



FOTO Tapeçaria (4 Elementos)

ÍNDICE

I - NATURAL E ANTROPOGÉNICO	4-7
II - COM OS PÉS NA TERRA E A CABEÇA NO AR	8-10
III - POR QUE ARDEM AS FLORESTAS	11-14
IV - PLANETA AZUL	15-19
V - POLUIÇÃO TROPOSFÉRICA E BURACO ESTRATOSFÉRICO	20-34
VI - A ÁGUA E AS MUITAS ÁGUAS	35-47
VII - AQUECER ÁGUA NO MICROONDAS	48-50
VIII - A ÁGUA DO MAR TEM TUDO	51-54
IX - A ÁGUA SABE A LIXÍVIA	55-57
X - ASSOREAMENTO DA FOZ DOS RIOS	58-60
XI - ACIDEZ AMBIENTAL	61-65
XII - A IMPORTÂNCIA DA DENSIDADE – MAIS QUE MERAS CURIOSIDADES	66-68
XIII - CIÊNCIA DA MEDIÇÃO	69-77
XIV - OCEANOGRAFIA MODERNA	78-82

**O Universo é feito essencialmente de coisa nenhuma.
Intervalos, distâncias, buracos, porosidade etérea.
Espaço vazio, em suma.
O resto, é a matéria.
Daí, que este arrepio,
este chamá-lo e tê-lo, erguê-lo e defrontá-lo,
esta fresta de nada aberta no vazio,
deve ser um intervalo.**

Máquina do Mundo
António Gedeão (1906- 1997)

I - NATURAL E ANTROPOGÉNICO

A Química é deste Mundo

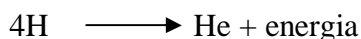
X Encontro Nacional de Educação em Ciências,
FCUL, 2003

A Terra ter-se-á formado há cerca de 4, 5 mil milhões* de anos pela agregação de poeira cósmica em rotação que, por sua vez, terá catalisado impactos de corpos maiores, possibilitando a retenção de gases que constituíram uma atmosfera primitiva.

* “Mil milhões” que aqui designaremos por “biliões”, por ser este o critério usado para exprimir composição dos sistemas ambientais em espécies químicas vestigiárias (em inglês: *trace*; o que resulta na utilização frequente, ainda que imprópria em português, do termo “traços”), ex: partes por bilião/ppb; 1 ppb = 1 g de um componente em 10^9 g do sistema a que pertence, ou seja $1\mu\text{g}/\text{kg}$, que é equivalente a $1\mu\text{g}/\text{dm}^3$ se se tratar de sistemas aquáticos (densidade ≈ 1), ou $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ se se trata de ar atmosférico (densidade $\approx 0,001$).

A cerca de 150 milhões de quilómetros do Sol em torno do qual executa o seu movimento de translação, é o terceiro planeta mais afastado do Sistema Solar, a seguir a Mercúrio e Vénus. Entre os planetas do sistema, a Terra tem condições únicas, mantém grandes quantidades de água em estado líquido e é o único corpo planetário conhecido que possui vida na forma que a entendemos, o que data de há aproximadamente 3,5 biliões de anos. A Terra nas suas várias partes, Litosfera, Hidrosfera, Atmosfera e Biosfera tem sofrido alterações, umas lentas, que permitiram adaptação e evolução dos seres vivos, outras bruscas e cataclíticas com grande destruição e surgimento de novas formas. O género *Homo* apareceu entre 4 e 1 milhão de anos atrás.

A energia que o Sol emite como resultado de permanentes reacções nucleares de fusão de 4 núcleos de átomos de hidrogénio que se fundem para formar um núcleo de um átomo de hélio e com a qual ilumina a Terra, é determinante e omnipresente nos fenómenos que aí acontecem. Cada núcleo de hidrogénio possui 1 protão e cada núcleo de hélio possui 2 protões e dois neutrões. Durante a fusão, dois dos protões iniciais transformam-se em neutrões,



A composição do meio material e as transformações que nele ocorrem são resultado de causas naturais, isto é, que existem e acontecem sem intervenção do Homem, ou antropogénicas que estão associadas a actividade humana. São exemplo das primeiras, os oceanos, a atmosfera, os vulcões ou as trovoadas e, das segundas, a criação de grandes aglomerados populacionais e actividades intensivas de utilização de recursos, desde a agricultura à síntese dos mais variados produtos artificiais. Ao longo dos tempos tem sido preocupação do Homem compreender o meio mineral e biológico que o rodeia e em que está inserido, motivado, não só pela ânsia pura do conhecimento, mas também pelo interesse, algo egocêntrico, em defender a qualidade

de vida* e a preservação da espécie humana e, em última instância, cada um de si próprio.

***Qualidade de vida** é um termo empregue para descrever a qualidade das condições de vida, não necessariamente associada a **nível de vida**, levando em consideração factores como saúde, educação, bem-estar físico, psicológico, emocional e mental, expectativa de vida, etc. A qualidade de vida envolve também elementos não relacionados, como a família, amigos, emprego ou outras circunstâncias da vida.

Todos os sistemas materiais, sejam eles de ocorrência natural ou produzidos por acção do Homem, se caracterizam pelas suas respectivas propriedades resultantes das espécies químicas* que os constituem.

***Espécie química**- forma, elementar ou composta, molecular, iónica ou radical, em que um elemento da Tabela Periódica pode existir. Por exemplo, o elemento cloro, Cl, pode existir, entre outras, na forma de, cloro (Cl₂), Cloreto (Cl⁻), hipoclorito (HClO⁻) ou ácido perclórico (H₄ClO). São tudo espécies químicas diferentes, com propriedades e manifestações diferentes. Ao conjunto de espécies químicas em que um elemento surge num determinado sistema, chama-se “Especiação química do elemento”. A ocorrência simultânea de várias espécies químicas de um mesmo elemento químico é particularmente variada em sistemas ambientais contendo grande diversidade de substâncias. O termo especiação é particularmente usado em relação a elementos metálicos contaminantes do ambiente, onde podem existir em formas simples ou complexas, de diferente toxicidade.

***Toxicidade**- Capacidade de uma espécie química afectar negativamente um determinado ser vivo, pela interferência nos seus mecanismos metabólicos, sendo definida em função de cada ser vivo e da quantidade de substância que é lhe administrada ou por ele absorvida; é frequente exprimir-se a toxicidade em termos do valor inverso da dose letal média que provoca a morte de 50% dos microrganismos em que é testada, LD50.

Os processos de transformação física e química que ocorrem no meio ambiente e que contribuem para definir as propriedades desses mesmos sistemas ambientais podem alterar significativamente os equilíbrios biogeoquímicos entre os seres vivos e o meio não vivo em que se integram, vindo a acarretar sérios danos à Humanidade. Actualmente há um sentimento generalizado de que a Química é “má para o ambiente” certamente proveniente dos impactos negativos de um desenvolvimento tecnológico mal acautelado. Importa entender a química do meio ambiente, como um meio de preservar e melhorar a qualidade de vida no nosso Planeta. Nesse sentido adquirem particular pertinência a Química Analítica e a Química Verde; a primeira como fornecedora de informação sobre os sistemas-alvo e a segunda pela adopção de produtos e processos transformadores menos poluentes*, logo mais amigos do ambiente.

***Poluição**- Alteração da composição de um sistema ambiental, quer pela adição de substâncias tóxicas quer pela alteração das concentrações de substâncias que normalmente existiriam a outro nível de concentrações.

Poluição Natural

Ex: Vulcões

Poluição Antropogénica

Toda a acção ou omissão do homem que, pela descarga de material ou energia actuando sobre as águas, o solo, o ar, causa um desequilíbrio nocivo, seja ele de curto ou de longo prazo, sobre o meio ambiente.

Servir-se da Natureza sem a afectar é utopia que se tornou mais evidente no último quarto do século XX, perante um modelo sócio-económico associado a grande ritmo de desenvolvimento industrial e a elevada concentração das pessoas e equipamentos em subúrbios urbanos.

Perceber o que é normal e avaliar a extensão de eventuais transformações com afastamentos potencialmente perniciosos a essa normalidade passa por observar características dos sistemas materiais e medir parâmetros seleccionados como indicadores da sua qualidade. Todos estamos mais ou menos familiarizados com relatos de catástrofes ambientais e de fenómenos ameaçadores do desenvolvimento sustentável e com a divulgação de valores de parâmetros de qualidade ambiental. O aquecimento global preocupa-nos no dia a dia, particularmente quando pensamos em gastos energéticos, ouvimos falar nos elevados níveis de ozono troposférico, no buraco estratosférico do ozono, no baixo cloro residual das águas tratadas, ou nos metais pesados* que contaminam os solos.

***Metais pesados-** Designação lata para metais poluentes, logo indesejáveis por potencialmente tóxicos. O termo nasceu associado a metais de elevada massa atómica, como sejam, chumbo (Hg/207,2 u.m.a.) ou mercúrio (Hg/200,59 u.m.a.); posteriormente foi alargado a metais menos pesados mas tóxico, como é o caso de zinco (Zn/65,409 u.m.a.).

Passou a haver legislação ambiental que regula níveis máximos recomendados e admitidos para esta ou aquela espécie química num determinado sistema ambiental; há o Decreto-Lei da Qualidade da Água, o Decreto-Lei da Qualidade do Ar, as correspondentes directivas comunitárias e um sem número de normas e recomendações nacionais e internacionais que visam a protecção ambiental. Para monitorizar, proteger e remediar, recorre-se a técnicas e procedimentos de medição por especialistas qualificados, em laboratórios devidamente equipados. Se mais não fora, esta perspectiva de Química Analítica abre horizontes sobre a importância de ter técnicos e investigadores capazes de responder às necessidades e solicitações da comunidade.

Ensina-se Química para que... alguém saiba química. É preciso quem saiba Química para a colocar ao serviço do Ambiente, da Saúde, da Alimentação, ou das Indústrias Têxtil e Automóvel. Tal como em outras áreas, os especialistas e os não especialistas mas utilizadores desse conhecimento, têm necessidade e gosto de comunicar entre si. A formação e a divulgação científica caminham em conjunto, desafiam-se mutuamente e complementam-se.

Ensinar Química do, e para, o Ambiente é uma necessidade; transmitir esse conhecimento é oportuno e relevante. Os sistemas ambientais são excelentes laboratórios de ensino e aprendizagem.

Se bem que a bibliografia e as fontes de informação sobre Ambiente, ou mesmo sobre Química Ambiental, existam em abundância e em diversidade de forma e aprofundamento, para todos os gostos e necessidades, há toda uma aprendizagem que passa pelo envolvimento e crescimento pessoal directo de cada um. E foi por ter sido actora e espectadora de diversas situações que me evidenciaram lacunas de compreensão a níveis por vezes impensáveis, onde eu estava muitas vezes longe de o esperar, que me ocorreu embarcar num projecto de ensino via comunicação, por uma forma já antes assimilada e construída por mim e que fosse ao encontro de dificuldades típicas. A escolha do título “Natural e Antropogénico” para este livro e para o seu texto introdutório é fruto de um desses exemplos. Aconteceu num exame da disciplina de Química e Ambiente de uma Licenciatura Universitária em Química.

Uma das perguntas aludia a uma qualquer situação de ordem “antropogénica”. Poucos foram os alunos que responderam; apercebi-me depois que não sabiam o significado da palavra, nem tão pouco de outras com elementos comuns a ela, como é o caso de “antropófago”; como eu costumo dizer, teriam faltado à(s) aula(s), ou estariam muito distraídos. Mas casos destes são de todos os tempos e é bom que tenhamos isso presente, para não pensarmos erradamente que, hoje em dia, ...as pessoas já nascem ensinadas e assumirmos indevidamente que há conhecimento, quando na realidade ele não existe! Lembro-me de ter tido no Liceu (assim se chamava, na altura, ao Ensino Secundário) uma professora de Ciências Físico-Químicas que um dia nos contou que, no exame da primeira disciplina de Física que tinha frequentado no seu curso universitário, não foi capaz de resolver um determinado problema, pois que o enunciado referia um carro a deslocar-se numa estrada em patamar e ela não sabia o que era “uma estrada em patamar”...! Pensando neste e noutros exemplos, e talvez por marcas que me ficaram de infância do incentivo a idas constantes ao dicionário para ver os significados das palavras do texto de estudo, apelo muito à etimologia das palavras e, ao introduzir termos e conceitos, pergunto muito aos alunos ““se estivesse numa aula de Português e lhe perguntassem o significado de, por exemplo, “Troposfera”, o que é que lhe ocorria?””.

II - COM OS PÉS NA TERRA E A CABEÇA NO AR

**Apenas levou uns segundos a tirarem-lhe a cabeça,
e, talvez, um século não seja o tempo suficiente
para aparecer outra cabeça como a dele.**

Obituário a A. Lavoisier
Joseph-Louis Lagrange (1736-1813)

O filósofo grego Anaximenes (500 a.C.) considerou o ar como um dos quatro elementos a partir dos quais toda a matéria seria feita, e foram necessários muitos séculos até que o cientista irlandês R. Boyle (1627-1691) o descreveu não como um elemento, mas como um material multielementar, “Um agregado confuso de eflúvios”.

A descoberta da composição elementar do ar atmosférico, deve-se a A. Lavoisier (1743- 1794), que assim pôs fim à Teoria do Flogisto, de Sthal, marcando o princípio da era da Química e atribuindo aos dois compostos maioritários do ar os nomes por que ficaram e continuam conhecidos, **OXIGÉNIO** e **AZOTO** ou **NITROGÉNIO**.

Além de Lavoisier, outros investigadores, aproximadamente na mesma altura (1777), realizaram trabalhos semelhantes.

Em 1773, os ingleses H. Cavendish (1731-1810) e J. Priestley (1733 -1804) comunicaram à Royal Society, que ar que tenha atravessado carvão vegetal em combustão, vê alterada a sua natureza, sendo o **AR RESIDUAL**, mais leve que o ar comum e apagando a chama de uma vela. Este **AR QUEIMADO** é também nocivo para os animais. A justificação adiantada é a de que este ar viciado estaria saturado de flogisto, sendo o **AR FLOGISTICADO**. De forma independente, D. Rutherford (1749-1819) observando propriedades análogas, defendeu na sua Tese de Doutoramento, com o título “**O AR FIXO ou MEFÍTICO**”, em 12 de Novembro de 1772, fruto do seu trabalho com J. Black (1728-1799), na Universidade de Edimburgo, que o ar fixo, resultante da combustão de carvão, teria composição igual à do **AR VICIADO ou AR NOCIVO (noxious)** produzido pela respiração. O ar mefítico foi reportado como precipitado por reacção com água de cal. Qualquer destes investigadores isolou componentes do ar atmosférico (oxigénio por um lado e mistura de azoto e dióxido de carbono por outro), mantendo-se no entanto adeptos da teoria do flogisto. Entretanto e apesar da evidência, H. Davy (1778-1829) defendia que o ar era um composto e não uma mistura de compostos. O grande argumento era a densidade, pois se fossem substâncias diferentes, estariam dispostas por camadas, com a mais pesada a formar uma camada inferior e não era esse o caso, já que a Atmosfera apresentava grande homogeneidade. Cometeu o erro de não tomar em consideração o poder de mistura do vento!

Na Suécia, C. Scheele (1742-1786) que exerceu actividade de farmacêutico em Malmö, Estocolmo, Uppsala e Köping, descobriu, por volta de 1773, o **AR DE FOGO** (“Fire Air”, oxigénio), que produziu de mais que uma maneira, nomeadamente por forte aquecimento de óxido de mercúrio e óxido de manganês. Ao ar residual chamou **AR SUJO** ou **AR PODRE**, por ser também produzido pelos corpos em putrefacção.

Foi só em 1777, quando as descobertas de Priestley e de Lavoisier já eram conhecidas pela Europa, que Scheele publicou o seu livro “Tratado Químico do Ar e do Fogo” e foi só um século mais tarde, em 1892, que manuscritos de Scheele na posse da Real Academia Sueca das Ciências foram descobertos, trazendo para a luz do dia outras descobertas científicas de Scheele, designadamente de outros gases, extremamente avançadas para a época.

Também o cientista sueco T. Bergmann, (1735 – 1784), se referiu a um ar que é absolutamente necessário ao fogo e à vida animal, o **AR PURO**, cerca de $\frac{1}{4}$ do **AR COMUM**, e ao **ÁCIDO NOCIVO** ou **ÁCIDO VICIADO** que não serve para as combustões nem para a respiração, e conteria **ÁCIDO LIVRE** (dióxido de carbono), em pequena quantidade, que mudava a cor da tintura de tornesol.

O cuidado posto por Lavoisier nas experiências em que usou a balança para fazer medições quantitativas sobre ar atmosférico em contacto com mercúrio aquecido, num recipiente fechado, permitiu-lhe verificar que, ao fim de um algum tempo, $\frac{1}{5}$ do ar disponível tinha sido consumido, transformando o mercúrio em “cal mercúrica vermelha” (óxido de mercúrio, HgO). Ao ar mais leve que restava começou por chamar **GÁS ALCALÍGERO OU PRINCÍPIO NITRÍGENO**. As experiências de Lavoisier foram também a base da descoberta do fenómeno da respiração dos seres vivos. Ratos colocados dentro do recipiente da experiência, inspirando-o, morriam e, uma vela acesa, posta em contacto com esse ar, apagava-se. Concluiu que o mercúrio tinha absorvido a parte respirável do ar, a que chamou **OXIGÉNIO**, (do grego *oxys* + *gignomai*, que significa “gerador de ácidos”, pois pensou que todos os ácidos continham oxigénio (Apesar de a conclusão, por precipitada, estar errada, esta descoberta representa a primeira associação do comportamento dos “ácidos” com a sua composição química). A contraprova foi feita aquecendo a cal mercúrica; recolhendo o gás libertado, respirável, e juntando-o à porção de ar irrespirável; foi de novo obtido ar normal. Aos $\frac{4}{5}$ residuais do ar atmosférico, gás passivo que entra nos pulmões e dele sai sem sofrer alterações, Lavoisier chamou **MOFETA*** (ou Mofeta Residual). Sendo impróprio para a respiração, e por sugestão do seu amigo e colaborador Guyton de Morveau, chamou-lhe **AZOE, GAS AZOTIQUE**, ou **AZOTE**, com símbolo **Az**, palavra de origem grega (do grego *a* + *zoo*, que significa “sem vida”), nome pelo qual é conhecido em França e nos países de cultura francófona. Curiosamente, sabe-se hoje que a composição média nos organismos vivos é de 16% em Azoto, fundamentalmente na constituição das proteínas, enquanto que a sua abundância global é de 0,3%.

***Mofeta**- nome vulgar de mamífero carnívoro (doninha) de cerca de 40 cm de comprimento, mais 20 cm de cauda, de cabeça pequena e focinho pontiagudo, de patas curtas, pêlo comprido e eriçado de cor parda com uma faixa branca ao longo da cauda e que se caracteriza por ter umas glândulas que, como defesa, produzem um cheiro fétido.

Noutra experiência, Lavoisier colocou um pássaro num recipiente com ar atmosférico; ao fim de alguns minutos o pássaro morreu. O ar residual não continha gás respirável, mas tinha adquirido a propriedade de turvar a água de cal; teria portanto **ÁCIDO CRETOSO AERIFORME** (anidrido carbónico ou dióxido de carbono, CO₂). Para reconstituir o ar atmosférico normal, haveria que retirar o dióxido de carbono e adicionar oxigénio em quantidade igual à perdida.

O nome *NITROGÈNE*, com o símbolo **N**, (do latim *nitru*, e do grego *nitron* + *gignomai* no sentido de produtor de "nitro", ou "salitre" substância essencial para o fabrico da pólvora), foi proposto, 1790, por Juan Antonio Chaptal, responsável pelo fabrico da pólvora para os exércitos revolucionários franceses. No mesmo ano, Antonio Porcel propôs o nome *NITRÍGENO* baseado na sua presença no ácido nítrico (ou azótico) e posteriormente *AMONIÁGENO*, por formar amoníaco. A designação que se propagou internacionalmente foi, de forma geral, a de "Nitrogène" com as correspondentes traduções em várias línguas. Em algumas, poucas, línguas permaneceu o original "Azote" ou as traduções como o mesmo significado intrínseco, ou são usadas ambas: Inglês e Irlandês- **NITROGEN**; Português- **AZOTO** e **NITROGÉNIO**; Castellano- **AZOE**, **GAS AZOE** ou **GAS AZOTIQUE** e **NITRÓGENO**; Grego- **AZOTON**; Italiano- **AZOTO**; Alemão- **STICK STOFF** (que sufoca+ matéria de ar que não serve para a respiração); Holandês- **STIKSTOF**; Japonês- **CHIN SU**, ou **TAN CH'I** (Gás Irrespirável) e **HSIAO CH'I**; Polaco - **DUŠIK** (Irrespirável); Russo- **AZOT**; Servocroata- **DUSIK**.

No final do século XVIII estavam identificados os gases maioritários, *Azoto ou Nitrogénio*, **N₂**, (78%, abaixo de 25 km), *Oxigénio*, **O₂**, (21%, abaixo de 25 km) e *Anidrido Carbónico*, ou dióxido de carbono, **CO₂**, (0,035%) e outros gases minoritários, de menor estabilidade química e tempo de residência, tais como amoníaco e óxidos de azoto e de enxofre (ÁRGON, do grego *argon*, inativo, constituindo aproximadamente 0,9% do ar, foi descoberto em 1894 pelos ingleses William Ramsay e Walter Rayleigh).

