1993) 137-141.
9. GOLDSTEIN - GHERARDI, E., Bertoletti, E., Zagatto, P. A., Araújo, R. P. de A., Ramos, M. de L. L de C. **Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB (1990) 17 (Série Manuais, 6).
10. GUIMARÃES, J. R., Nour, E. A. A. **Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 1 (2001) 19-28.
11. PINHEIRO, A. Instituto de Pesquisas Ambientais- IPA, Universidade Regional de Blumenau, **Relatório de Avaliação do Comportamento Futuro do Regime Hídrico do Ribeirão da Velha**, julho de 2000.
12. LABES, E. M. **Questionário: do Planejamento à Aplicação na Pesquisa**. Chapecó: Grifos, (1998) 128.
13. SAAR, J. H. **Bioensaio com bactérias luminescentes aplicado para a estação de tratamento de efluentes. Relatório de aplicação UW-004**. Disponível em : < <http://www.umwelt-sc.com.br> > Acesso em :

- 28 abr. 2004.
14. SAAR, J. H. **O uso de testes de toxicidade na avaliação de efluentes. Relatório de aplicação UW-003.** Disponível em : < <http://www.umwelt-sc.com.br>> Acesso em : 30 abr. 2005.
 15. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Santa Catarina. **Bacias Hidrográficas do estado de Santa Catarina: Diagnóstico Geral**, 1997.
 16. STURM, A., Hansen, P.D. **Altered cholinesterase and monooxygenase levels in Daphnia magna and Chironomus riparius exposed to environmental pollutants.** Environ.Res. Section B, Germany. 42 (1999) 9-15.
 17. VILLEGAS – NAVARRO, A., et al. **Determination of wastewater LC 50 of the different process stages of the textile industry.** Environ. Res., section B, México. 48 (2001) 56-61.



Titulação Potenciométrica de Óleos e Gorduras
Para a produção de BioDiesel

0xx-51-3019-0683