O ar atmosférico foi o grande veículo para o desenvolvimento das primeiras leis químicas, período que se iniciou com a Lei da Conservação da Massa de Lavoisier "*Nada se perde, nada se ganha, tudo se transforma*" e se propagou pelo século XIX. Posteriormente, na 1ª metade do século XX o interesse centrou-se na Química e na Física da Alta Atmosfera com importantes descobertas no domínio da aeronáutica e das ciências aeroespaciais. A 2ª metade viu o renovar do interesse nas propriedades das camadas inferiores da Atmosfera, na origem da moderna área científica da Química Atmosférica, evidenciando a importância dos gases vestigiais, dos aerossóis e da precipitação húmida, e que é hoje um dos focos do interesse público dada a sua interface entre a Química e as Ciências do Ambiente, importante "Metaciência" da actualidade (Beyond Classical Chemistry- Subfields and Metafields of the Molecular Sciences, Jesper Sjöström, *Chemical International*, **28**, nº 5 (2006) 9-15).

III- POR QUE ARDEM AS FLORESTAS

**Podemos enfrentar as leis humanas,
mas não podemos resistir às leis naturais.**

Júlio Verne(1828-1905)

Há algum tempo, um jornal diário escrevia:

- Incêndios que se iniciam de manhã são mais difíceis de combater,
- Os maiores incêndios iniciam-se entre as 12 h e as 16 h,
- A maioria dos incêndios é extinta à noite.

Nestes termos factuais simples, com imenso conteúdo científico subjacente, a comunicação social, dá-nos conta dos incêndios florestais que, com maior incidência em algumas regiões do Globo, nomeadamente Portugal, Verão após Verão, espalham a destruição e a dor. Fala-se em actos criminosos, em matas por limpar, em floresta desordenada, em descargas eléctricas de trovoadas ou de linhas de alta tensão, em pontas de cigarro, em falta de medidas de vigilância e ataque aos incêndios, etc.. Tudo é verdade, mas poderá não ser o principal e, de qualquer modo, não tem sido o suficiente para evitar e combater a catástrofe. Melhor que combater é prevenir, e para isso, é fundamental que se recorra a todo o conhecimento existente para avaliação do risco de incêndio e definição de índices que traduzam quantitativamente esse risco. Na época de Verão de 2005 começaram a ser divulgados com os boletins meteorológicos televisivos, sinais de alerta para as diferentes regiões na forma de sinais luminosos, vermelho, laranja e verde.

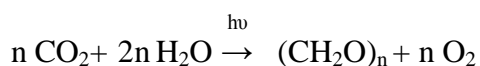
Para que haja fogo têm que se reunir três condições, existir o que arda, isto é, combustível, atmosfera comburente e condições de temperatura capazes de despoletar e manter a reacção entre comburente e combustível, Figura III. 1.

A matéria combustível está na floresta, é a madeira e as folhas, materiais não voláteis que só ardem acima de 65° C, mas são também as substâncias orgânicas voláteis, VOC (hidrocarbonetos, alcoóis, éteres, aldeídos e cetonas) que a vegetação liberta para a atmosfera. Dessa forma se constitui um meio combustível contínuo que se estende em altitude, de compostos que são capazes de se inflamar a temperaturas pouco superiores à temperatura ambiente, com uma qualquer fonte de aquecimento, ex. um carro que se estaciona na berma da estrada com o motor quente da marcha. Na floresta portuguesa, maioritariamente de pinheiros e eucaliptos, são especialmente abundantes terpenos (C₁₀H₁₆) e isoprenos (C₅H₈), capazes de arder espontaneamente por aquecimento, sem contacto, necessariamente, com nenhuma chama.

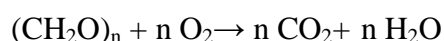
Dos três ramos do triângulo de fogo, aquele que pouco ou nada tem sido discutido é o do comburente, o oxigénio atmosférico, O₂. O ar atmosférico, além de quantidades variáveis de vapor de água, é uma mistura de cerca de 21% de oxigénio, O₂, 78% de azoto, N₂ e 0,9% de Árgon, Ar, sendo o restante gases minoritários, dos quais o que está presente em maior quantidade é o dióxido de carbono, CO₂, com cerca de 0,035%.

Quando a composição em oxigénio baixa para 15%, cessam as combustões; subindo para 25%, até a matéria orgânica molhada arde.

As florestas são os “pulmões” do Mundo, contribuindo para a renovação do oxigénio atmosférico através da recção de fotossíntese,



É de dia, pela acção da luz solar ($h\nu$) que há os grandes fluxos de oxigénio para a atmosfera. De noite, a vegetação não só não produz, como consome oxigénio pela respiração e outros processos de oxidação,

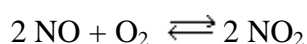
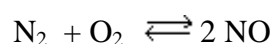


Ao longo dos anos tem-se verificado na Baixa Atmosfera, ou seja na Troposfera (0 a ≈ 10 km de altitude), um aumento sistemático da composição de um dos principais poluentes atmosféricos, o ozono, O_3 . A formação e destruição de ozono, $\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_3 + \text{O}$, acontece num complexo conjunto de reacções fotoquímicas. Calcula-se que, apesar das medidas restritivas em relação aos veículos automóveis e a instalações industriais, que levaram a uma diminuição generalizada da produção de compostos precursores da formação de ozono (Portugal é uma das poucas excepções, em que se verificou no período de 1990-1998, o maior aumento, $> 20\%$) as concentrações de fundo de ozono no Hemisfério Norte continuam a aumentar à taxa de 1% ao ano.

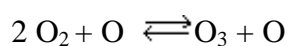
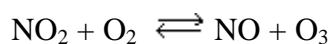
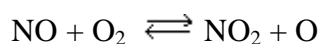
As concentrações de fundo encontradas para o ozono variam, de forma geral, em torno de algumas dezenas de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, variando os valores, tal como seria de esperar de um poluente fotoquímico, com a hora do dia, a época do ano e a latitude. Dado que a radiação solar é mais intensa nas regiões tropicais, é aí que a maior parte do ozono global é formado, sendo no entanto, transportado para as regiões polares onde tende a acumular-se. As florestas são os principais emissores de VOC, Figura III.2, precursores de ozono, havendo registos em algumas regiões dos Estados Unidos da América, de aumentos de 6 a 25% das emissões de VOC por década. É positivo o facto de o ozono destruir microrganismos patogénicos; produzindo VOC as árvores protegem-se dos insectos. No entanto, concentrações elevadas afectam as vias respiratórias e danificam as plantas. O ozono é, paralelamente, um importante gás de estufa, um dos reagentes da formação de nevoeiro fotoquímico, oxidando hidrocarbonetos a ácidos, aldeídos e cetonas.

O ozono, O_3 , substância mais fortemente oxidante que oxigénio diatómico, O_2 , decompõe-se nele, contribuindo para maior enriquecimento da atmosfera em oxigénio, comburente. Aumenta a temperatura das chamas, contribuindo para uma maior produção, volatilização e difusão dos VOC, numa espiral de fogo que se auto alimenta em todos os três componentes, combustível, comburente e temperatura.

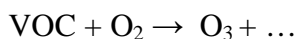
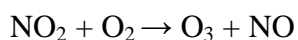
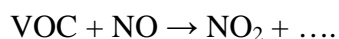
A presença de óxidos de azoto, NO_x (mistura $\text{NO} + \text{NO}_2$), resultado da reacção entre oxigénio e azoto atmosféricos, fruto de intensa actividade antropogénica, constitui outro problema grave de poluição, que potencia o fenómeno.



Apesar de não serem consumidos no processo, os óxidos de azoto favorecem a formação de ozono



e comportam-se como catalisadores do processo de produção de ozono pelos VOC, ex:



Existem modelos de avaliação de índices de risco de incêndio, estritamente meteorológicos que levam exclusivamente em conta temperatura, humidade, precipitação e vento. São manifestamente insuficientes, levando a aparentes paradoxos de regiões de supostamente baixo risco, isto é, símbolo verde, com temperaturas relativamente baixas e elevado grau de humidade, em que as florestas ardem e, por outro lado, zonas muito secas e com temperaturas mais elevadas, em que o índice dá sinal vermelho, mas em que nada ou pouco arde, porque, de tão secas, pouco ou nada há para arder. A decisão sobre atribuição a uma dada região de um sinal vermelho, laranja ou verde, tem que assentar num conjunto de dados com mais elevado conteúdo de informação. Mais realistas são os modelos avançados que também integram informação sobre o tipo e o estado da vegetação. São escassos, ou inexistentes, registos de concentrações de VOC e de ozono em áreas de risco. Medições de parâmetros químicos caracterizadores da qualidade da atmosfera servirão igualmente de suporte à política florestal, não só em termos de variedades de espécies florestais, como no que se refere à sua disposição no terreno e densidade de arborização; os grandes fogos da Amazónia aconteceram quando se abriram clareiras na floresta, o que permitiu a circulação de gases combustíveis e comburentes. Dada a flagrante evidência de forte correlação entre características oxidantes da atmosfera e risco de fogo, deverá proceder-se a uma reclassificação das variáveis de risco, devendo os modelos de cálculo de índices de risco de incêndio integrar as condições de inflamabilidade dos combustíveis florestais, passando a introduzir designadamente, concentrações de VOC e de ozono. Para tanto, impõe-se o desenvolvimento de processos de medição práticos e expeditos e a implementação de programas coerentes de medição, de forma a permitir desenvolver e validar modelos de cálculo mais fiáveis e úteis para a definição de estratégias de controlo e tomada de opções técnicas de prevenção e combate de incêndios. Num conservadorismo demasiadamente estático, estas têm-se resumido à adição de água, fundamentalmente do solo, provocando arrefecimento e cortando o acesso de oxigénio atmosférico. Métodos novos e mais eficientes para atacar incêndios deverão complementar os que actualmente são usados. A composição química das atmosferas recomenda ataque aéreo, com dispersão sobre as áreas de fogos florestais, não apenas de água, mas de soluções ou suspensões de substâncias convenientemente seleccionadas, que à acção de arrefecimento e de lavagem da água, acrescente a remoção adicional, física e química de combustíveis e comburentes; adsorventes ou agentes de nucleação que agreguem gases promovendo a sua deposição, e espécies químicas que possam ser oxidadas por ozono e oxigénio, logo reduzindo-os. Algumas práticas, pouco fundamentadas, referem o uso de fosfatos que, ao atingirem o solo funcionam como fertilizantes. Uma possibilidade complementar ou alternativa poderá eventualmente residir no ião iodeto, I^- , oxidando-se a iodo, I_2 ; é o mesmo princípio usado no processo electroquímico de medição de ozono. Quaisquer eventuais opções deverão

tomar em consideração efeitos ambientais secundários indesejáveis, designadamente sobre solos, vegetação e cursos de água.

Referências:

-O Ozono o Homem e a Natureza

Verdasca, AM

Tese de Mestrado, DQB-FCUL, 2005

- Uma Nova Dimensão do Fogo

Camões, M. F.

Ciência.Hoje, 26 Fevereiro 2006

- Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal

Cerqueira MA, Pio CA, Gomes PA, Matos JS, Nunes T

Science of the Total Environment 313 (1-3): 49-60 SEP 1 2003

- [http:// www.dgrf.min-agricultura.pt](http://www.dgrf.min-agricultura.pt)

- http://themes.eea.eu.int/Environmental_issues



Figura III. 1- Triângulo do Fogo

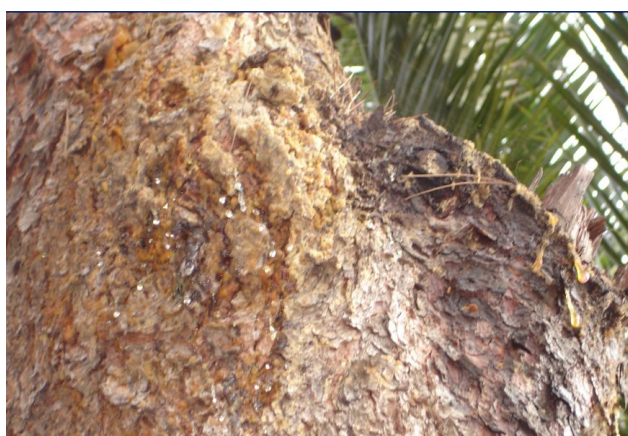


Figura III. 2- Vista de pinheiro mostrando libertação de resina

IV- PLANETA AZUL

**E contudo
há dez longos minutos que tenho os olhos postos na água desta ribeira.
Há dez longos minutos que penso e repenso
em coisas já pensadas e repensadas
que outros já pensaram e repensaram antes de mim
e que outros não-de pensar e repensar depois de mim.**

Poema póstumo
António Gedeão (1906-1997)

Vista do Espaço, a Terra aparece como um planeta azul, devido a ter mais de 70% da sua superfície coberta pelos oceanos. Igualmente, na praia, quando olhamos para o mar, na grande maioria das situações não temos dúvidas em afirmar que a água é azul. O mesmo acontece quando olhamos para um lago. Já a mesma água, no baldinho, surge-nos incolor. Também, no alto mar, quando olhamos para a água e tentamos ver através dela, não vemos o fundo do mar. Vemos apenas até uma pequena profundidade; é a profundidade até à qual a luz penetra. Já numa piscina, ou num copo, a água é transparente em toda a sua extensão. Vemos tudo isto e muito mais quando há luz, particularmente luz do Sol, que interacciona com os objectos observados. Quando os corpos não estão iluminados, não os vemos. Como qualquer outro material, a água é transparente quando se deixa atravessar pelos raios luminosos incidentes; quando não se deixa atravessar, é opaca, e quando se deixa atravessar apenas parcialmente, é translúcida. Nos corpos transparentes vemos através deles, nos opacos, não; nos translúcidos vemos com menor nitidez. Apenas os objectos transparentes não têm sombra. A luz que não se propaga através dos corpos é por eles absorvida e reflectida. A luz absorvida é transformada noutras formas de energia, por exemplo energia térmica, provocando aquecimento, ou, se mais energética, pode provocar alterações estruturais da matéria e transformações químicas. A luz que é reflectida é a que pode ser vista por um observador.

O Sol emite radiação solar em elevadas quantidades de energia, mas só uma pequena parte atinge a superfície da Terra. A energia passa de um lugar para outro como se fosse uma onda, mas é produzida e absorvida de forma discreta, em pacotes de energia, os *quanta*, pelos fotões. Trata-se de um fenómeno de natureza electromagnética em que há propagação segundo um movimento ondulatório mediado por partículas elementares, os fotões. Um fotão é também um *quantum* de energia e, fruto desta dualidade partícula-onda, pode manifestar ambos os aspectos da sua natureza, de acordo com as circunstâncias em que se encontra. Ao conjunto das radiações solares dá-se o nome de espectro electromagnético ou espectro solar constituído por radiações simples, caracterizadas pelo seu comprimento de onda, λ (nm), pelo seu período T (s), pela sua frequência, $\nu=1/T$ (Hz ou s^{-1}), e pela sua energia, E (J). A energia de uma onda de luz depende do número de fotões. A energia de cada fotão, $E_n=h\nu$ (h =constante de Plank= $6,626 \times 10^{-34}$ J s) depende da frequência. O espectro solar é contínuo. Isto significa que no espectro se encontram todos os comprimentos de onda; radiações visíveis, que correspondem às sete cores do arco-íris (com um comprimento de onda entre os 400 nm e 780 nm), designando-se vulgarmente por janela óptica, e radiações invisíveis, ultravioleta com comprimento de onda inferior a 400 nm, dos raios X, dos raios γ (gama) e dos raios cósmicos e infravermelhos com comprimento de onda superior a 780 nm, das ondas rádio ou

ondas hertzianas. A luz é formada por um grande número de fótons, sendo tanto mais intensa quanto maior for o seu número. Para que um olho normal seja sensível à luz visível deve receber 100 fótons por segundo.



Figura IV. 1- Cores-luz e correspondentes cores-pigmento.

A luz do Sol, branca, é resultado da soma de todas as cores da zona de radiações do espectro solar visível, desde o violeta, passando pelo anil, azul ciano, verde, amarelo, alaranjado, até ao vermelho magenta – VAAVAAV – formando um espectro de comprimentos de onda desde cerca de 400 nm (violeta) a 780 nm (vermelho), a que a visão humana é sensível. Pode ser decomposta em todas elas por meio de um prisma óptico, ou na Natureza em gotículas de água da chuva originando o arco-íris. Nos humanos, a visão da cor provém da resposta de três fotorreceptores que se encontram na retina dos olhos, à luz que sobre eles incide. A luz vermelha (inglês: Red), a azul (inglês: Blue), a verde (inglês: Green) são as cores básicas para a nossa percepção visual e todas as outras cores são obtidas como uma mistura destas cores fundamentais; é a chamada mistura aditiva, conhecida tecnicamente por RGB. Se a luz branca é a soma de todas as cores-luz, o preto é a ausência de luz. A maior ou menor intensidade de uma dada luz-cor também introduz variações na cor dessa luz. Estas componentes individuais interagem com os átomos dos elementos e com as moléculas dos compostos em que incidem. Consoante as radiações que sobre eles incidirem, os materiais, podem apresentar cores diferentes, que são o resultado das radiações que não são absorvidas pelo objecto. Um objecto terá determinada cor se não absorver precisamente os raios correspondentes à frequência daquela cor. A cor reflectida por um objecto e que chega aos nossos olhos, é a cor com que o vemos; um objecto é verde quando reflecte apenas a cor verde e absorve as demais cores. Conforme a sua natureza, essa substância, absorve, refracta ou reflecte os raios luminosos componentes da luz que sobre ela incide. Quando uma amostra de matéria absorve praticamente toda a gama de radiações visíveis, apresenta-se preta. Se, pelo contrário, não absorver nenhuma radiação visível, reflectindo todas as gamas de radiação visível, apresenta-se branca. A cor com que vemos uma substância é a chamada cor-pigmento. Podemos classificar as cores-pigmento ao inverso das cores-luz, pois é com essas cores que nós vemos os objectos, Figura IV.1. Essa mistura é chamada de mistura subtractiva, por ser oposta à mistura aditiva que acontece com a cor-luz. Na mistura subtractiva (mistura de pigmentos, tintas coradas, etc.) as cores primárias são o azul ciano, o amarelo e o vermelho magenta. Cada cor, seja a cor-luz ou a cor-pigmento, é sempre a intermediária entre as duas vizinhas e as cores complementares estão diametralmente opostas.

Kelvin (1824-1907) desenvolveu a escala absoluta de temperaturas, ou escala kelvin, cujo zero, 0 K, equivalente a $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, é a temperatura de um corpo que não emite nenhuma radiação, ou seja há ausência total de calor. À medida que um corpo é aquecido, começa a emissão de luz visível (cerca de 800 K). A cor vermelha pode ser

identificada com mais clareza por volta de 2000 K (luz de vela), a temperatura de cor da luz do dia varia conforme a hora. Ao meio-dia, tem valores médios entre 6000 K e 7000 K; ao amanhecer e ao pôr-do-sol, é de cerca de 2500 K, por causa da absorção da parte azul do espectro pela atmosfera.

Além da fonte natural de luz que é o Sol, existem outras fontes artificiais, sendo as mais comuns originadas por transições de electrões dos níveis exteriores dos átomos dos elementos. Os electrões dos átomos apenas podem estar em certos estados estacionários, n , com uma determinada energia bem definida, E_n . Quando os electrões estão num desses estados, os átomos não emitem luz. A energia de um electrão no átomo é mais baixa do que a energia de um electrão livre (infinitamente afastado do núcleo), $n=\infty$, a que é atribuído arbitrariamente o valor zero de energia; o valor de energia mais negativo corresponde ao estado fundamental, $n = 1$, que é o estado de menor energia. Apenas determinados valores de energia são válidos ($E_n=hn\nu$; h =constante de Plank= $6,626 \times 10^{-34}$ J s). Quando um electrão passa de um estado de alta energia para um estado de menor energia há emissão de um *quantum* de radiação de dada frequência, ν . Por isso os átomos isolados, de um dado elemento químico, emitem energia de forma quantizada, irradiando ondas de comprimentos rigorosamente determinados. Ao invés, quando um electrão passa de um mesmo estado de baixa energia para o de alta, absorve radiação da mesma frequência. Os espectros emitidos por vários elementos são específicos desses elementos. O carácter de um espectro é determinado pelas propriedades de cada um dos átomos que irradiam e pela interacção entre eles. Em geral, para se observarem espectros de linhas, utiliza-se a luminescência de vapores em chamas ou de descargas num tubo, cheio do gás que se observa. Por exemplo, uma lâmpada de sódio emite luz amarela devido à presença de vapor de sódio e a luz vermelha do letreiro de néon é devida à presença do néon. Em regra, sólidos e líquidos aquecidos a altas temperaturas produzem espectros contínuos. Os gases não têm espectros contínuos. Quando aumenta a densidade do gás atómico, as linhas espectrais separadas alargam-se. Os gases monoatómicos, como é o caso do hélio ou de néon, produzem espectros de riscas. Tal como acontece no átomo de hidrogénio, apenas com um electrão, também a energia dos electrões em átomos polieletrónicos e moléculas se encontra quantizada. Quando a luz incide num conjunto de átomos, a emissão estimulada ou a absorção são igualmente prováveis (Einstein, 1917); normalmente ocorre absorção porque os átomos se encontram no estado fundamental e absorvendo energia ficam excitados a níveis superiores. Se se colocar uma ampola contendo vapor de sódio no trajecto de um feixe de luz branca, contendo todas as radiações visíveis, o feixe que emerge da lâmpada não contém a radiação amarela, evidenciando assim que o sódio também absorve preferencialmente radiação amarela. Os espectros de emissão e de absorção de um mesmo elemento são complementares; o espectro de absorção corresponde ao «negativo» do correspondente espectro de emissão, Figura IV. 2.

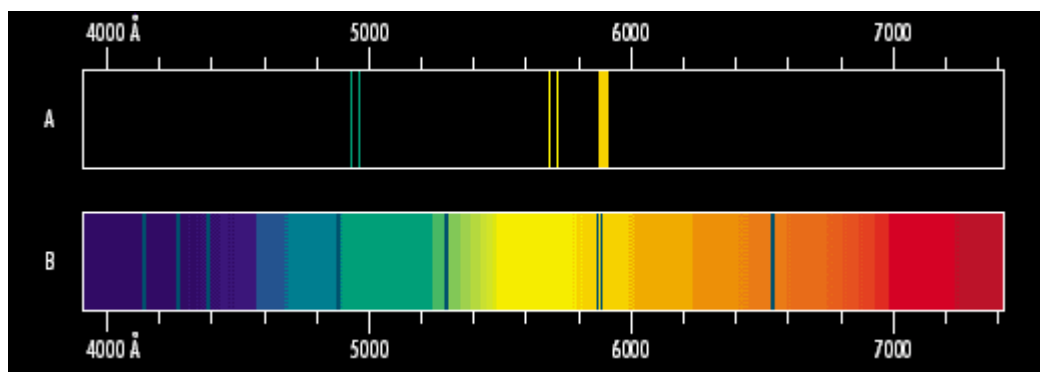


Figura IV. 2- Espectro de emissão e espectro de absorção do sódio.

Nos espectros de emissão, é a sobreposição das cores emitidas que confere a cor da luz. Nos espectros de absorção, é a sobreposição das cores não absorvidas que confere cor às substâncias. O espectro de emissão, e o de absorção, são característicos de cada espécie química e daí a utilização da espectroscopia de emissão, ou da espectroscopia de absorção, respectivamente, como método de análise. Os espectros podem ser de emissão ou de absorção, consoante estamos a receber no espectroscópio radiação proveniente de energia fornecida a uma amostra de um elemento no estado atómico ou substância, ou se estamos a receber o espectro obtido aquando da passagem de radiação branca por uma amostra do elemento no estado atómico ou substância em estudo.

De acordo com as transições energéticas ocorridas nas moléculas, pode-se falar em espectroscopia do infravermelho, microondas, do visível e ultravioleta. Numa molécula, em que há ligações entre os átomos constituintes, quando ocorre uma transição electrónica, ocorrem simultaneamente várias transições rotacionais e vibracionais, pelo que, ao contrário dos espectros atómicos, que são de riscas, os espectros moleculares de emissão ou de absorção, são de bandas. No entanto, dependendo da natureza da própria molécula ou de factores externos (solvente, temperatura, etc.), estas bandas podem ser resolvidas numa série de linhas mais ou menos espaçadas, implicando, por isso, que os espectros de absorção ou de emissão possam ser utilizados na sua identificação.

A cor da água resulta da sua estrutura molecular e do seu comportamento. Ao contrário da generalidade das substâncias em que a cor é devida fundamentalmente à interacção da luz visível com os seus electrões, a cor azul da água é de origem vibracional. As pontes de hidrogénio da água, condicionam a frequência vibracional das moléculas de água, contribuindo para que as frequências absorvidas se transfiram para valores mais baixos (maiores comprimentos de onda) no visível, causem uma leve absorção da luz vermelha e retirem cor à água; não fossem as pontes de hidrogénio e a água teria uma cor azul mais intensa. A absorção selectiva da luz, ocorre na região final do vermelho do espectro visível, na banda dos 760 nm e em duas bandas mais fracas a 660 nm e 605 nm. Por isso se vê a cor complementar, o azul, na extremidade do espectro visível dos menores comprimentos de onda, onde há o mínimo de absorvância; os raios azulados são mais reflectidos do que os das demais cores, deixando o mar com aspecto azul. No entanto, a cor é tão ténue que, em pequenas quantidades, pequenos percursos ópticos, não é evidente, mas em grandes volumes, quando se olha para uma espessura de vários metros de água (Lei de

Lambert Beer), podemos ver esta sua coloração com grande intensidade. O efeito é o mesmo que observamos quando sobrepomos camadas de papel celofane colorido; quanto mais espessa a camada, mais intensa é a coloração. De qualquer modo, a água, líquida ou na forma de gelo, é a única substância que existe em quantidade capaz de percursos ópticos de tamanho suficiente que permite que esta cor azul se torne visível. A cor azul clara da água, H_2O , é, portanto, explicada pela existência de pontes de hidrogénio. Em água pesada, D_2O , em vez de átomos de hidrogénio, H, apenas com um próton no núcleo, existem átomos do seu isótopo deutério, D, com um próton e um neutrão, logo mais pesados; o aumento de massa (cerca de 10%) faz com que as transições vibracionais sejam menos energéticas. Ambas têm curvas de absorção semelhantes, mas a banda dos 760 nm da água regular, H_2O , no caso da água pesada, D_2O , é transferida para os 1000 nm, já fora da gama do visível, o que faz com que a água pesada seja incolor.

A cor azul da água é bem visível para quem faz mergulho. As radiações de maior comprimento de onda, menos energéticas, penetram menos na água, acabando por penetrar apenas as radiações de mais elevada energia, o azul. Esta é a mesma razão pela qual há tantos organismos vermelhos no fundo do mar. À medida que a luz penetra no interior da água, as cores próximas do vermelho vão sendo absorvidas, tal como acontece ao atravessar as camadas de um filtro azul. A profundidades superiores a 200 m, na ausência de reflexão da luz vermelha, os organismos de cor próxima do vermelho parecem escuros, não sendo portanto visíveis pelos predadores.

A cor azul é intrínseca da água e, ao contrário do que por vezes é voz corrente, não é devida à dispersão da luz que dá a cor azul ao céu. Se o fosse, a cor do oceano dependeria de o céu estar mais límpido ou com nuvens. Por vezes vemos manchas escuras que são a sombra de nuvens projectadas na superfície da água. Acontece por vezes ver a cor verde no mar; tal resulta de algas em suspensão na água. Outras vezes ainda a cor é acastanhada e tal resulta de areias e outros materiais em suspensão na água. Noutras grandes massas de água, por exemplo em barragens e em rios, vemos o verde da copa das árvores. Outras cores e estados de maior ou menor transparência resultam da cor que lhes é conferida por materiais dissolvidos e em suspensão na água. Rios e as águas costeiras estão particularmente vulneráveis a contaminações de fontes poluentes instaladas nas margens, que levam, entre outras, a alterações das características ópticas do meio aquático.

Referência

“As Moléculas da cor- na arte e na Natureza”
J Seixas de Melo, MJ Melo e Ana Claro
Química, 101 (2005) 44-55

V - POLUIÇÃO TROPOSFÉRICA E BURACO ESTRATOSFÉRICO

If it is green is Biology (Se é verde é Biologia),
If it stinks is Chemistry (Se cheira mal é Química),
If it doesn't work is Physics (Se não funciona é Física).

The Media and the Environment, 2009
Jornalista anónimo

Particularmente no que toca aos químicos, nenhum concordará com as afirmações acima transcritas, mas a verdade é que, de facto muitas vezes é esta imagem negativa, distorcida, que transparece para o público. Há que repor uma perspectiva construtiva, pois que os Químicos são mais parte da compreensão e resolução das questões e problemas do desenvolvimento do que o oposto.

Química (do egípcio *kēme*, significando "terra") é a ciência que estuda as características das substâncias da Natureza, os processos da sua obtenção e produção e as suas aplicações, o que passa pelo estudo dos elementos que as constituem, da maneira como se ligam e reagem entre si, bem como da energia libertada ou absorvida durante estas transformações.

Cada especialista encara o estudo dos fenómenos ambientais dentro da perspectiva da sua área de interesse. Aos químicos pertence-lhes desenvolver e usar metodologias “amigas do ambiente” bem como procedimentos analíticos para fazer medições que permitam caracterizar os sistemas materiais de forma merecedora de confiança, ficando assim a saber o que é normal e se é ou não normal, percebendo os quês e os porquês respectivos. Do mundo material em que nos encontramos, a Atmosfera reveste-se da importância que, em particular, lhe confere o facto de ser o local onde normalmente “temos a cabeça”.

A Atmosfera terrestre (camada gasosa que envolve o planeta) tem sofrido evolução desde uma fase primitiva, de características redutoras, constituída maioritariamente por, azoto, N₂, água, H₂O, dióxido de carbono, CO₂, e outros gases minoritários, como hidrogénio, H₂, sulfureto de hidrogénio, H₂S, e dióxido de enxofre, SO₂, emitidos pelos vulcões.

O azoto, de grande estabilidade química, foi-se acumulando na atmosfera ao longo do tempo, sendo actualmente o constituinte maioritário (78% do ar seco, abaixo de 25 km); nos últimos 200 anos a sua quantidade tem-se mantido constante, fruto do equilíbrio dos ciclos biológicos em que é consumido e produzido. Com o arrefecimento, a condensação do vapor de água inicial deu origem aos oceanos, passando a existir na atmosfera em quantidades variáveis entre 1% e 3%, dependendo do local e das condições meteorológicas; cerca de 75% localizam-se abaixo de 4 km, já que as temperaturas baixas de altitudes superiores levam à sua condensação. O dióxido de carbono, dissolvendo-se na água, levou à formação de carbonatos insolúveis que se depositaram nos fundos oceânicos, constituindo as rochas. A acção da luz do Sol sobre as bactérias, seres vivos unicelulares, formas originais da Vida, desde há 3,5 mil milhões de anos, levou à produção fotossintética de oxigénio e compostos orgânicos, a partir da água, do sulfureto de hidrogénio e do dióxido de carbono. A fotossíntese ocorre nas plantas, durante o dia, sendo a única “fábrica de oxigénio” da Natureza. A velocidade desta reacção é cerca de seis vezes superior às de consumo do oxigénio na respiração e nos inúmeros processos oxidativos da

matéria inorgânica e orgânica, viva e morta, que ocorre dia e noite em plantas e animais; só assim se compreende que a sua quantidade se mantenha elevada e relativamente constante (21% do ar seco, abaixo de 25 km). Além dos gases maioritários, N_2 e O_2 , existem gases vestigiários que, devido à sua maior ou menor reactividade e a mais ou menos elevado tempo de residência na Atmosfera, têm tendência a distribuir-se uniformemente à escala global. Dos gases minoritários, o dióxido de carbono, CO_2 , é o maioritário, com cerca de 0,035 %, que no entanto tem manifestado aumentos sistemáticos. Apesar de a Organização Mundial de Saúde chamar a atenção para mais de quarenta poluentes, normalmente as redes de monitorização da qualidade do ar medem apenas as concentrações daqueles que são mais comuns nas áreas urbanas: monóxido de carbono (CO), dióxido de azoto (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), ozono (O_3) e matéria particulada (PM), que estão presentes, em maiores ou menores quantidades, nos cerca de 20 kg de ar que inalamos por dia. 99 % da matéria que constitui a Atmosfera localiza-se na Baixa Atmosfera, abaixo dos 50 km de altitude, acima dos quais se encontra a Alta Atmosfera.

Das radiações solares que incidem sobre a Terra, cerca de 40% são reflectidas pelas camadas superiores da Atmosfera, aproximadamente 17% são absorvidos pelas camadas inferiores (o ozono interage e absorve a radiação ultravioleta; o dióxido de carbono e o vapor de água absorvem os raios infravermelhos) e os restantes 43% alcançam a superfície do planeta. Parte da energia recebida sobre a superfície terrestre é reflectida para o espaço; as nuvens, as massas de gelo e neve e a própria superfície terrestre reenviam para o espaço entre 30 e 40% da radiação. À razão entre a radiação reflectida e incidente chama-se **albedo**.

Cada uma destas duas grandes zonas da Atmosfera é ainda, convencionalmente, subdividida em camadas, em função do gradiente da temperatura, consoante este seja positivo ou negativo, Figura V. 1.

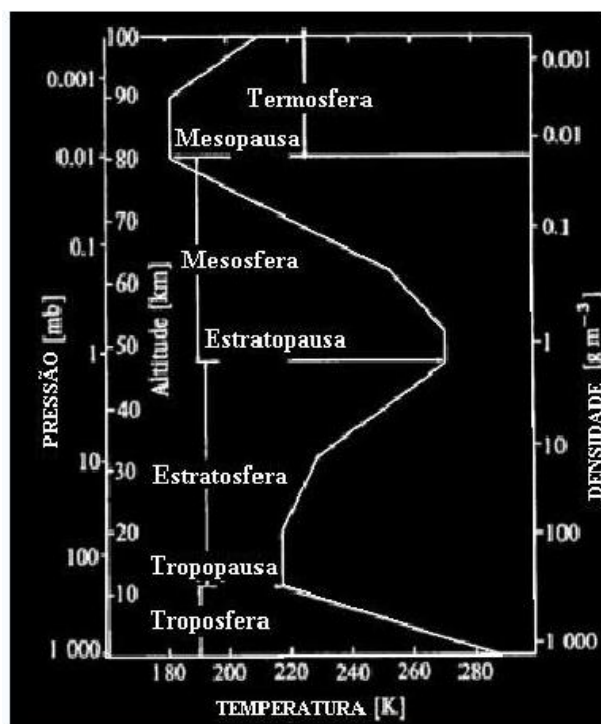


Figura V. 1- Zonas da Atmosfera, função da variação, positiva ou negativa, da temperatura, em altitude.

As zonas em que, ao passar de uma camada para outra, se inverte o declive da temperatura, são as Pausas. A camada mais próxima da superfície da Terra, com 80% dos gases da Atmosfera, é a Troposfera, com de espessura variável conforme o local e a época do ano, cerca de 10 km no Verão e 15 km no Inverno, sendo mais alta na zona equatorial e mais baixa na zona dos pólos. É caracterizada por um abaixamento da temperatura na vertical, praticamente linear, de aproximadamente 0,6°C por cada 100 m, atingindo no topo valores negativos de cerca de -60°C. Como os aviões de longo curso voam a cerca de 10 km de altura, são temperaturas desta ordem de alguns acidentes que ocasionalmente acontecem, ou com passageiros clandestinos, ou com situações em que se abrem passagens por onde é violentamente expulso para o exterior tudo o que se encontra no interior das aeronaves. Na Troposfera considera-se ainda uma divisão em duas subcamadas de características consideravelmente diferentes, uma abaixo da Camada Limite Atmosférica (CLA), onde se situam as nuvens, a cerca de 1 km, e outra acima, a Troposfera Livre. Segue-se a Tropopausa, zona de transição com a Estratosfera. A zona de maior concentração de ozono ocorre na Estratosfera e é conhecida como a Camada do Ozono (embora o ozono não exista propriamente numa camada, mas antes disperso no seio de azoto e de oxigénio, atingindo o seu máximo a 25-30 km de altitude), responsável pela absorção da radiação ultravioleta, UV-C, mais energética ($\lambda = 100-280$ nm) e de grande parte da radiação UV-B (280-315 nm); a radiação UV-A (315-400 nm), menos energética, penetra, na sua quase totalidade, até à superfície da Terra, Figura V.2.

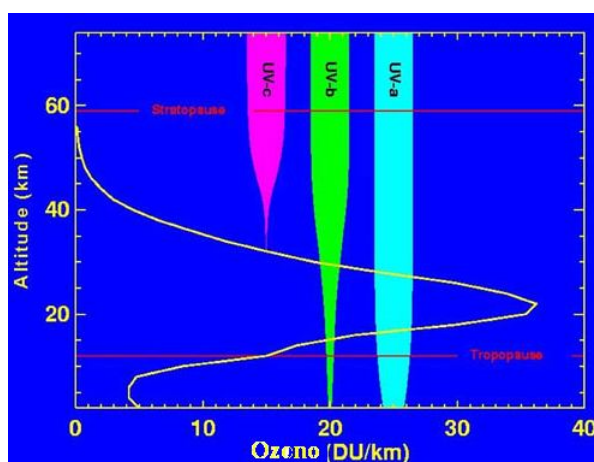


Figura V.2- Penetração das radiações ultra-violeta, UV-C, UV-B e UV-A, na Baixa-Atmosfera, com forte absorção pelo ozono estratosférico.

Pequenas quantidades de radiação UV são importantes para a Vida, pois permitem a formação de Vitamina D, fundamental para o desenvolvimento dos osso. Exposição prolongada a níveis elevados de radiação UV podem provocar reacções químicas indesejáveis, levando, nomeadamente a cancro da pele, o melanoma, de elevada mortalidade. A radiação UV pode também afectar a taxa de crescimento de plantas e aumentar a degradação de borracha e plásticos.

A concentração de ozono na Atmosfera é expressa em unidades Dobson (DU), em homenagem a G. M. B. Dobson ($\approx 1920-1960$), um dos primeiros cientistas a estudar o ozono atmosférico. Dobson construiu um espectrofotómetro, que é o aparelho de referência usado para medir a intensidade da radiação UV solar a quatro comprimentos de onda, dois que correspondem a banda de absorção pelo ozono e

outros dois que não são absorvidos pelo ozono. Uma unidade Dobson, 1 DU, é definida como sendo 0,01 mm de espessura de ozono nas condições normais de pressão e temperatura (PTN), temperatura de 0 °C e pressão de 1 atm. Se todo o ozono sobre uma determinada área fosse comprimido, a PTN, formaria uma camada de cerca de 3 mm de espessura, ou seja 300 DU. Na Estratosfera, como o próprio nome quer dizer, as massas de ar encontram-se estratificadas, pelo que alterações na composição porventura verificadas, dificilmente serão corrigidas, pois que a homogeneização é dificultada. Embora o estudo dos processos físicos e químicos que ocorrem na Estratosfera seja menos acessível que o da Troposfera, ele reveste-se de grande importância devido à constante troca de espécies químicas que tem lugar entre ambas, apesar de dificultada pela acção tamponante da Tropopausa. À Estratosfera, depois da Estratopausa, com temperaturas de cerca de 0 °C, seguem-se a Mesosfera até cerca de 80 km e -80 °C e a Termosfera até cerca de 500 km e elevadas temperaturas que favorecem a ionização da matéria, pelo que abrange a zona da Ionosfera. A partir da Termopausa a matéria escapa à acção atractiva da gravidade terrestre e se atinge-se a Exosfera. No Equador, a radiação solar é absorvida ao máximo pela superfície terrestre, em contraste com as regiões dos Pólos, cobertas de gelo, onde a energia emitida é muito superior à absorvida. O balanço entre a energia emitida e a recebida determina a temperatura à superfície terrestre, mais alta no Equador e mais baixa nos Pólos. Tendendo a equilibrar a temperatura, os gases quentes do Equador deslocam-se para os Pólos, enquanto se criam correntes de ar frio em sentido inverso. O modelo é mais complexo, com mais componentes que as descritas, resultantes, por exemplo, do movimento de rotação da Terra.

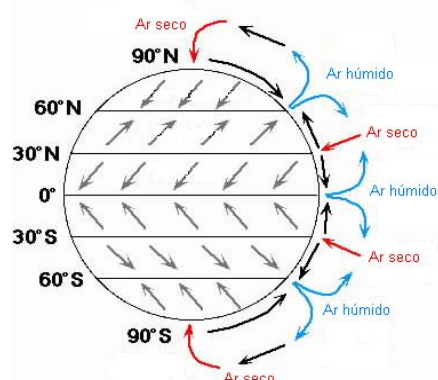


Figura V.3- Esquema geral de circulação do ar à superfície da Terra.

Em termos gerais, no Equador e a 60° Norte, ou Sul, sobe ar húmido que tende a formar nuvens e a provocar precipitação; desce depois, seco, nos Trópicos, a 30° e nos Pólos, Figura V.3. Além destes movimentos ao longo da superfície e dado que a temperatura também diminui em altitude, “o ar quente sobe” e ocorre transporte das massas de ar na vertical. A Troposfera é, portanto, o cenário onde há ventos e correntes de ar, com, respectivamente, deslocação vertical e horizontal das massas de ar.

É na Troposfera que se desenvolvem os fenómenos de interacção entre a Atmosfera, a Hidrosfera, a Litosfera e a Biosfera. É o local onde, a par dos fenómenos naturais, se desenrolam as actividades antropogénicas e ocorre a poluição, que, sendo de origem local, acaba por se repercutir a nível regional e mesmo global. Os poluentes são transportados a cerca de 1 km de altitude, CLA, onde se podem dissolver nas nuvens e viajar para altitudes superiores. Cada substância poluente, de acordo com as

respectivas propriedades, pode contribuir para mais do que um efeito indesejável. Em termos gerais, para além da toxicidade associada ao aumento da concentração e às situações de prolongada exposição, os problemas locais e globais identificados e alvo de tentativa de medidas preventivas e correctivas são o Efeito de Estufa o Nevoeiro Fotoquímico, as Chuvas Ácidas, e o Buraco Estratosférico do Ozono.

EFEITO DE ESTUFA

De entre as questões ambientais preocupantes, o Efeito de Estufa é talvez a mais amplamente abordada, quer pelos especialistas das mais variadas especialidades, cada um na sua perspectiva, quer pelo público em geral. Neste, como em qualquer outro caso, o problema surge quando se passa dos valores naturais, isto é normais ou espectáveis, do parâmetro de qualidade pertinente para este fenómeno, para valores anormais.

Pelo aquecimento provocado pelas radiações incidentes, a superfície da Terra emite radiação infra-vermelha para a Atmosfera, onde cerca de 70% são absorvidas pelos gases, partículas em suspensão e nuvens, que podem reemitir para a superfície, reforçando o aquecimento, Figura V.4.



Figura V.4- Incidência da radiação solar e forçamento radiativo dos gases de estufa.

Os gases que, pela sua elevada absorptividade das bandas de absorção contribuem para este fenómeno do forçamento radiativo, são designados, por associação de ideias e por semelhança dos efeitos, gases de efeito de estufa, sendo fundamentalmente, CO_2 , CH_4 , O_3 , H_2O , NO_x , NH_3 , SO_2 , N_2O e compostos orgânicos halogenados, CFC. O calor do Sol é assim retido pela camada de gases atmosféricos que funciona como uma

redoma protectora. A análise dos gases aprisionados nas camadas de gelo polares e a comparação com a atmosfera actual, revelou aumentos das concentrações destes gases nos últimos 300 anos, mas particularmente acentuadas últimos 100. Aumentando a concentração dos gases de estufa na atmosfera aumenta a temperatura. Embora o efeito de estufa seja um fenómeno natural que mantém o planeta aquecido nos limites de temperatura necessários para a manutenção da vida na Terra, o aumento que se tem vindo a verificar, desde a Revolução Industrial do século XVIII, mas mais no último meio século, é altamente preocupante pelas manifestações que vão sendo observadas e pelos cenários que é possível antever. Do aquecimento global que está sucedendo, algumas das consequências são, a fusão dos gelos dos glaciares, a subida do nível das águas do mar, a ocorrência de fenómenos meteorológicos extremos, ou a alteração dos ciclos de vida das espécies biológicas.

Embora o metano tenha elevada absorptividade e tenha um contributo considerável, associado a situações anaeróbias de tratamento de resíduos, algumas práticas agrícolas e zonas pantanosas, o dióxido de carbono, CO_2 , pelo maior tempo de residência e pela elevada quantidade em que é produzido na combustão, essencialmente dos

combustíveis fósseis, carvão e petróleo nas suas várias fracções gasosas (gás natural, CH₄) e líquidas (gasolina, mistura de hidrocarbonetos desde C₄H₁₀ até C₁₂H₂₆), adquire a maior expressão para a dimensão do aquecimento global, Figuras V.5 e V.6. A presença de enxofre, S, em moléculas simples e em compostos sulfurados, nos combustíveis fósseis, leva a que haja também, por reacção com o oxigénio atmosférico, O₂, a formação de óxidos de enxofre, SO₂ e SO₃, gases de estufa. Por sua vez, a energia libertada nas combustões, provoca a produção de óxidos de azoto (NO_x = NO + NO₂) a partir do azoto e do oxigénio atmosféricos.

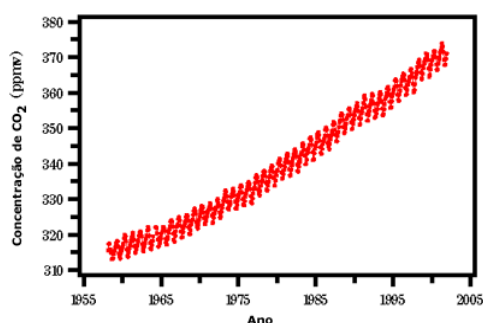


Figura V.5- Aumento da concentração troposférica de CO₂, nas últimas décadas.

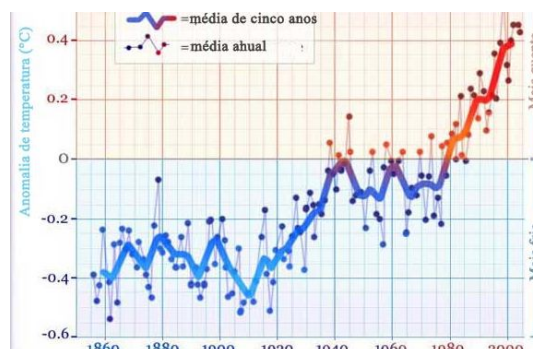
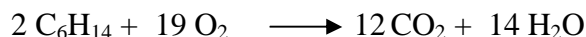


Figura V.6- Aumento do ritmo de aquecimento da Terra.

Para além do contributo para o aquecimento global, estes gases que, dissolvendo-se em água, H₂O, formam respectivamente o ácido sulfúrico, H₂SO₄, e o ácido azótico, ou nítrico, HNO₃, dão origem a outro problema ambiental, o das chuvas ácidas.

Assumindo que a gasolina é, em termos médios, o hidrocarboneto C₆H₁₄, pela sua combustão completa,



verifica-se pela proporção estequiométrica entre reagentes e produtos, que uma mole do hidrocarboneto, ou seja 86 g, dão origem a 6 moles de dióxido de carbono, que pesam 264 g. Tomando em conta que a densidade da gasolina é 0,663 g/cm³ ou seja 0,663 kg/L, resulta que, proporcionalmente, cada litro de gasolina emite 2,035 kg CO₂. Consoante o consumo médio e a respectiva quilometragem, facilmente se calcula a taxa anual com que o veículo contribui para o aumento deste gás de estufa e, conseqüentemente, sobre qual a sua capacidade em contribuir para o aquecimento global. São estes os cálculos que conduzem aos valores publicitados pelas marcas e modelos de automóveis eficientes e tomados em conta pelas autoridades no cálculo do imposto ambiental que afecta o custo de aquisição dos automóveis. De modo análogo, a partir da quantidade de combustíveis fósseis consumidos, se avalia a situação dos países em relação às respectivas taxas de carbono, a fim de conferir o Cumprimento do Protocolo de Quioto e as metas de diminuição da contribuição do Efeito de Estufa. Discutido e negociado em Quioto no Japão em 1997, por ele se propõe um calendário pelo qual os países-membros têm a obrigação de reduzir a emissão de gases do efeito estufa em, pelo menos, 5,2% em relação aos níveis de 1990 no período entre 2008 e 2012, também chamado de “primeiro período de compromisso” (para muitos países, como os membros da UE, isso corresponde a 15% abaixo das emissões esperadas para 2008). A redução dessas emissões deverá acontecer em várias actividades económicas.

Os efeitos observados têm, no entanto, felizmente, sido inferiores aos estimados tomando exclusivamente em conta a propriedade do aquecimento dos gases. O aumento da pressão dos gases na atmosfera contribui para aumentar a sua solubilidade na água do mar. O mar, na sua grande extensão, tem assim contribuído como sumidouro dos gases de estufa, minimizando o seu efeito. No entanto, o aumento da concentração de dióxido de carbono na água provoca a sua acidificação que pode afectar os sistemas biológicos; entre outros efeitos pode reduzir a disponibilidade de carbonatos de cálcio na água do mar, incluindo um especialmente importante conhecido como aragonite, que é usado por uma enorme variedade de organismos para construção de conchas. Juntamente com a formação de gases, na combustão ocorre simultaneamente o aumento das partículas em suspensão na Atmosfera, por exemplo carbono negro, C, e cinzas, que, pela dispersão das radiações, alteram as propriedades ópticas contribuindo para diminuir o efeito de estufa. A água, pelas suas características contribui simultaneamente com comportamentos que favorecem, outros que diminuem, o efeito de estufa.

ENERGIAS ALTERNATIVAS

O Protocolo de Quioto estimula os países signatários a cooperarem entre si, através de algumas acções básicas para combater o aquecimento global.

Como substitutos dos combustíveis fósseis têm-se desenvolvido biocombustíveis, ex: bioetanol, biodiesel, biogás, biomassa, e biometanol, derivados de plantas oleaginosas, biomassa florestal, cana-de-açúcar e outras matérias orgânicas. Em Portugal, o Decreto-Lei nº 62/2006, transpõe a Directiva nº 2003/30/CE e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis. Os biocombustíveis são fontes de energia renováveis e, embora ardam com formação de CO₂, não são considerados no cômputo do carbono, em termos de efeito de estufa, na medida em que, ao serem recultivadas as plantas que lhes deram origem, estas incorporam de novo o carbono, na composição da respectiva matéria orgânica. Mas a satisfação de, aparentemente, ter resolvido um problema ambiental de grande monta, tem sido ofuscada pela divulgação de factos que trazem problemas acrescidos. O Prémio Nobel da Química, Paul Crutzen alertou recentemente que, ao contrário dos combustíveis fósseis, os biocombustíveis são derivados de matéria orgânica rica em compostos azotados, libertando protóxido de azoto, N₂O, para a Atmosfera, contribuindo para agravar o efeito de estufa.

O protóxido de azoto, N₂O, também chamado gás hilariante, é um gás incolor, não inflamável e de odor ligeiramente doce. É obtido pela decomposição térmica do nitrato de amónio ou de hidroxilamina. Tem propriedades anestésicas e analgésicas quando usado em proporções elevadas.

Várias formas alternativas de energia têm vindo a ser exploradas e introduzidas. Em Portugal, a energia hidroeléctrica é, desde há meio século, uma forte realidade, graças à existência de uma interessante rede de rios, com considerável número de barragens, onde a energia potencial da água, é convertida em energia cinética que, fazendo rodar turbinas, gera energia eléctrica, que é depois distribuída a grandes distâncias, por cabos condutores de electricidade. Também esta forma de geração de energia não é isenta de problemas, sendo-lhe apontada a questão da estagnação das águas das lagoas a montante da queda das águas e localização de pesadíssimas massas de água sobre as formações geológicas.

Outras formas de energias renováveis, limpas, com número crescente de aplicações, têm vindo a adquirir expressão. Já com considerável implantação, citamos a energia solar, quer para aquecimento, quer para produção fotovoltaica de energia eléctrica e a energia eólica. A energia gerada por células electroquímicas, empilhadas em série é conhecida desde A. Volta (1745-1827) e a sua utilidade é por demais reconhecida; estão-lhe associados os problemas das contaminações ambientais pelos resíduos metálicos dos eléctrodos e pelas soluções ácidas do electrólito. As pilhas de combustível (hidrogénio), não poluentes, surgem como grande promessa, havendo já protótipos de veículos automóveis que as estão a utilizar. Não utilizando outros reagentes que não a água, a pilha de hidrogénio baseia o seu funcionamento na electrólise da água. O hidrogénio produzido, combustível, e o oxigénio do ar, comburente, reagem produzindo água e libertando electrões, para um circuito eléctrico externo. O hidrogénio e o oxigénio consumidos são também constantemente renovados no processo e a própria energia para a electrólise da água pode ser solar ou eólica, Figura V.7.



Figura V.7- Demonstração da pilha de hidrogénio no Museu da BMW, em Munique-Alemanha.

AERROSSÓIS ATMOSFÉRICOS

Toda a matéria é formada a partir de átomos dos elementos, que ou simples ou combinados com outros átomos do mesmo elemento ou de outros constituem moléculas das mais variadas substâncias. Os átomos têm dimensão da ordem do Angstrom (10^{-8} cm, ou seja 10^{-10} m) e as moléculas têm a dimensão que daí resultar, geralmente da ordem dos nanómetros, nm, isto é 10^{-9} m. Partículas deste tamanho não são perceptíveis ao olho humano, sendo-o apenas ao microscópio com ampliação de algumas ordens de grandeza. Apenas nos apercebemos da matéria que nos rodeia, à escala macroscópica de aglomerados de moléculas microscópicas. Além dos gases, o

mais baixo estado de agregação da matéria, existem em suspensão na Atmosfera, partículas líquidas ou sólidas, os aerossóis, agregados de moléculas, de dimensões superiores e inferiores ao micrómetro, $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$, fracção grosseira e fracção fina, respectivamente. A matéria particulada (PM), surge, ou por entrada directa na Troposfera, aerossóis primários, ou de forma secundária, por transformação de espécies químicas já aí existentes. Os aerossóis secundários são tipicamente fracção fina. A sua recolha para análise é, de forma geral, efectuada por amostragem activa, em que por acção de bombas de aspiração de ar, o ar é forçado a passar por impactores (PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$) que os seleccionam de acordo com o seu diâmetro hidrodinâmico ($\leq 10\ \mu\text{m}$ e $\leq 2,5\ \mu\text{m}$, respectivamente), após o que são retidos em filtros de porosidade seleccionada. Consoante as fontes de onde provêm classificam-se também em naturais e antropogénicos, de natureza mineral ou biogénica. Exemplos de fontes naturais são os vulcões, a erosão das rochas, as areias do deserto, as gotículas de água da superfície do oceano, a respiração dos seres vivos e o sulfureto de dimetilo, CH_3SCH_3 (DMS), emitido pelas algas. As fontes antropogénicas representam a grande maioria, 75%, sendo o Hemisfério Norte o maior contribuinte, 90%, com predominância para os produtos de combustão de petróleo, carvão e biomassa, produtos de refinarias, de cimenteiras, da indústria química. Atmosferas urbanas e marinhas, são exemplos de situações que estão associadas a massas de ar com composições-tipo em gases e aerossóis, inerentes às características de fundo e às actividades que aí se desenvolvem e que, de acordo com condições meteorológicas, direcção e sentido do vento, se podem fazer sentir a maior ou menor distância.

Uma vez formados, os aerossóis podem crescer por condensação de espécies pouco voláteis à superfície, ou por coagulação devida ao choque entre partículas mais pequenas em constante movimento (ex: movimento Browniano, acção da gravidade, efeitos electrostáticos). Os aerossóis desempenham um importante papel como núcleos de condensação de nuvens, CCN. Ao formarem-se gotas de água, estas dissolvem gases e aerossóis, podendo inclusivamente proporcionar a ocorrência de reacções químicas; quando a água se evapora, o resíduo seco tem composição diferente da dos aerossóis originais, tendo ocorrido processamento dos aerossóis. Como partículas de pequenas dimensões, que são, em grande número, os aerossóis representam um meio favorável a fenómenos de superfície em elevada dimensão, com adsorção de espécies químicas à superfície das partículas. São, assim, catalisadas transformações, que de outra forma poderiam não ocorrer.

Apesar de absorverem a radiação emitida pela Terra, contribuindo com efeito semelhante ao dos gases de estufa, os aerossóis atmosféricos reflectem a radiação proveniente dos raios solares, diminuindo a radiação solar que atinge a Terra provocando abaixamento da temperatura, Figura V.8. No entanto, como os aerossóis têm um tempo de residência na Atmosfera de horas a semanas, ao fim das quais se depositam por via seca ou por via húmida, e os gases têm tempos de residência que podem ser de anos, a resultante dos efeitos é no sentido da continuação do aquecimento.

Os aerossóis afectam as propriedades ópticas da atmosfera, actuam sobre o clima e, ao serem inalados e depositados nas vias respiratórias, afectam a saúde, por mecanismos ainda não bem conhecidos.



Figura V.8- Efeitos dos aerossóis nas propriedades ópticas da Atmosfera e no clima.

Os aerossóis formados na Troposfera, embora sem grande facilidade, podem escapar-se para a Estratosfera.

NEVOEIRO FOTOQUÍMICO

O nevoeiro fotoquímico, mais conhecido por *smog* (palavra inglesa construída em meados do século XX para descrever o fenómeno que ocorria na cidade de Londres: *smoke*/nevoeiro + *fog*/fumo) é um fenómeno de zonas urbanas e industriais, resultante da poluição proveniente, particularmente, da queima de combustíveis fósseis. Chama-se de “nevoeiro” devido às características ópticas que a atmosfera adquire, como que uma nuvem de poluição, e “fotoquímico” pelo papel que a luz do Sol tem nas transformações químicas que ocorrem durante a evolução do fenómeno.

Na combustão incompleta, típica de um motor de explosão de um automóvel, o combustível (hidrocarbonetos) reage com o comburente (oxigénio do ar), dando origem a monóxido e dióxido de carbono e água. Como há emissão de vapores, perdas de combustível e a queima não é completa, são libertados resíduos de compostos orgânicos voláteis (VOC). O azoto atmosférico pode também dar origem a óxidos de azoto, NO_x (NO e NO₂).



O fenómeno não depende apenas das substâncias químicas que estão presentes, mas também das condições de temperatura e humidade. O *smog* desenvolve-se em situações de inversão de temperatura, ou seja, situações em que, ao contrário de um normal abaixamento sucessivo da temperatura, em altitude, se observa na Atmosfera, junto à superfície, uma temperatura mais baixa do que em camadas ligeiramente acima, mas abaixo da camada limite atmosférica, Figura. V.9 Assim, os gases e as partículas emitidas ficam retidos no que se pode considerar como um vaso de reacção. Com o nascer do Sol, e por acção da energia do solar, os óxidos de azoto e os compostos orgânicos reagem, originando ozono, substância fortemente oxidante.

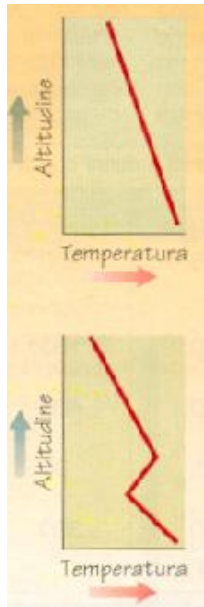


Figura V.9-Inversão de temperatura a baixa altitude, condição para a formação de nevoeiro fotoquímico.

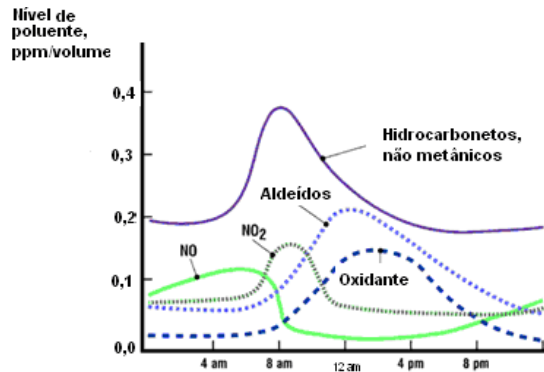


Figura V.10-Evolução da composição de uma atmosfera típica de smog ao longo do dia.

Ao longo da manhã, com a entrada de veículos nas cidades e com a laboração de unidades industriais, vai entrando monóxido de azoto e hidrocarbonetos para a Atmosfera, que vão alimentando a formação de ozono, O_3 , que reage com NO oxidando-o a NO_2 , e com os hidrocarbonetos oxidando-os a aldeídos, ácidos e cetonas, de elevada agressividade para os organismos, causando irritação dos olhos e das vias respiratórias, Figura V.10. Episódios de *smog* que fizeram história, por exemplo em Los Angeles, nos Estados Unidos da América, na cidade do México e em São Paulo, no Brasil, provocaram maior número de mortes que acidentes de automóvel.

O dióxido de azoto é uma substância de cor castanho-avermelhada, de cheiro forte e irritante, que, além de alterar a visibilidade, pode dar origem a ácido nítrico, bem como a nitratos orgânicos que contribuem para fenômenos de forte impacto ambiental, como sejam as chuvas ácidas e a eutrofização de lagos e rios.

Com o aproximar do meio dia, o ar vai aquecendo, vai ficando menos denso, sobe, a temperatura do ar começa a homogeneizar e termina a situação de inversão de temperatura; há dispersão dos poluentes e cessa o episódio de *smog*. No Inverno pode suceder que não haja aquecimento suficiente e a situação de *smog* pode-se prolongar por vários dias. Factores meteorológicos e topográficos, como localização em vales e fraca circulação de ar, podem aumentar a ocorrência de *smog*, mas se as emissões forem suficientemente baixas ele não tenderá a ocorrer. Por isso e para segurança, as autoridades, em situações particularmente críticas, têm imposto limitações à entrada de veículos automóveis dentro das cidades.

OZONO TOTAL E OZONO TROPOSFÉRICO

O ozono, O_3 , é muito menos comum na Atmosfera do que o oxigénio diatómico, O_2 . Em cada 10 milhões de moléculas de gases que constituem o ar, cerca de 2 milhões são de oxigénio e apenas 3 moléculas são de ozono. Em 1929 e 1930, Chapman publicou a sua teoria da formação e destruição do ozono. As reacções propostas foram posteriormente confirmadas e são denominadas “Reacções de Chapman”. Estas reacções mostram como o oxigénio e o ozono se transformam um no outro. O ozono, O_3 , forma-se e destrói-se por fotólise, por acção da luz do Sol, quer na Troposfera, quer na Estratosfera onde é mais estável, e se encontra em elevada concentração. Forma-se a partir da destruição de moléculas do oxigénio, O_2 , com quebra das ligações entre os átomos de oxigénio, dando origem a radicais livres, reactivos, que se unem a moléculas de oxigénio diatómico. Por sua vez destrói-se pela quebra das ligações entre os três átomos da molécula de O_3 , voltando a formar oxigénio diatómico. A destruição das moléculas do oxigénio, O_2 , por quebra das ligações entre os átomos, requer mais energia que a destruição das moléculas de ozono. Por isso as reacções respectivas acontecem a comprimentos de onda diferentes das radiações solares. Com equilíbrio entre as reacções, a concentração média de ozono manter-se-ia constante na Atmosfera.

Formação de Ozono	Destruição do Ozono
$O_2 \xrightarrow{\lambda < 200 \text{ nm}} 2 O$	$O_3 \xrightarrow{200 < \lambda < 300 \text{ nm}} O + O_2$
$O + O_2 \longrightarrow O_3$	$O + O_3 \longrightarrow 2 O_2$

Sendo o fenómeno dependente da energia solar, os níveis de ozono na Troposfera variam conforme as estações do ano, sendo mais elevados na Primavera e no Verão. Por motivos análogos, além desta variação sazonal, observa-se também uma variação ao longo do dia. O processo de formação de ozono acontece na Troposfera naturalmente, também por descargas eléctricas quando ocorrem trovoadas. A presença de ozono é facilmente reconhecível pelo cheiro característico; a própria palavra ozono tem origem na palavra grega “ozein”, que significa odor. Uma situação em que se sente a presença de ozono, essa já não natural, é junto às fotocopiadoras, em que terá sido formado precisamente por acção da energia das lâmpadas da máquina. Em elevadas concentrações, o ozono é perigoso para a saúde humana, e para outros seres vivo, designadamente plantas, havendo valores-limite de segurança de referência. Por isso as entidades públicas emitem sinais de alerta para as populações, particularmente nas épocas estivais.

Designação	Valor / $\mu\text{g m}^{-3}$	Período considerado
Limiar de protecção da saúde	110	média em 8 horas
Limiars de protecção da vegetação	200	média de 1 hora
	65	média em 24 horas
Limiar de informação da população	180	média de 1 hora
Limiar de alerta à população	360	média de 1 hora

Estes valores são bastante mais elevados que o valor a partir do qual o ozono pode ser pressentido através do cheiro.

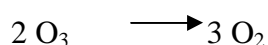
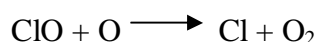
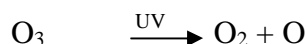
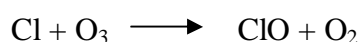
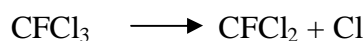
O ozono troposférico não é emitido em quantidades significativas, directamente pelas actividades do Homem. Tem no entanto vindo a aumentar através da libertação de óxidos de azoto e de hidrocarbonetos, pela queima intensiva de combustíveis pelos automóveis, nas instalações industriais e de outras fontes. Na Troposfera, o aumento do ozono, contribui também para o aquecimento, como gás de estufa, que é. A capacidade oxidativa do ozono é, no entanto benéfica para fins de eliminação de microrganismos e destruição de matéria orgânica indesejável. É aplicado, como desinfectante, no tratamento de águas de abastecimento público, de aquários e águas industriais, bem como na indústria alimentar, e, como agente branqueador na indústria do papel e dos têxteis. Dado que é altamente instável, decompondo-se com formação de oxigénio, com tempo de meia vida (tempo que a concentração leva a reduzir-se a metade) da ordem de 30 min, o ozono tem que ser produzido, por acção de lâmpadas de ultra-violeta, no local onde vai ser usado.

BURACO ESTRATOSFÉRICO

Paul Crutzen, Mario Molina e Sherwood Roland foram laureados com o Prémio Nobel da Química, em 1995, pelo seu trabalho sobre o mecanismo de formação e decomposição do ozono. Mostraram a forma como a camada estratosférica do ozono é afectada por substâncias produzidas e lançadas para a Atmosfera pelo Homem, nas suas múltiplas actividades do mundo moderno. Se, por um lado, como vimos, poluentes, principalmente óxidos de azoto, NO_x, e compostos orgânicos voláteis, VOC, de emissões dos veículos automóveis e de instalações industriais, levam ao aumento do ozono troposférico, por outro, na Estratosfera levam a que reajam cataliticamente com o ozono destruindo-o. Estes óxidos são formados na Estratosfera a partir da decomposição do óxido N₂O, que resulta de transformações microbiológicas ao nível do solo. A demonstração desta relação entre os microrganismos e a espessura da camada do ozono, levou ao desenvolvimento de uma nova área de investigação científica, dos ciclos biogeoquímicos.

Numa expedição ao Pólo Sul, estes cientistas encontraram resultados intrigantes, que os levou a pôr em causa a qualidade das suas medições de ozono na Estratosfera, feitas com equipamento de laboratório que montaram em Terra, já que, medidas simultâneas efectuadas automaticamente pelo **Total Ozone Mapping Spectrometer**, TOMS, a partir do espaço, não confirmavam as suas observações. Após cuidadosa revisão de equipamentos e procedimentos, fizeram, cinco anos mais tarde, nova expedição, que lhes confirmou os valores medidos, inesperadamente baixos. Os valores anteriormente fornecidos pelo TOMS tinham sido erróneos. Terão chegado à conclusão que o aparelho tinha sido mal programado, pois tinham-lhe sido impostos limites de leitura de concentração de ozono superiores, já que ninguém esperava que os valores pudessem, de facto, ser tão baixos. Estava-se no mês de Outubro, Primavera no Hemisfério Sul, o que, ao contrário, favoreceria concentrações mais elevadas. Estavam numa região polar, para onde a circulação de ar troposférico tende a transportar os poluentes, que aí atingem as mais elevadas concentrações. As temperaturas extremamente baixas, -80 °C, levam à formação de nuvens especiais, as nuvens estratosféricas polares, constituídas por microcristais de gelo, matéria particulada onde os poluentes, designadamente ácido nítrico e compostos orgânicos substituídos com cloro e flúor, os clorofluorcarbonetos, CFC tinham sido fortemente adsorvidos. Estas

nuvens foram determinantes para o fenómeno. Atingida a Primavera, os CFC foram desadsorvidos, sendo fortemente injectados na Estratosfera. Aí, sob a forte incidência de radiação ultravioleta, altamente energética, os CFC, que, na Troposfera, são compostos muito estáveis, reagiram. As ligações entre os átomos centrais de carbono e os átomos de cloro romperam-se dando origem a radicais de cloro que passaram a reagir com as moléculas de ozono, destruindo-as.



Não se consumindo no processo, cada radical de cloro, entra num ciclo de destruição catalítica de milhares de moléculas de ozono. A elevada rarefacção verificada na camada do ozono levou a que se apelidasse de Buraco do Ozono. A importância desta descoberta, sobre o papel decisivo das reacções heterogéneas, levou a passar a contemplar o papel dos aerossóis na Física e na Química da Atmosfera.

Pela primeira vez o Homem tomou consciência da forma subtil como, inconscientemente vinha, ao longo de décadas, a perturbar o sistema climático mundial à escala global. E foi também a primeira vez que se seguiu uma rápida resposta à escala mundial, com, segundo Kofi Annan (Secretário Geral das Nações Unidas, Prémio Nobel da Paz em 2001) a considerar o Protocolo de Montreal, de 16 de Setembro de 1987, sobre as substâncias que diminuem a camada do ozono "...o mais bem sucedido acordo...". Mais de 60 países assinaram, comprometendo-se a reduzir em 50% o uso de CFC até finais de 1999, já que o único método conhecido de protecção da camada do ozono é limitar a emissão dos produtos que o danificam e substituí-los por outros mais amigos do ambiente, adequados para as mesmas aplicações, o que não é fácil.

No Pólo Norte, onde as temperaturas não são tão baixas como no Pólo Sul, as nuvens estratosféricas polares existiam em menor escala e não foi encontrado, na época, buraco de ozono. A situação tem-se alterado e veio posteriormente a verificar-se também o fenómeno, havendo indicadores de que a situação poderá estar a aproximar-se da da Antárctida, Figura V.11.

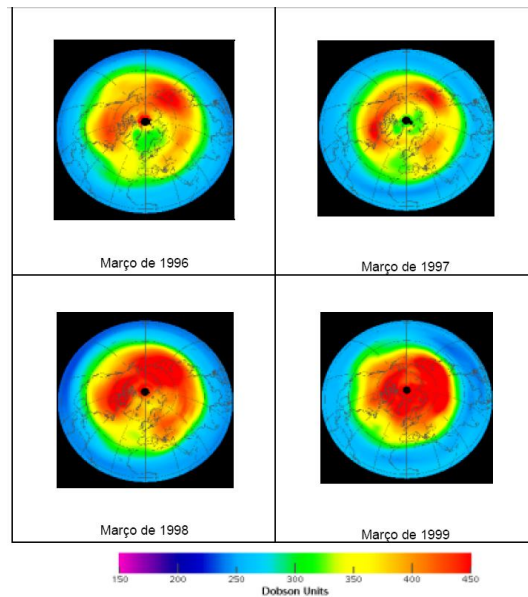


Figura V.11- Desenvolvimento do Buraco de Ozono sobre o Pólo Norte.

Há indícios de que Protocolo está a conseguir os objectivos de que o sistema recupere, o que a acontecer, será lento, tanto pela fraca mistura das espécies químicas na Estratosfera, como porque nem todos os compostos que podem eventualmente interagir com o ozono terão sido proibidos.

Dada a elevada absorptividade da radiação UV pelo ozono, ele constitui um filtro eficaz destas radiações, particularmente UV-C e UV-B, limitando a quantidade que atinge a superfície da Terra, logo protegendo os seres vivos de radiações extremamente energéticas, capazes de provocar alterações químicas indesejáveis. A rarefacção da camada de ozono, aumentando a possibilidade de passagem de radiações UV, constitui um problema e uma ameaça à Humanidade. A Austrália, País do Hemisfério Sul, encontra-se localizado na direcção do Buraco do Ozono, razão pela qual existe um problema nacional de saúde pública, pelo forte risco de cancro da pele e de outras situações patológicas. Mas, do mesmo modo, noutras regiões, particularmente no Verão, se impõe prevenção, evitando a exposição solar, particularmente nas horas de maior incidência da radiação UV, usando roupas que protejam o corpo do contacto com a radiação e aplicando cremes protectores.

Referências

- Brimblecombe, P.
“Air composition and chemistry”
Cambridge University Press, 1986.
- Mészáros, E.
“Global and Regional Changes in Atmosphere Composition”
Lewis Pub., Boca Raton, 1993.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.
“Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change”
John Wiley and Sons, 1998.
- <http://www.meteo.pt/pt>

VI - A ÁGUA E AS MUITAS ÁGUAS

**Todos os rios vão dar ao mar e o mar não transborda;
Vão desaguar donde saíram para tornarem a correr.**

Eclesiastes 1.7

A ÁGUA

A água existe na mesma quantidade desde a formação da Terra, há 4,5 biliões (aqui o mesmo que mil milhões) de anos. Apenas passa por constantes modificações, no que se chama Ciclo da Água.

QUANTAS ÁGUAS HÁ?

Há um composto químico, a água, de fórmula molecular H_2O . Como qualquer espécie química, a substância água tem características próprias. Há, por outro lado, inúmeras misturas, homogéneas e heterogéneas, de água com outras substâncias sólidas, líquidas e gasosas.

Composição da Água

A água é uma substância composta pelos elementos, oxigénio, O e hidrogénio, H, na proporção 1:2. Uma maneira de provar esta afirmação é através da electrólise da água.

ELECTRÓLISE DA ÁGUA

Num voltímetro, vaso onde é colocado o líquido, neste caso água, no qual mergulham dois eléctrodos (ânodo, positivo, +, e cátodo, negativo, -) por exemplo de carbono, C, e entre os quais se aplica uma diferença de potencial), Figura VI.1, coloca-se água ligeiramente acidulada com ácido sulfúrico, H_2SO_4 (ou alternativamente com borato de sódio ou hidróxido de sódio) para aumentar a condutividade eléctrica do meio.

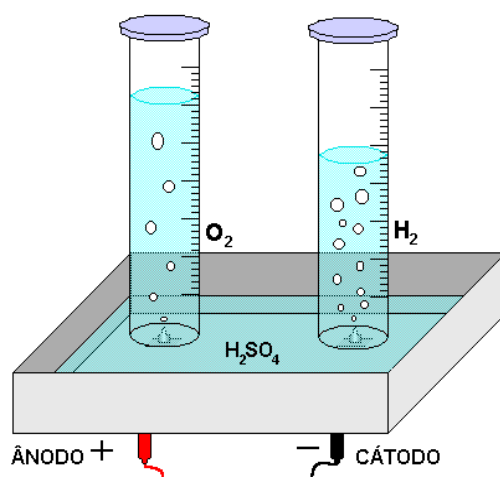
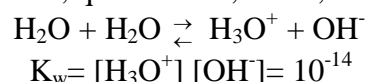


Figura VI.1- Electrólise da água, com formação de oxigénio e hidrogénio.

Auto-Ionização da Água- A água pura não contém unicamente moléculas H_2O . Um litro de água, H_2O , de massa molar 18 g mol^{-1} , pesa 1 kg, o que corresponde a $55,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Algumas dessas moléculas, uma em cada dez milhões de moles de

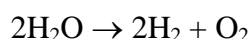
moléculas H_2O , ionizam-se. Uma molécula de água reage com outra, originando um ião H_3O^+ e um OH^- , que existem, então, na concentração $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, cada; $\text{pH}=7$.



Sobre os eléctrodos invertem-se dois tubos graduados cheios de água. Aplica-se uma corrente eléctrica (pode-se usar uma bateria de automóvel) e verifica-se a produção de gases com abaixamento do nível da água em ambos os vasos, embora em volumes diferentes em cada um. No cátodo liberta-se o dobro do volume de gás em relação ao que se liberta no ânodo.

A identificação dos gases pode ser feita respectivamente, pelas suas propriedades de combustível, H_2 e de comburente, O_2 . Removem-se os tubos com os gases. Ao vaso catódico aproxima-se um fósforo incandescente; o gás arde com uma combustão rápida e explosiva, associada ao som de um silvo agudo, característico das misturas de hidrogénio com ar. No vaso anódico introduz-se um pavio incandescente, cuja combustão se torna mais viva, porque é alimentada pelo oxigénio.

Obtiveram-se, portanto, as substâncias elementares $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ na proporção em que os respectivos átomos existem na molécula de água



IDENTIFICAÇÃO DA ÁGUA

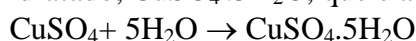
Para identificar uma substância recorre-se a algumas das propriedades que lhe são características.

No laboratório, quando se quer testar a presença da água, utiliza-se geralmente um processo qualitativo prático de identificação, que se baseia na observação de mudança de cor do sulfato de cobre, Figura VI.2.



Figura VI.2- Reacção de hidratação de sulfato de cobre anidro.

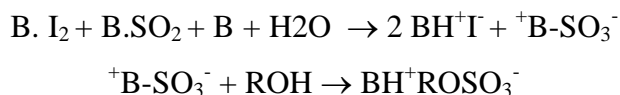
O sulfato de cobre anidro, CuSO_4 , é branco. Pela adição de água forma-se o sulfato de cobre hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que é azul



Por aquecimento do sulfato de cobre hidratado liberta-se água e obtém-se de novo o sulfato de cobre anidro.

Quantitativamente, a água, acompanhando, por exemplo azeite e outros óleos, pode-se determinar por destilação com arrastamento de vapor (com xileno), recebendo o

vapor condensado em proveta graduada, onde são visíveis as duas fases e os respectivos volumes mensuráveis. A água presente, mesmo a níveis vestigiários, em muitas substâncias sólidas ou líquidas, tais como, polímeros, alimentos, ou solventes orgânicos, é vulgarmente avaliada por uma titulação de Karl Fischer, baseada numa reacção redox, específica para a água, em que iodo, I_2 é reduzido a ião iodeto, I^- na presença de uma base orgânica, B (piridina, imidazola, ou dietanolamina) e álcool, ROH:



ESTRUTURA DA ÁGUA

Cada molécula é constituída por um átomo de oxigénio ligado a dois átomos de hidrogénio por ligações simples, Figura VI.3.

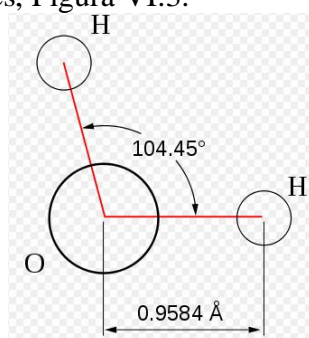


Figura VI.3- Estrutura da Molécula de Água.

Como resultado do momento dipolar, m , de cada ligação, $m = q d$ (cargas q à distância d), a água apresenta polaridade, com carga negativa do lado do oxigénio, segundo a direcção do momento dipolar total da molécula. O momento dipolar da água é 1,84 D, não tão exageradamente alto que justifique as suas propriedades aparentemente anómalas

Apesar de ser constituída por moléculas leves ($M=18 \text{ g mol}^{-1}$), a água, H_2O , tem pontos de fusão e de ebulição elevados. A energia necessária para evaporar 1g de água ΔH_{ebul} , no seu ponto de ebulição, é grande, se comparada, por exemplo, com amoníaco, NH_3 e fluoreto de hidrogénio, HF , hidretos dos elementos entre os quais o oxigénio se situa na Tabela Periódica:

	NH_3	H_2O	HF
M	17	18	20
$T_{\text{fusão}}/^\circ\text{C}$	-78	0	-83
$T_{\text{ebul}}/^\circ\text{C}$	-33	100	20
$\Delta H_{\text{ebul}}/\text{J g}^{-1}$	1373	2268	1512
Permitividade relativa a 0°C	19,6	88,0	83,6

As propriedades da água à escala macroscópica, quando se manipula elevado número de moléculas, resultam do que sucede à escala microscópica, em cada molécula e na interacção com moléculas vizinhas.

OS AGREGADOS MOLECULARES

No estado de vapor, a temperaturas elevadas e baixas pressões, as moléculas de água encontram-se com a menor organização possível, com movimentos desordenados. As moléculas estão afastadas, exercendo, umas em relação às outras, interações mínimas. Nestas circunstâncias a água não tem manifestações anormais. À medida que se comprime e arrefece, as moléculas movem-se menos rapidamente e aproximam-se. As interações tornam-se mais importantes. Atracções de van der Waals e entre dipolos contribuem para a tendência relativa da água para o estado líquido.

No estado sólido, a água forma cristais de gelo, onde cada molécula está rodeada por outras quatro numa estrutura em diamante. A menor distância entre núcleos de oxigénio é 2,78 Å. A estrutura do gelo é consideravelmente aberta, o que é consistente com a sua baixa densidade. O volume específico do gelo é $1,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; no empacotamento de esferas de 2,76 Å, 1 g ocuparia $0,50 \text{ cm}^3$, isto é, cerca de metade, havendo outro tanto espaço vazio.

As forças que unem as moléculas de água na estrutura do gelo são ligações por pontes de hidrogénio. As ligações de hidrogénio têm cerca de um décimo da força das ligações covalentes entre O e H na molécula. São, no entanto, muito superiores às forças de van der Waals e às forças dipolo-dipolo. Todas as pontes O-H-....-O, no gelo, são lineares. É isto que obriga a que as moléculas se afastem e que a estrutura do gelo seja aberta.

Ao aquecer gelo, as pontes de hidrogénio dobram e algumas quebram-se. A estrutura destrói-se e as moléculas de água aproximam-se. As pontes de hidrogénio persistem na água líquida o que se manifesta na elevada temperatura de ebulição.

Nos compostos onde existem, as pontes de hidrogénio manifestam-se. A maioria dos processos biológicos, desde a construção das proteínas numa célula até à atracção da sujidade à pele, envolve pontes de hidrogénio.

As ligações de hidrogénio mantêm as moléculas em grandes agregados com momentos dipolares muito superiores ao de uma molécula. Isto é particularmente verdade para água, que contém redes tridimensionais de moléculas.

CRITÉRIOS DE PUREZA

A água, H_2O , existe em três estados físicos de agregação, sólido (gelo), líquido (água) e gás (vapor de água).

Cada substância é caracterizada pelo seu ponto de fusão e pelo seu ponto de ebulição. Por aquecimento (calor de fusão) a substância passa do estado sólido ao estado líquido. Quando líquida, a substância pode, por arrefecimento, passar ao estado sólido. A temperatura a que esta mudança de estado físico ocorre, com equilíbrio dinâmico entre as duas fases, chama-se temperatura, ou ponto de solidificação e para cada substância pura, nas mesmas condições de pressão, é igual ao ponto de fusão, $T_{\text{fusão}}$; sem aquecimento, ou arrefecimento, as moléculas movem-se entre a fase sólida e a líquida, num sentido e noutro, a igual velocidade.

Uma substância líquida passa totalmente, por aquecimento (calor de ebulição), ao estado gasoso. A substância gasosa passa, por arrefecimento, ao estado líquido, à temperatura ou ponto de liquefacção. Para cada substância pura, nas mesmas condições de pressão, o ponto de ebulição, T_{ebul} e o ponto de liquefacção coincidem.

Para diferentes substâncias poderá existir um ponto ao qual coexistam as três fases, sólida, líquida e gasosa; é o chamado Ponto Triplo. Para a água ele ocorre a 273,1600

K e 4,58 mm Hg. Isto significa que o gelo, à temperatura de 0°C, tem uma pressão de vapor de água de 4,6 mmHg, o que possibilita a sua sublimação, isto é, a passagem de sólido a vapor, sem passagem pelo estado líquido, Figura VI.4. Esta é a base do processo de liofilização, de enorme importância na preservação de materiais biológicos, como sejam alimentos e sangue.

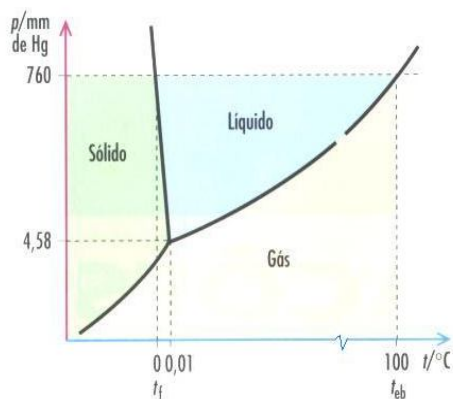


Figura VI.4- Diagrama de fases da água.

À pressão normal de 1 atmosfera (760 mmHg=101325 Pascal) a temperatura a que ocorre a fusão do gelo (ponto de fusão do gelo, ou ponto de solidificação da água) é, por convenção 0°C (leia-se “Celsius”) e o ponto de ebulição da água (ponto de liquefacção do vapor de água) é 100°C.

Não é só a 100°C que existe vapor de água. Às temperaturas correntes há humidade atmosférica, isto é, vapor de água resultante da evaporação parcial de água dos mares, dos rios, etc. Quanto mais alta é a temperatura, maior a quantidade de vapor de água que se liberta para a atmosfera. O aquecimento provoca aumento da pressão de vapor de água. A cada temperatura há uma pressão máxima de vapor de água. A 100°C é de 1 atm = 760 mmHg, ou seja, o mesmo que a pressão atmosférica normal; a água entra em ebulição e passa violentamente ao estado gasoso.

A 10 km de altitude, a que voam os aviões de longo curso, a temperatura atmosférica é de cerca de -50°C. Apesar da temperatura muito negativa, a água está no estado gasoso, pois a pressão é extremamente baixa quando comparada com a pressão atmosférica ao nível médio do mar.

A capacidade calorífica específica da água, 4,184 J g⁻¹ K⁻¹ ou seja a quantidade de calor capaz de elevar de 1°C (ou 1K) a temperatura da água, sem mudança de estado, é maior que para a maioria de outros líquidos. Por isso a água absorve ou cede grandes quantidades de calor com pequenas variações de temperatura, ajudando a manter as condições climáticas nas regiões influenciadas, o que é patente nos valores de amplitude térmica para as cidades de Lisboa e de Beja, menores para a primeira.

O calor fornecido ao sólido puro, calor ou entalpia de fusão, $\Delta H_{fusão}$, é utilizado na destruição do edifício estruturado e o sólido passa a líquido, a temperatura constante. Também as outras mudanças de estado, a solidificação, a ebulição e a liquefacção se fazem a temperatura constante, pondo em jogo o correspondente calor ou entalpia de solidificação, ebulição, ΔH_{ebul} ou liquefacção.

As temperaturas a que ocorrem as mudanças de estado servem para identificar as substâncias e ainda indicam se estão puras ou, pelo contrário, se encontram dissolvidas com outras. Quando em vez de uma substância pura, se tem uma solução, de uma forma geral, não se observam valores constantes para pontos de solidificação ou de ebulição. Este facto funciona como teste de pureza. Assim veja-se o exemplo da água com sal. Ao arrefecer começa-se a formar gelo a uma temperatura inferior a 0°C;

há abaixamento crioscópico, ΔT_c . A fase líquida é uma solução cada vez mais concentrada em sal e a congelação ocorre a temperaturas proporcionalmente mais baixas. Também na ebulição, a água com sal ferve a temperaturas superiores a 100°C; é a elevação ebulioscópica, ΔT_e . Há libertação de vapor de água, deixando atrás uma solução de concentração crescente e com ponto de ebulição subindo na mesma proporção. Excepção, são as misturas azeotrópicas, em que vapor e líquido têm a mesma composição; o líquido converte-se em vapor a temperatura constante. Exemplo, é a mistura azeotrópica de álcool (etanol) e água, em que a temperatura de ebulição da mistura (0,91 mol etanol:0,09 mol água), à pressão atmosférica normal é 78,2°C ($T_{ebul(álcool)} = 78,5^\circ\text{C}$; $T_{ebul(água)}=100,0^\circ\text{C}$), o que impossibilita a obtenção de álcool puro, por destilação.

Preparam-se duas soluções de igual concentração c / mol dm^{-3} , (aproximadamente igual a c' / mol kg^{-1}) para soluções aquosas diluídas), respectivamente em sal das cozinhas e em açúcar, arrefeça-se e meça-se a temperatura a que se inicia a congelação de cada solução. Verifica-se que a congelação se inicia primeiro, isto é a temperatura mais alta, ou seja, com menor abaixamento crioscópico, $\Delta T_c = \Delta T_{fusão}$ para a solução de açúcar.

$$\Delta T_c = \Delta T_{fusão} = k_c \cdot c$$

(k_c é a constante crioscópica do solvente, que, para a água é 1,86 K kg mol⁻¹)

O abaixamento crioscópico na água salgada, $\Delta T_{fusão} = T_{fusão(gelo)} - T_{fusão(água\ salgada)}$ será cerca do dobro do da água açucarada, $\Delta T_{fusão} = T_{fusão(gelo)} - T_{fusão(água\ açucarada)}$. Esta observação está associada ao facto de que o açúcar é uma substância molecular que se dissolve na água apenas com dispersão das moléculas, enquanto o sal é uma substância iónica, que ao dissolver se dissocia completamente na água, dando origem ao dobro de partículas, os iões sódio e cloreto. Este fenómeno está, aliás, na base de um processo de avaliação de graus de dissociação ou de associação.

Soluções Electrolíticas- A água, dada a sua relativamente elevada permissividade eléctrica, é (Lei de Coulomb) potenciadora da separação de partículas com carga, os iões, dos compostos iónicos nela dissolvidos, formando soluções electrolíticas. Os iões, interagindo com os dipolos da água, rodear-se-ão de maior ou menor número de moléculas de água, hidratando-se.

O abaixamento crioscópico, tal como a elevação ebulioscópica, são propriedades coligativas da matéria, isto é, propriedades que dependem sobretudo do número de partículas presentes e não tanto da sua natureza.

Soluções aquosas são tanto mais densas quanto maior a sua concentração. A água do mar, salgada, é mais densa que a água doce. Em grandes massas de água, camadas de diferente densidade tendem a colocar-se por ordem crescente com a profundidade. Ao longo da costa ocidental portuguesa, o vento afasta para o largo as camadas de água superficial, mais quentes e mais leves tendo como consequência que camadas de água fria, mais densas, afloram à superfície. É o fenómeno designado por "upwelling" bem conhecido de quantos se banham no Atlântico, experimentando as suas frias águas. O Mar Morto está sujeito a evaporação sem compensação de entradas de cursos de água, pelo que a sua salinidade é bastante elevada, sendo sobejamente conhecida a facilidade com que os corpos bóiam nas suas águas, a ponto de dificultar a deslocação de potenciais nadadores.

PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES - Os corpos, mergulhados em fluidos de densidade d , (líquidos, ex: água, ou gasosos, ex: ar) recebem deles impulsão, I , força vertical, de baixo para cima (de sentido oposto ao do efeito gravítico), igual ao peso do volume de fluido deslocado pelo corpo, V_{desl}

$$I = V_{\text{desl}} \times d$$

Para um mesmo corpo, quanto mais leve o fluido (menor densidade), mais mergulha, parando quando o peso de fluido deslocado compensar o peso do corpo. Pela mesma razão, quanto mais denso um corpo, mais ele mergulha num dado fluido.

DENSIDADE DA ÁGUA

Também a densidade (densidade absoluta = massa da unidade de volume/ g cm⁻³ ou kg dm⁻³) é uma grandeza de grande importância na caracterização das substâncias e no condicionamento do seu comportamento. A densidade da água a 25°C é 1 g cm⁻³ (É corrente comparar-se a densidade de diferentes materiais com a da água, pelo que esta densidade relativa, adimensional, é traduzida pelo mesmo valor numérico que a densidade absoluta).

Densidade de Algumas Substâncias, a 25°C

Ácido Acético, CH ₃ COOH	1,1
Água, H ₂ O	1,0
Álcool Etilico, CH ₃ CH ₂ OH	0,8
Chumbo, Pb	11,4
Cloreto de Sódio, NaCl	2,2
Cobre, Cu	9,0
Mercúrio, Hg	13,6
Ouro, Au	19,6

A densidade varia com a temperatura, pois que ela provoca variações de volume. Ao arrefecer, a água contrai e atinge um máximo de densidade a 4°C. Para temperaturas inferiores, o volume aumenta e a densidade diminui; assim, o gelo, com temperatura igual ou inferior a 0°C, é mais leve que a água. Quando aquecida até 4°C a água contrai e acima de 4°C volta a expandir-se.

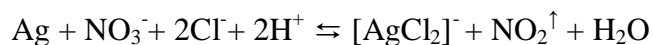
Exemplos de consequências são, as canalizações rebentarem, o gelo flutuar na água e os lagos congelarem à superfície.

Este facto explica ainda que, a grandes profundidades, longe do contacto com o oxigénio atmosférico e da luz promotora da fotossíntese, onde seria normal esperar águas anóxicas, se possam encontrar camadas de águas ricas em oxigénio, resultantes do afundamento de águas frias (a solubilidade dos gases em líquidos é maior a temperaturas mais baixas; desgaseifica-se água aquecendo-a) de zonas polares.

As Muitas Águas

ÁGUA RÉGIA – Mistura de soluções aquosas concentradas de ácido nítrico e de ácido clorídrico, na proporção 1:3.

A água régia, AR, é o solvente que mais satisfatoriamente dissolve (quimicamente) os metais, particularmente os metais nobres, ouro, prata e platina. É ao facto de dissolver o ouro, rei dos metais, que ela deve o seu nome.



Esta é uma das inúmeras designações compostas, a partir do termo **ÁGUA**, que traduzem a importância da água e realçam a sua presença constante no meio que nos rodeia, nos processos que nele ocorrem e nas utilizações que dela são feitas:

Água da chuva	Água dura
“ de bromo	“ estuarina
“ de cal	“ eutrófica
“ de cloro	“ forte
“ de colónia	“ medicinal
“ de Javel	“ mel
“ de rosas	“ mineral
“ desionizada	“ potável
“ desmineralizada	“ residual
“ destilada	“ salgada
“ doce	“ termal
.....

Sendo a água um excelente solvente, não é possível encontrá-la na Natureza no estado puro. Durante o ciclo hidrológico a água interacciona continuamente com as substâncias com que contacta, sólidas, líquidas, ou gasosas, compostos orgânicos ou inorgânicos, dispersando-as e formando soluções (partículas de dimensão inferior a 10^{-7} cm), soluções ou suspensões coloidais (partículas de dimensão entre 10^{-5} e 10^{-7} cm) e suspensões (partículas de dimensão superior a 10^{-5} cm), consoante a dimensão das partículas dispersas. Sendo um recurso abundante, 1400×10^6 km³, não é tanto a quantidade, que permanece constante, mas a qualidade e a localização, que condicionam a sua utilização.

Cobrindo 70% da superfície do Globo Terrestre, confere-lhe a conhecida tonalidade azul, apesar da crescente poluição; 97,3% são de água salgada que se distribuem até uma profundidade média de 4 km. Dos restantes 2,7% que representam a água doce, 77,2% são de gelo das calotes polares e glaciares, 22,4% são de águas subterrâneas e humidade do solo, 0,35% lagoas e pântanos, 0,04% de vapor de água atmosférica e 0,01% constituem os cursos de água.

Da água salgada cujo soluto maioritário é cloreto de sódio, $0,6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, diz-se que tem um pouco de tudo. Alguns componentes minoritários não terão sido identificados, dado que as suas concentrações serão tão baixas que se situarão abaixo dos limites de detecção.

Em média a salinidade da água do mar ronda os 35 g L^{-1} ($s = 35\text{‰}$, ou 35, quando reportada em termos de unidades práticas de salinidade, relativas a um padrão de KCl(aq)). Amostras certificadas de água do mar, para estudos comparativos, podem ser adquiridas ao Laboratório Hidrográfico de Copenhaga-Dinamarca.

As espécies químicas que acompanham a água em maior ou menor quantidade conferem-lhe diferente qualidade e até denominação.

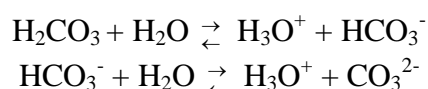
De toda a água existente, só cerca de 1% é utilizada pelo Homem, do qual 5% em usos domésticos e os restantes 95% em usos variados.

A qualidade da água varia muito e é função da constituição geológica dos terrenos com que contacta e das actividades agrícolas, industriais e urbanas. Tende também a variar com as estações do ano às quais estão associadas, entre outras, diferentes condições de temperatura e pluviosidade. São numerosos os parâmetros físico-químicos que caracterizam um determinado tipo de água, mas alguns são de facto particularmente importantes, com efeitos que condicionam a sua utilização nos diversos sectores e ditam a necessidade do seu tratamento para correcção de valores.

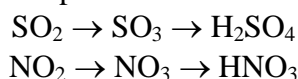
De forma geral as águas subterrâneas contêm mais substâncias inorgânicas dissolvidas do que as águas superficiais. Estas, por sua vez, têm maior probabilidade de conter

microrganismos e matéria orgânica proveniente de seres vivos em decomposição, sendo maior a possibilidade de diversidade de contaminantes. A maior parte da água para consumo é captada de fontes subterrâneas ou à superfície. São cada vez em menor quantidade as águas naturais (que nunca foram usadas) aumentando a quantidade e variedade de águas residuais (já utilizadas). Uma e outras, estando em contacto com sedimentos, podem conter espécies iónicas e/ou moleculares dissolvidas, além de partículas em suspensão. Ao longo do seu ciclo, além do oxigénio e do azoto atmosféricos, a água dissolve outros gases, tais como óxidos de carbono, de azoto e de enxofre.

Chuvas Ácidas - A água da chuva é naturalmente ácida devido à dissolução do dióxido de carbono atmosférico, dando origem ao ácido carbónico, que se encontra parcialmente ionizado



O efeito do ácido carbónico é suficiente para justificar o pH ligeiramente ácido da chuva, cerca de 5,6. Este é o valor abaixo do qual a chuva é considerada uma chuva ácida, sendo conhecidos casos de pH 4 e mesmo 3, resultantes da acidificação da água das chuvas pelos gases SO_2 libertado naturalmente pelos vulcões e NO_2 produto da reacção de N_2 e O_2 atmosféricos, mas também cada vez mais associados às combustões quer de carvão quer de petróleo e seus derivados



As chuvas ácidas contribuem para a destruição das espécies vegetais, como a que se verifica nas florestas do centro da Europa. A chuva ácida, ao cair nos solos, contribui para a sua lixiviação, dissolvendo compostos metálicos. Desta forma, iões metálicos estarão presentes nas águas de rios e lagos, intoxicando as espécies piscícolas que nelas têm o seu habitat. É, por exemplo, conhecida a toxicidade do zinco, do cobre e do alumínio.

Quando uma água sofre variações de qualidade, seja por variação de temperatura ou por adição ou remoção de substâncias dissolvidas ou em suspensão, para além dos limites aceitáveis, diz-se que está poluída.

A lei da Qualidade da Água, DL N°236/98, de 1 de Agosto, aliada à sua importância legal, constitui um interessante documento técnico sobre requisitos de classificação das águas e informações analíticas qualitativas e quantitativas que a elas respeitam. No mesmo, qualidade de uma água é definida como “o conjunto de valores de parâmetros físicos, químicos, biológicos e microbiológicos da água que permite avaliar a sua adequação para determinados usos directos ou potenciais”.

Embora a água potável, por um lado não represente o máximo expoente de exigência, em termos de controlo de qualidade e de limites permitidos para os vários parâmetros físico-químicos e, por outro, ela se destinar a ingestão numa pequena fracção, 2L/150L, relativa a outras utilizações domésticas, ela constitui o referencial para o abastecimento público.

Uma água potável, da qual tradicionalmente se espera que seja “incolores, inodora e insípida”, deve poder ser ingerida em quantidades razoáveis, sem perigo para a saúde, ou seja sem perigo de toxicidade. Para tal, devem ser respeitados os critérios de qualidade, no que respeita às várias características, das organolépticas às microbiológicas.

TRATAMENTO DAS ÁGUAS

Era um comerciante de pílulas aperfeiçoadas para acalmar a sede. Engolindo uma por semana, não há necessidade de beber ... Poupa-se cinquenta e três minutos por semana ...

Eu, disse o príncipezinho para consigo, se tivesse cinquenta e três minutos para gastar, o que fazia era dirigir-me devagarinho para uma fonte ...

“O Príncipezinho”
Antoine de Saint Exupéry

Água Eutrófica- Para um harmonioso desenvolvimento da vida no meio aquático, é essencial que exista oxigénio dissolvido na água, em quantidades suficientes. A respiração traduz-se por uma reacção química de oxidação. O oxigénio é também essencial para a auto-depuração da água. É, pois, de primordial importância controlar e garantir este requisito, medindo o Oxigénio Dissolvido, OD. Os efluentes urbanos são caracterizados, particularmente, pela carga em matéria orgânica, que se pode avaliar pela quantidade de oxidante, $K_2Cr_2O_7$, requerido para a sua oxidação, a Carência Química de Oxigénio, CQO. Uma água de temperatura relativamente elevada, rica em nutrientes, é propícia, numa primeira fase, a grande desenvolvimento dos seres vivos aquáticos, animais e vegetais. Ao atingir uma elevada carga orgânica, há consumo de oxigénio, não compensado pela dissolução da atmosfera, agravado pelo impedimento da penetração da luz e maior turvação promovida, por exemplo, pelos excrementos, impedindo a fotossíntese, que reporiria o oxigénio. A morte sobrevém e a água diz-se morta, ou eutrófica. A sua recuperação passa pela oxigenação (por agitação) após remoção da matéria em suspensão. Compare-se uma água estagnada com a água de uma cascata ou de um repuxo!

São várias as situações em que se dispõe de uma água impura e se pretende uma água mais pura; uma água de captação que se quer para abastecimento, uma água salgada que se quer dessalinizada, a água da torneira que se quer para utilização laboratorial, uma água que se quer para práticas clínicas, uma água de abastecimento ou de captação que se quer para utilização industrial, como matéria-prima ou para fins energéticos, uma água residual que se quer recuperar, etc., etc. Para a recuperar é, então, preciso tratá-la. As práticas para o conseguir dependem da quantidade e da qualidade da água inicial, da água que se pretende obter e, quando há opção, dos meios existentes.

Em casa ferve-se água para preparar leite dos bebés; pretende-se água bacteriologicamente pura. A elevação de temperatura pode destruir microrganismos, mas não retira à água os sais dissolvidos, que, aliás, por evaporação daquela durante o aquecimento, tenderão a ficar ainda em maior concentração.

Pela fervura expulsam-se os gases dissolvidos. Para remover as substâncias sólidas em suspensão, decanta-se ou filtra-se.

Um dos grandes melhoramentos para a qualidade de vida, em geral e para a saúde pública em particular, surgiu com o desenvolvimento e implementação de sistemas de tratamento de água, nomeadamente água de distribuição. O objectivo é tornar a água

saudável, potável, limpa, transparente e sem odor, razoavelmente macia e não corrosiva.

Mesmo sem formação científica ou técnica nesta área, todos, uma vez ou outra, com os meios acessíveis, puseram em prática processos de purificação da água, por exemplo a filtração para remover substâncias em suspensão, ou a fervura para destruir microrganismos. Já a obtenção de água destilada e/ou água desmineralizada, ou desionizada, de utilização bastante generalizada (ex: baterias de automóveis, ferros de engomar a vapor) exige montagens e material que não existem em todas as casas. Quer a destilação quer a desmineralização se destinam a separação da água de substâncias nela dissolvidas. Pela destilação obtém-se vapor de água condensado, liberto de solutos não voláteis, sejam moleculares ou iónicos; pela desmineralização ou desionização, remove-se, por troca-iónica, as substâncias ionizadas na água. De acordo com a especificação da norma ISO 3696 relativa à qualidade da água para uso laboratorial ela pode-se classificar como água do Tipo I “Essencialmente isenta de contaminantes dissolvidos ou coloidais iónicos e orgânicos. É adequada para os requisitos analíticos mais exigentes, incluindo os requisitos da cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). Deve ser produzida por tratamento adicional de água do Tipo II “Muito baixo teor de contaminantes inorgânicos, orgânicos ou coloidais, e pode ser produzida por destilação múltipla e permuta iónica”.

A destilação é o processo-base tradicional de dessalinização, que apenas é utilizada em regiões do Globo de necessidade extrema e, pelo que exigem em energia para o aquecimento, de recursos económicos abundantes, como são algumas regiões produtoras de petróleo do Extremo Oriente.

Em alternativa à dessalinização por destilação, tem alguma expressão a dessalinização por osmose inversa ou osmose reversa. A osmose é um processo de separação em que o solvente, com dimensão molecular inferior à do soluto (diâmetro entre 1 e 10 Å), passa através dos poros de uma membrana semi-permeável, que não se deixa atravessar pelo soluto, colocada entre dois recipientes, um contendo a solução e o outro o solvente. A passagem dá-se naturalmente, por acção de pressão osmótica, no sentido do solvente para a solução, tendendo a diluir a solução.

É a pressão osmótica que se opõe a que peixes de água doce vivam em água salgada e vice-versa. Um peixe de água doce ao ser transferido para água salgada, tende a perder água do interior das células através da membrana, para a água exterior, ficando desidratado. Por sua vez, um peixe de água do mar ao ser transferido para água doce poderá “morrer afogado”, já que a água exterior tenderá a passar através das membranas para o interior das células.

Na osmose inversa, ou reversa, contraria-se a pressão osmótica aplicando uma elevada pressão (entre 3 e 100 atm, dependendo do tipo de aplicação) sobre a solução, de forma a compensar e ultrapassar o valor da pressão osmótica e fazer passar solvente da solução para o solvente, Figura VI.5. A eficácia do processo é baixa, o que, apesar do baixo custo energético, representa uma limitação à sua utilização; é praticamente usada apenas para purificação de águas salobras (de salinidade inferior à da água do mar, entre 5 e 30) e para utilizações pouco exigentes, como por exemplo em rega e lavagens.

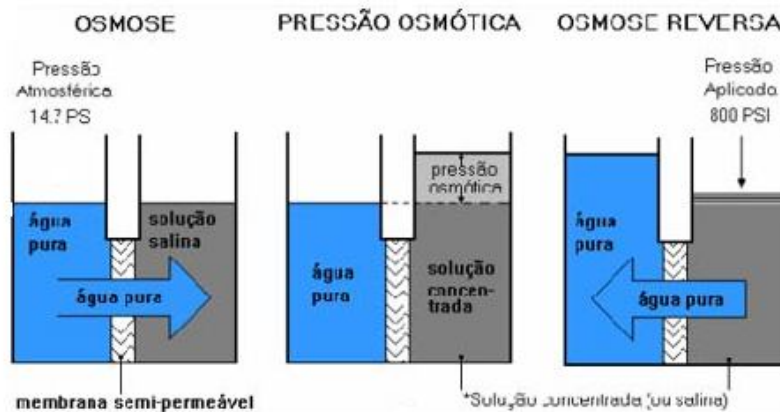


Figura VI.5- Tratamento de água por Osmose Reversa provocada por aplicação de força contrária à Pressão Osmótica.

Antes de ser considerada apta para consumo, a água deverá sofrer uma série de tratamentos físicos e químicos, segundo legislação nacional ou internacional, de acordo com processos normalizados (Normas Portuguesas/IPQ) que são periodicamente revistos para actualização, em função de novas descobertas no domínio da Saúde, da Química e da Técnica.

Uma Estação de Tratamento de Água (ETAR) associa os vários passos que constam de um sistema de tratamento de águas de abastecimento. O processo inicia-se pela filtração com uma grelha, grelhagem, para remoção de partículas sólidas de grande dimensão, como sejam plantas e animais mortos. A água repousa de seguida num primeiro reservatório, onde sólidos menos volumosos podem depositar e onde a exposição à luz e ao oxigénio atmosférico contribui também para a oxidação a CO_2 de algumas substâncias que afectem negativamente a cor e o sabor. Segue-se nova filtração, a tamizagem, para remoção de depósitos finos.

De dimensão intermédia entre as moléculas dissolvidas e os sólidos em suspensão, situam-se os colóides que não sedimentam por si só, necessitando da adição de um coagulante químico. Actualmente tende-se a utilizar polímeros orgânicos sintéticos. Alternativamente tem-se tirado partido da pequena dimensão de núcleos moleculares que promovem a adsorção de espécies iónicas, constituindo uma dupla camada eléctrica, formando assim micelas que se repelem por efeito electrostático. Promove-se a floculação, ou coagulação, contrariando este efeito repulsivo por agitação e pela adição de polielectrólitos (substâncias que se dissociam no meio aquoso com formação de partículas de elevada densidade de carga eléctrica, ex: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

Este fenómeno tende a ocorrer em condições naturais, na foz dos rios, quando a água doce, arrastando material coloidal, encontra um meio de elevada salinidade, a água do mar, levando a assoreamento. Para abertura à circulação fluvial, procede-se a dragagem, que, se não for devidamente conduzida e controlada pode levar a catástrofes ecológicas pelo lançamento em suspensão na água de sedimentos com forte carga poluente.

A adição de compostos de alumínio, apesar da sua baixa solubilidade, tem revelado efeitos nocivos pelo acréscimo de alumínio na água, o que, se para consumidores saudáveis pode não representar problema de maior, para doentes renais, quer pela ingestão, quer pela via da hemodiálise, pode ser fatal (Évora, 1990). Há ainda indicações de que poderá estar na origem do síndrome de Alzheimer (ou senilidade precoce).

A floculação não é suficientemente eficaz e, apesar da sedimentação, é necessário proceder a filtração de partículas inferiores a 100 μm . Estes filtros são de areia e gravilha, análogos aos que se usam em poços de zonas rurais onde também se recorre a adsorventes de gases, como seja o carvão.

Águas doces naturais raramente têm revelado composição química imprópria para consumo. Por isso o tratamento mais relevante foi, durante anos, a desinfecção por cloragem, ou cloração, para impedir o desenvolvimento bacteriano. A cloragem consiste na adição de cloro gasoso, Cl_2 , ou de compostos (ex.: hipocloritos) que dão origem a cloro, que acaba por se libertar para a atmosfera.

Actualmente tem ganho expressão o tratamento alternativo por ozonização, ou seja a adição de ozono, O_3 , de forte poder oxidante da matéria orgânica e dos microrganismos. Associados aos benefícios da ozonização surgiram, porém, novos problemas como sejam a oxidação de cloretos a cloratos e de brometos a bromatos, de elevada toxicidade, requerendo apurado controlo analítico nomeadamente pela moderna técnica de Cromatografia Iónica que assenta na detecção das espécies iónicas, após separação cromatográfica, por condutividade eléctrica, uma das propriedades de mais baixo limite de detecção.

Referência

- Utilização da Mistura Gelo-Sal: Um Aparente Paradoxo
Camões, M. F.,
Boletim SPQ, **26**, 1986, 25-28

VII - AQUECER ÁGUA NO MICROONDAS

— Onde nasceu a ciência?...
— Onde nasceu o juízo?...
**Calculo que ninguém tem
Tudo quanto lhe é preciso!**

Este Livro que Vos Deixo..
António Aleixo (1899-1949)

A água pode-se encontrar nos estados sólido (gelo), líquido e gasoso (vapor). Em condições normais de pressão, a fusão do gelo materializa os 0° C e a ebulição da água os 100 °C, definindo-se assim a escala centesimal de temperatura, ou escala Celsius. A escala centesimal ou escala centígrada (*1 °C é a centésima parte da distância que medeia entre a posição do líquido termométrico, geralmente mercúrio, numa escala termométrica em gelo em equilíbrio com água e em água em ebulição em equilíbrio com o seu vapor a 760 mmHg*) foi inventada em 1742 pelo astrónomo suíço Anders Celsius. Mais tarde, em 1948, a 9ª Conferência Geral de Pesos e Medidas adoptou-a oficialmente como escala Celsius. A temperaturas inferiores a 100 °C a água tende a estar em equilíbrio com o seu vapor, a pressões inferiores à pressão atmosférica. A 100 °C a pressão de vapor produzido pela água atinge 760 mm Hg e a água entra em ebulição, com passagem tumultuosa de líquido ao estado gasoso. Estamos a falar em mudança de estado de agregação, ou estado físico, da água em equilíbrio com o seu vapor, ou com gelo, mas poderemos encontrar situações de instabilidade, com água sobreaquecida ou sobre arrefecida, em que água líquida se encontra respectivamente a temperaturas superiores a 100 °C ou inferiores a 0 °C, respectivamente.

A forma convencional de aquecimento de água, foi ao longo de séculos, por aquecimento por combustíveis, fossem eles lenha, carvão, gás, ou mesmo por efeito de Joule da corrente eléctrica. O recipiente com água aquece e conduz o calor para a água no seu interior, provocando aumento da energia cinética das suas moléculas. Nestas circunstâncias apercebemo-nos que a água ferve porque começamos por ver libertação dos gases dissolvidos e depois bolhas de vapor de água. Para evitar zonas de sobreaquecimento e projecção de bolhas, em prática culinária mexe-se com uma colher para ajudar a homogeneizar a temperatura de eventuais zonas de água mais quente com outras mais frias. Com o mesmo objectivo, no laboratório, quando se aquece água ou outros líquidos, por exemplo para efectuar destilações, adiciona-se pequenos pedaços de vidro ou de porcelana.

Quando se aquece um líquido, por exemplo água, num recipiente tapado, aumenta a pressão de vapor na porção de espaço entre o líquido e a tampa; este aumento da pressão para valores superiores à pressão atmosférica faz que a água sofra sobreaquecimento, ou seja aqueça a temperaturas superiores a 100 °C, ao mesmo tempo que aumenta a produção de vapor, que por sua vez continua a obrigar ao aumento da temperatura e assim sucessivamente. É por esta razão que a temperatura de uma estufa para secagem de reagentes, quando não há contra-indicações, está seleccionada para uma temperatura superior a 100 °C, cerca de 105 °C. São conhecidas e terá sido experimentadas por muitos situações de pequenos acidentes domésticos em que ao levantar a tampa de um recipiente onde se encontra um líquido sobreaquecido, desligado já de fonte de aquecimento, que não fervia, ao destapar, ou

ao mexer com uma colher, se inicia ebulição espontaneamente; o vapor difundiu-se, baixou a pressão do vapor sobre o líquido, logo a temperatura a que o líquido se encontra promove pressão de vapor superior à pressão atmosférica envolvente e a mudança de estado dá-se tumultuosamente. A rápida formação de bolhas é comparável ao que acontece quando se abre uma garrafa de refrigerante com gás depois de ter sido agitada. Se 1 L de água é super aquecida de 1 °C, ou seja a 101 °C, sem ferver, está-se numa situação instável e podem repentinamente produzir-se 3 L de vapor. Caso extremo é o da panela de pressão; ao tirar a válvula, o líquido projecta-se violentamente, porque baixou a pressão de vapor sobre o líquido sobreaquecido.

Hoje em dia o aquecimento em forno de microondas tornou-se usual e isso implicaria leitura cuidadosa das instruções em termos de intensidade e tempo de aquecimento, bem como a observação de regras de segurança próprias, que são geralmente ignoradas.

Tornou-se já um clássico que circula na Internet o caso, verdadeiro ou fictício, de qualquer modo possível, de alguém que pretendia aquecer no microondas, até à fervura, uma chávena de água e que, ao removê-la não viu as tradicionais bolhas, mas que repentinamente sofreu fortes queimaduras no rosto, por projecção violenta do líquido.

A causa do fenómeno está, tal como descrito acima para aquecimento convencional, no sobreaquecimento da água. O aquecimento por microondas tem como base um processo diferente. As microondas têm comprimentos de onda entre 30 cm (frequência = 1 GHz) e 0,1 cm (300 GHz). As microondas mais longas são as utilizadas para aquecimento no forno de microondas. A existência de ondas electromagnéticas, das quais fazem parte as microondas, foi prevista por James Clerk Maxwell em 1864, nas famosas equações de Maxwell. Durante a 2ª Guerra Mundial, em 1940, dois cientistas britânicos, Sir John Randall e o Dr. H. A. Boot, inventaram o magnetron, um tubo que produzia microondas; os magnetrons eram instalados nos radares permitindo detectar os aviões das tropas atacantes. Alguns anos mais tarde, em 1946, o Dr. Percy Spencer, a trabalhar na Raytheon Company descobriu acidentalmente, que as ondas de radar tinham derretido uma barra de chocolate que tinha no bolso. Este foi o início de experimentação que conduziu à larga utilização das microondas para aquecimento e processamento de alimentos, de modo mais eficiente do que o convencional

Os fornos de microondas aquecem a água directamente: as microondas passam através do recipiente e a água absorve a sua energia. Sob a acção das microondas a água aquece muito rapidamente, sem dar tempo a que se formem e escapem bolhas de gases e vapor, o líquido não ferve e continua a aquecer acima da temperatura de ebulição. Aquecida num forno de microondas, a água está mais quente que o recipiente, ao contrário do que acontece quando aquecida de forma convencional, em que são o fundo e as paredes do recipiente que estão mais quentes.

Se o aquecimento se processa mais rapidamente no forno microondas do que no aquecimento convencional, por outro lado é corrente ouvir-se que água aquecida no microondas arrefece também mais rapidamente. As microondas aquecem primeiro as camadas de água mais superficiais, mais próximas da fonte de microondas.

Uma maneira fácil de visualizar o mecanismo de aquecimento por microondas é precisamente pensando naquilo que é uma microonda: um campo eléctrico e magnético de elevada frequência. Tudo o que possa ser polarizado por este campo

oscilante será afectado. As moléculas de água são dipolares e a interacção entre os dipolos da água representa uma elevada energia interna, o que está na origem da sua elevada capacidade térmica. O momento dipolar é, portanto o veículo para a interacção da água com as microondas. As microondas viram as moléculas de água para um lado e para o outro a frequência semelhante à sua. As microondas podem adicionar energia às moléculas de água, sem no entanto afectarem outras moléculas que não tenham dipolos.

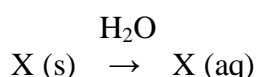
Se a amostra submetida à acção de microondas é um condutor metálico, a maior parte da energia das microondas é reflectida, com apenas uma pequena porção a penetrar para além de alguns poucos micrómetros, μm , da superfície. No entanto as microondas são capazes de induzir elevadíssimas diferenças de potencial, capazes de ionizar o ar entre as superfícies metálicas, provocando descargas eléctricas semelhantes às que se observam nas trovoadas. Por isso não devem ser introduzidos no forno de microondas objectos metálicos; quem inadvertidamente o tenha feito terá possivelmente observado estas faíscas. É também por isto que, sendo as paredes internas do forno de microondas metálicas, não se deve ligar o forno sem nenhum objecto no seu interior. Outra conclusão que se pode tirar, em matéria de segurança, é a de que não se recomenda aquecimento prolongado. É preferível aquecer durante menos tempo (ex: 2 min em vez de 5 min), deixar repousar o recipiente com água dentro do forno desligado, para ajudar a que haja condução de calor em toda a profundidade do volume de água até que se atinja uniformidade térmica e, se necessário, repetir o aquecimento. Em termos gerais, os perigos da utilização insegura dos fornos de microondas são devidos a risco de sobreaquecimento.

VIII - A ÁGUA DO MAR TEM TUDO

**Ó mar salgado,
Quanto do teu sal são lágrimas de Portugal.**

Mar Portuguez / Mensagem
Fernando Pessoa (1888-1935)

A água do mar, salgada, cobre mais de 70% da superfície terrestre, e representa cerca de 97 % dos recursos de água da Terra. Nela se têm dissolvido ao longo de milhares de milhões de anos, várias substâncias, X (sólidas, s, líquidas, l, ou gasosas, g) resultado da interacção com a água, H₂O, com que contactam, que as dispersa no meio aquoso, ex:

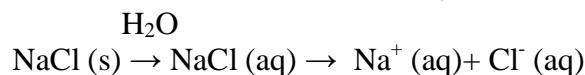


Em cada quilograma de água do mar estão dissolvidos, com variações entre 32 e 37 g, em média, cerca de 35 g de sais, que lhe conferem a salinidade, S, e dos quais o maioritário é o cloreto de sódio, NaCl. O Mar Báltico apresenta os valores de salinidade mais baixa e o Mar Morto os mais elevados, respectivamente abaixo e acima destes valores, o que condiciona muitas das outras propriedades do sistema; por exemplo, no primeiro caso, a temperatura de solidificação da água a temperaturas pouco negativas, e, no segundo, a elevada impulsão. A água do mar submetida a evaporação deixa como depósito o sal das cozinhas, mistura de cloreto de sódio com outros sais em quantidades menores, importante recurso económico.

A composição da solução é consequência da maior ou menor abundância em que essas várias substâncias existem e das respectivas solubilidades na água. A tabela que se apresenta com a composição média aproximada da água do mar, S= 35 ‰, é um exemplo simplificado:

Componente	Composição mol kg ⁻¹
NaCl	0,4186
MgCl ₂	0,0596
Na ₂ SO ₄	0,02856
KCl	0,01
CaCl ₂	0,005
...	...

Muitos outros elementos nela existirão, em espécies químicas de concentrações vestigiárias, abaixo dos limites de detecção dos métodos de análise. A solubilização de substâncias moleculares na água traduz-se na dispersão das moléculas de soluto pelo solvente. Na solubilização das substâncias minerais em água, as moléculas dispersam-se e dissociam-se ou ionizam-se nos seus iões, ex:



conferindo à água do mar a força iónica, I, que é semelhante à do soro fisiológico.

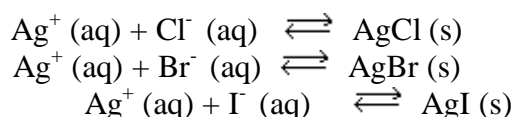
$$I = 1/2 \sum_i c_i z_i^2 = 0,71 \text{ M}$$

A letra c representa a concentração de cada espécie iónica, i , de carga z .

As primeiras observações da composição química da água do mar cedo revelaram que, por entradas de água doce e por acção de temperaturas mais ou menos elevadas, há águas mais ou menos salgadas, mas a proporção em que os vários solutos estão presentes mantém-se, Figura VIII.1.

Os métodos recomendados para a determinação da salinidade da água do mar, são fundamentalmente dois, um método químico e um método físico.

No método químico, método de Knudsen-Mohr, faz-se a determinação da clorinidade, que se baseia no doseamento volumétrico dos aniões (Cl^- , Br^- , I^-) que, por adição do titulante, solução padrão de nitrato de prata, AgNO_3 , formam com o ião prata, Ag^+ , um precipitado branco de compostos pouco solúveis (ditos insolúveis), AgCl , AgBr , AgI .



Dado que o cloreto é largamente maioritário, considera-se que a massa de precipitado é praticamente toda ela cloreto de prata, definindo-se clorinidade, ($\text{Cl} \%$), como a massa, g, de “cloro”, (Cl), correspondente a cada quilograma, kg, aproximadamente 1 L, de água do mar. O ponto de equivalência da titulação é indicado pelo início da formação de um segundo precipitado corado entre Ag^+ e CrO_4^{2-} , do cromato de potássio adicionado como indicador.

Data de 1902 a primeira equação empírica usada para converter valores de clorinidade, ($\text{Cl} \%$), em valores de salinidade absoluta, S :

$$S = 0,03 + 1,805 (\text{Cl})$$

Em 1969, a UNESCO propôs uma nova relação

$$S = 1,80655 (\text{Cl})$$

A uma salinidade de 35 ‰ corresponde uma clorinidade de 19,374 ‰.

O método físico, ou método prático (1978), consiste na comparação da condutividade eléctrica da água a analisar, com a condutividade de uma água do mar padrão de condutividade conhecida, medidas em salinómetros, que são condutímetros especialmente desenhados para o efeito. Definida desta forma, a salinidade, expressa em Unidades Práticas de Salinidade, PSU, é uma grandeza sem dimensões. A condutividade de uma água do mar de salinidade 35 é de cerca de 60 mS cm^{-1} , dependendo da temperatura (a condutividade de uma água de elevado grau de pureza, contendo praticamente apenas os iões H^+ e OH^- resultantes da sua auto-ionização é da ordem de $4 \times 10^{-2} \mu\text{S cm}^{-1}$).

A reacção química apresentada, característica do ião cloreto com o ião prata, é uma das reacções químicas de maior utilidade analítica, servindo de base ao método de referência em situações de utilidade prática tão diversificadas como análises ambientais, de produtos alimentares e análises clínicas. Passamos a apresentá-la como suporte para esclarecer conceitos como solubilidade, produto de solubilidade, equilíbrio de solubilidade, solução saturada e solução sobressaturada.

A constante de equilíbrio, $K_{sp}(\text{AgCl})$, fornece a indicação termodinâmica das condições em que, por adição de AgNO_3 a uma solução contendo íons cloreto, Cl^- , a precipitação se inicia, bem como da extensão em que ela ocorre: quando a concentração de Ag^+ em solução é tal que se atinge a condição

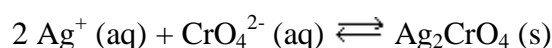
$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Nessa altura a solução está saturada em AgCl dissociado nos seus íons Ag^+ e Cl^- .

Caso a solução não contenha outras fontes de Ag^+ ou Cl^- , eles estão em concentrações iguais, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s_{\text{AgCl}} = K_{sp}(\text{AgCl})^{1/2} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$, o que corresponde à concentração analítica de cloreto de prata na solução saturada, $c_{\text{AgCl}} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$.

A partir daí, a adição de mais solução de AgNO_3 , provoca abaixamento da solubilidade de AgCl , com remoção progressiva de Cl^- da solução para o precipitado de mais (princípio de Le Chatelier), o que continuará a garantir o equilíbrio heterogéneo entre o sal sólido e os seus íons em solução. A concentração de Cl^- em solução vai diminuindo e a de Ag^+ vai aumentando, mantendo-se o produto de solubilidade.

Quando a concentração de Ag^+ atinge um valor tal que, para a concentração de CrO_4^{2-} existente em solução (adicionado como indicador), se observa o produto de solubilidade do cromato de prata, Ag_2CrO_4 (menos solúvel que AgCl), estão reunidas as condições termodinâmicas para que se inicie esta segunda precipitação.



$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2,4 \times 10^{-12} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

Dado que os íons Ag^+ são comuns aos dois equilíbrios de solubilidade, do AgCl e do Ag_2CrO_4 , a solubilidade s_{AgCl} é medida pela concentração dos íons Cl^- que vêm exclusivamente do AgCl :

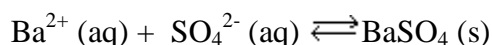
$s_{\text{AgCl}} = [\text{Cl}^-] = K_s(\text{AgCl})/[\text{Ag}^+]$. A solubilidade do cromato de prata é, por sua vez dada pela concentração dos íons CrO_4^{2-} , cada um proveniente da dissociação de uma molécula de Ag_2CrO_4 , $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/[\text{Ag}^+]^2$. Em situações em que íons cromato e íons prata venham exclusivamente de dissociação de cromato de prata, isto é, na ausência de íons comuns, cada molécula de cromato de prata, Ag_2CrO_4 , dissocia-se num íon cromato, CrO_4^{2-} , e em dois íons prata, Ag^+ , e é $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = (2s)^2 s$, sendo a solubilidade de cromato de prata, $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = (K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/4)^{1/3} = (6 \times 10^{-13})^{1/3} = 8,4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

A presença de um precipitado é o garante de que se verifica equilíbrio de solubilidade entre o precipitado e a solução saturada de soluto na solução; nessas circunstâncias a concentração de soluto representa o valor da sua solubilidade. Não havendo observação visual da presença de precipitado, não se pode afirmar de antemão que a solução está saturada, ou com concentração inferior ou superior (sobressaturada) ao valor da solubilidade.

Solubilidade- composição analítica de uma solução saturada, expressa em termos da proporção de um dado soluto num determinado solvente. Pode exprimir-se como concentração, molalidade (mol soluto/kg solvente), fracção molar (n° moles de soluto/ n° total de moles de solutos e solvente), ou outra relação mássica.

Para que ocorra a formação de um precipitado não basta que se observe a condição termodinâmica, isto é, produto iónico igual ao produto de solubilidade, $K_i = K_{sp}$. Tal

como em qualquer transformação há aspectos de natureza cinética que afectam as condições de precipitação. Para que se inicie uma precipitação, a solução tem que estar sobressaturada. Os iões e as moléculas em solução adquirem estabilidade quer pelas camadas iónicas em seu redor quer pelas esferas de hidratação, que impedem que se agreguem em núcleos de partículas de dimensão suficientemente grande que permita a sua precipitação. Os mecanismos de precipitação são bastante específicos de cada substância, variando o grau de sobressaturação requerida por cada uma. O cloreto de prata e o sulfato de prata são exemplos opostos muito estudados, representando o BaSO₄ um exemplo típico de um composto que só inicia a sua precipitação quando se atingem elevados níveis de sobressaturação, isto é, produto iónico, $K_i \gg K_{sp}$, neste caso com níveis de concentração de BaSO₄ em solução cerca de 160 vezes superiores à sua solubilidade em água ($160 S = 1,63 \times 10^{-3} \text{ M}$). Tal corresponde a situações meta-estáveis e uma vez iniciada a precipitação, passado algum tempo, ela ocorre muito rapidamente, atingindo-se equilíbrio termodinâmico entre precipitado e iões Ba²⁺ e SO₄²⁻ em solução.



$$K_{sp} \text{ BaSO}_4 = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,04 \times 10^{-10} (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

$$S = (K_{sp})^{1/2} = 1,02 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Esta reacção de formação de um precipitado entre ião sulfato e ião bário está na base do método gravimétrico de referência (e do método turbidimétrico) para a quantificação do ião sulfato também existente na água do mar e em águas de abastecimento público onde, por imposição legal, tem que ser avaliado, dadas as suas implicações com fenómenos anaeróbios indesejáveis.

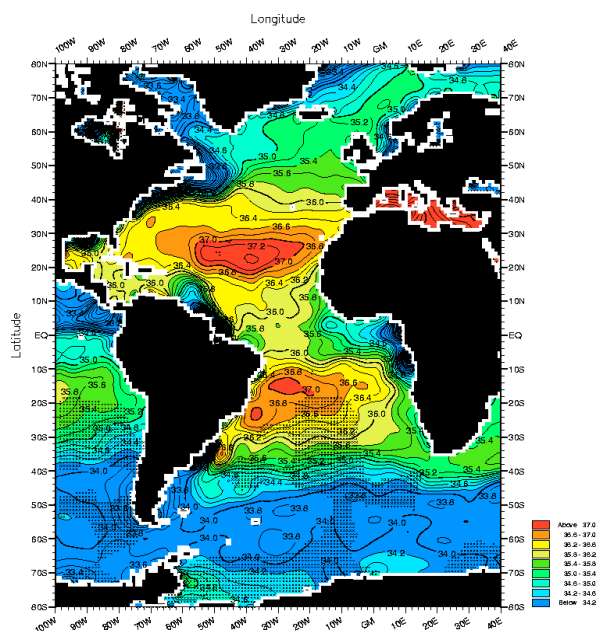


Fig. I2-1. April mean salinity (PSS) at the surface.

Minimum Value= 0.00 Maximum Value= 42.22 Contour Interval: 0.20

Figura VIII.1- Mapa de distribuição de salinidades dos oceanos;
<http://ioc.unesco.org/iode/contents.php?id=36>

IX - A ÁGUA SABE A LIXÍVIA

Que lugar me aconselhas a visitar?

Perguntou o Pequeno Príncipe.

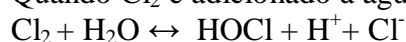
O Planeta Terra, respondeu o Geógrafo;
tem boa reputação.

O Príncipezinho, 1943

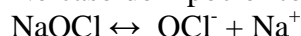
Antoine de Saint-Exupéry

A água de abastecimento público, é, por imposição legal, de qualidade própria para consumo humano, isto é, potável. Algures ter-nos-ão dito que a água é insípida, incolor e inodora; são as chamadas características organolépticas, isto é aquelas que são detectadas pelos nossos sentidos. Sabemos entretanto que não só a água, H₂O, não é incolor, como também encontramos águas com diferentes sabores e até odores, que lhe são conferidos por substâncias nela dissolvidas. Para além destas características físico-químicas, que devem obedecer a limites estabelecidos em diplomas próprios (Lei da Qualidade da Água, DL 236/98 e 243/2001), a água deve ser bacteriologicamente pura, isto é, deve estar isenta de microrganismos patológicos. Durante décadas foi esta última a principal preocupação relativamente à qualidade da água para beber e uma das formas tradicionais de o conseguir, a nível doméstico, era a fervura. Outras formas de conseguir essa desinfecção, usadas em mais larga escala pelas instituições de distribuição são a cloragem e, mais recentemente, a ozonização. Na cloragem, a acção anti-séptica do cloro deve-se à hidrólise do cloro molecular, Cl₂, ou à acidificação de um hipoclorito (ex: hipoclorito de sódio, NaOCl) dando lugar à formação de ácido hipocloroso, HOCl, que é um agente bactericida. A lixívia de uso doméstico é uma solução aquosa de hipoclorito de sódio ou de potássio.

Quando Cl₂ é adicionado à água, ocorre a reacção de hidrólise

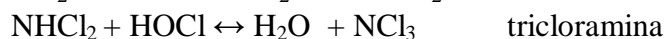
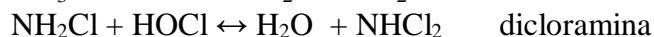


No caso do hipoclorito de sódio, NaOCl, em solução aquosa, este dissocia-se

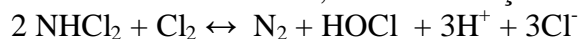


O facto de a espécie química HOCl ser um melhor desinfectante que a sua base conjugada OCl⁻ (de mais difícil penetração nas bactérias devido à carga), torna o valor de pH um parâmetro importante na eficácia da cloragem.

Caso amónia, NH₃ (aq), esteja presente na água, o ácido hipocloroso pode reagir com o amoníaco produzindo cloraminas,



As cloraminas decompõem-se mesmo na ausência de outro material reactivo. Se for aumentada a razão Cl:N, ocorre a reacção



Esta reacção ocorre até que todo o azoto amoniacal é oxidado a azoto molecular. A partir deste ponto, a adição de mais “cloro”, seja ele efectivamente cloro, Cl₂, ou um composto clorado, vai dar origem a cloro livre residual.

Apesar de não ser uma prática corrente em Portugal, as próprias cloraminas podem ser utilizadas como agentes desinfectantes. As espécies HOCl e OCl⁻ são mais vantajosas por requerem tempo de contacto mais curto e uma dosagem menor, para o mesmo

nível de desinfecção. As cloraminas apresentam a seu favor o facto de produzirem um residual mais estável que o do cloro, garantindo uma acção de desinfecção mais prolongada ao longo do tempo e das condutas da água. Por esta razão são utilizadas frequentemente nas desinfecções secundárias, onde o maior interesse se centra no seu poder residual e não tanto na potência da desinfecção.

O cloro é um desinfectante bastante forte e encontra utilização não só na desinfecção da água mas também na destruição por oxidação de compostos causadores de cheiros, sabores e cores indesejáveis, em outros sectores de actividade.

É preocupante que, na desinfecção de águas de efluentes, estejam a ser utilizadas cada vez maiores quantidades de “cloro” e que os níveis de cloro residual sejam baixos. Tal significa que, as medidas de prevenção não estarão a ser eficazes, com a carga poluente das águas a aumentar. A perda de concentração de cloro residual processa-se por vaporização natural, ou por reacções do cloro com outras espécies químicas presentes. Estas reacções, sobretudo com compostos orgânicos, dão origem a compostos organoclorados (ex: clorofórmio, clorobenzenos e clorofenóis), subprodutos conhecidos pelo nome genérico *Desinfection By-Products*, DBPs, alegadamente cancerígenos. A eliminação destes compostos tóxicos, consegue-se à custa da permanência em locais de retenção, por tempo mais ou menos prolongado, acompanhada de oxigenação por arejamento.

A água da torneira, se for guardada num recipiente, de preferência de vidro (evitar metal que corre o perigo de ser oxidado com passagem dos iões respectivos para a água), vai perdendo cloro residual e, em uma ou duas horas, terá perdido o desagradável sabor a “cloro”.

Outro processo de desinfecção da água de beber, é a ozonização, ou oxidação por ozono, O₃. O ozono é o oxidante mais potente que se pode produzir industrialmente de forma económica, sendo o mais usado na Europa e nos Estados Unidos da América. É muito reactivo e decompõe-se com facilidade em oxigénio atómico, O, e molecular, O₂. O primeiro, O, é responsável por grande actividade química, o segundo tem a vantagem adicional de fornecer oxigénio, O₂, recriando condições aeróbias. A decomposição é rápida, dependendo o tempo da carga poluente existente, do pH e da temperatura. Tem forte acção sobre as bactérias, sendo considerado o agente microbicida mais rápido e eficaz que se conhece. A sua acção possui um largo espectro na eliminação de bactérias, vírus e fungos. Destrói grande número de moléculas orgânicas, decompondo as macromoléculas em fracções mais simples. O ozono reage mais eficazmente com compostos orgânicos insaturados, mais nas duplas ligações C=C do que nas C=N.

Concentrações de 0,1 a 0,5 mg/L, durante 5 segundos, eliminam as bactérias e a maior parte dos esporos e larvas de insectos. Além da desinfecção e da oxigenação da água, tem-se observado o seu poder de flocular matéria orgânica coloidal. A vasta aplicação do processo no ataque aos micro organismos, tem levado a verificar a forte acção desodorizante e, como consequência, o seu aproveitamento para tratamento de certos odores de origem industrial.

O ozono desaparece muito rapidamente e não comunica sabor ou cheiro à água. No entanto, a aplicação do ozono não é isenta de perigos e carece de cautela. A água ozonizada não deve ser consumida directamente, devendo ser alvo de tratamento que garanta a eliminação de ozono residual, por desarejamento, em cascata ou outra forma de contacto intenso ou prolongado com o ar. Existe também evidência da oxidação de espécies químicas minerais, cloratos Cl⁺, a cloratos, ClO₃⁻; bromatos, Br⁺, a bromatos, BrO₃⁻, etc., de toxicidade a não desprezar.

Conforme há utilizações menos exigentes, ex: rega, que as que são colocadas à água potável, por outro lado esta não correspondente ao grau de pureza mais exigente; há utilizações que requerem maior purificação. Aplicações clínicas, ou usos laboratoriais são exemplos conhecidos em que se exige água destilada, ou desionizada. O objectivo é a purificação, isto é a separação da água dos contaminantes que a acompanham. Essa purificação é efectuada normalmente por destilação, ou por desionização ou desmineralização. Na destilação destila-se, isto é aquece-se e recolhe-se o vapor que se condensa. No balão de destilação ficaram resíduos não voláteis, mas como o processo não é 100% eficiente a água obtida por destilação terá ainda níveis vestigiários de contaminantes que acompanharam o vapor. Caso seja necessário, pode-se repetir a destilação uma ou duas vezes e obtém-se água bidestilada, ou tridestilada, de maior pureza. A destilação liberta a água de contaminantes orgânicos e inorgânicos não voláteis. Em muitos locais, em alternativa à água destilada, usa-se água desionizada, a que, como o nome diz, foram removidos os iões das substâncias nela dissolvidas, por interacção com resinas troca-iónica, troca catiónica para os catiões e troca aniónica para os aniões. Pense-se no exemplo de uma água com uma substância mineral, iónica, dissolvida, ex: o sal cloreto de sódio, NaCl, e outra orgânica, molecular, ex: açúcar, $C_6H_{12}O_6$. A sua destilação remover-lhe-á açúcar e cloreto de sódio, mas a sua desionização ou desmineralização só será eficaz sobre o cloreto de sódio. Por isso, antes de submeter água a desionização ela deverá ser previamente alvo de uma destilação que lhe remove as substância orgânicas; só depois deverá ser introduzida nas colunas de resinas, tendo também já com uma menor carga de compostos minerais. Caso se pretenda uma água destilada ou desionizada mais isenta de matéria orgânica, já em pequena quantidade, pode submeter-se a água à acção de radiação ultra-violeta.

X - ASSOREAMENTO DA FOZ DOS RIOS

“...quando olhei atentamente para a zona da foz, deparei-me com uma situação um tanto ou quanto estranha: mesmo no sítio onde as águas do rio Âncora se juntam ao imenso mar, havia-se formado um pequeno monte de areia...”

<http://vpamanha.blogs.sapo.pt/8947.html>, 19 de Novembro de 2007

Situações análogas à que é reportada na citação acima, podem ser encontradas em abundância. Nomeadamente, no estuário do rio Tejo, temos sido testemunhas de situações em que navios encalham ao entrar no rio, quando em viagem anterior porventura o canal de entrada estava desobstruído e, entretanto terá inesperadamente ficado assoreado. A explicação, ou melhor uma delas, é simples e os alunos de Química aprendem-na quando em disciplinas introdutórias de Química Analítica estudam formas de lidar com algumas situações laboratoriais, envolvendo reacções de precipitação e optimização dos respectivos procedimentos. Sob o ponto de vista termodinâmico, a formação de precipitados ocorre quando se atingem concentrações iónicas concordantes com o produto de solubilidade da correspondente substância pouco solúvel. No entanto os mecanismos de precipitação diferem de composto para composto e aspectos cinéticos condicionam a precipitação, sendo, de uma forma geral, necessário passar por situações metaestáveis de sobressaturação antes que o precipitado se comece a formar atingindo-se então equilíbrio de solubilidade. Exemplos de casos bastante estudados, são o da precipitação de cloreto de prata, AgCl , em que o precipitado se começa a formar quando se atingem concentrações de iões $\text{Cl}^-(\text{aq})$ e $\text{Ag}^+(\text{aq})$ duplas do valor da solubilidade do composto em água, e o da precipitação de sulfato de bário, BaSO_4 , em que a concentração de sulfato terá que ser superior a 160 vezes o valor da solubilidade do sal, antes que a precipitação se inicie. A precipitação espontânea inicia-se pela formação de agrupamentos de iões seguida da de núcleos, antes que se formem cristais macroscópicos. No caso do cloreto de prata a nucleação em solução sobressaturada é rápida, mas no caso do sulfato de bário há um considerável tempo de indução, demorando algum tempo desde que se adicionam os reagentes até que se torna evidente a formação do precipitado; aqui, sendo a solução extremamente sobressaturada, a precipitação uma vez iniciada acontece muito rapidamente, logo com formação de precipitado de partículas muito pequenas (5×10^{-5} a 10^{-7} cm), de difícil filtração ou centrifugação, constituindo-se em suspensão coloidal. A nucleação pode ser induzida por agitação forte, pela presença de impurezas que sirvam de núcleos de precipitação ou por adição de cristais de outras substâncias. Quando dois eléctrodos são colocados numa suspensão coloidal e entre eles se aplica uma corrente, as partículas coloidais movem-se para os eléctrodos, o que prova que têm carga. Esta provém da adsorção preferencial, selectiva, de iões da solução à sua superfície formando uma camada eléctrica de um dado sinal, função dos iões adsorvidos, que por sua vez, promovem a atracção electrostática de iões de carga oposta, formando-se assim uma contra-camada difusa que define a carga positiva ou negativa das partículas do colóide, ou micelas. Todas as partículas têm a mesma carga, logo repelem-se e o colóide adquire estabilidade, permanecendo a suspensão. A repulsão pode ser contrariada por aquecimento que confere maior energia cinética às partículas, logo acelerando-lhes o movimento, podendo desta forma ser ultrapassada a repulsão, que também pode ser diminuída contraindo a espessura da dupla camada eléctrica que envolve o núcleo neutro. Isto consegue-se por adição de electrólitos, sendo mais eficaz com adição de

polielectrólitos com iões de elevada densidade de carga oposta à da camada externa das partículas (geralmente os sólidos suspensos têm uma carga negativa, com Potencial Zeta de cerca de 25 mV). As partículas agregam-se, mas não de uma forma estável, isto é não precipitam, floculam; pelo facto de continuarem a ser carregadas, caso se alterem as condições que favoreceram a floculação, por exemplo por execução de operação de lavagem do depósito, ocorre a peptização, reconstituindo-se a suspensão coloidal.

É esta a base do processo de floculação/coagulação de colóides que conferem turvação a águas naturais e residuais e que é usado em tratamento da água para abastecimento, pelo procedimento generalizado de adição de sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Tal tem, como consequência, a ocorrência nas águas tratadas de concentrações vestigiárias de ião alumínio, Al^{3+} (aq) que, em princípio, não constitui perigo para a saúde dos indivíduos saudáveis que as ingerem através da função digestiva. No entanto, em termos de saúde pública, a alimentação não é o fim mais exigente e a utilização da água para fins terapêuticos, como é o caso da hemodiálise, requer mais elevado grau de pureza, nomeadamente no que se refere a Al^{3+} (aq), o que pode ser conseguido com grande eficácia fazendo passar a água por resinas trocânicas.

A fundamentação que, em termos gerais, acima se apresenta para o fenómeno da floculação/coagulação, é a mesma que contribui para explicar o assoreamento da foz dos rios, quando águas doces fluviais, que são suspensões coloidais, são transportadas para o mar e encontram a água salgada, meio electrolítico de concentração relativamente elevada ($\approx 0,6 \text{ M}$).

A garantia das condições de navegabilidade exige a remoção dos depósitos, ou seja a dragagem, o que, por exemplo, no Estuário do Tejo, é da responsabilidade da Administração do Porto de Lisboa (<http://www.portodelisboa.pt>) que, não dispondo de equipamento próprio para as operações de dragagem, as adjudica a empresas da especialidade, que possuem, além do mais, embarcações apropriadas, as dragas.

Os processos de dragagem podem ter diferente finalidade e vão desde a “dragagem inicial”, com a retirada de material virgem, para formação de um canal artificial, passando pelas “dragagens de manutenção” para a retirada de material sedimentar depositado recentemente, com a finalidade de manter a profundidade do canal propiciando principalmente a movimentação de embarcações de vários tamanhos em portos e marinas, até à “dragagem ambiental”.

A dragagem ambiental é um processo que, para além de visar a reposição de acessos de meios de transporte, visa também a circulação de águas e biota para garantia da qualidade ambiental, tendo como objectivo máximo a remoção de sedimentos contaminados por compostos orgânicos e inorgânicos, que tendem a incorporar em elevada variedade e quantidade. Existem procedimentos rigorosos aplicados tanto à operação de dragagem, como ao transporte e manuseamento destes materiais. Uma draga hidráulica, especialmente adaptada com tubos de ligação entre os fundos e a superfície, pode retirar sedimentos finos contaminados, evitando ressurgindo, minimizando a sua dispersão para áreas adjacentes ao sítio de dragagem, evitando repetição de catástrofes ecológicas do passado.

Um dos episódios que fez história e se constituiu em caso de estudo, não só pela dimensão do seu impacto na saúde de milhares de indivíduos, mas sobretudo pelo que ele revela sobre a importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos, na correcta abordagem de questões de desenvolvimento sustentável, é o da Baía de Minamata, nas margens do Mar Yatsushiro, no Japão, onde, em 1956 foi reportado um doente com sintomas nervosos de causa desconhecida. Posteriormente, em 1965, mais a norte, na cidade costeira de Niigata junto ao rio Agano, foram registados outros pacientes com doença semelhante, tendo-lhes sido diagnosticada encefalite por intoxicação química. Tendo sido patente a incidência em homens e mulheres, com exclusão de crianças, e em gatos de familiares das vítimas, as desconfianças da origem da doença centraram-se em peixes e marisco. Dada a etiologia peculiar da doença e o escasso conhecimento científico, à época, tanto a nível da transmissão do mercúrio ao longo da cadeia alimentar, como relativamente à especificação química do mercúrio e aos métodos de análise para quantidades vestigiais, o mercúrio usado na fábrica Chisso como catalizador do fabrico de acetaldeído, formando também como sub-produto, metilmercúrio, $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$, de elevada estabilidade ($K=1,8-2,1$) e a mais tóxica espécie química com mercúrio, tal como é reconhecida pela Organização Mundial de Saúde, só se tornou suspeito passado mais três anos. As primeiras análises, de natureza puramente química, começaram por pesquisar a formação do sal de mercúrio altamente insolúvel, sulfureto de mercúrio, HgS ($K_s= 1, \times 10^{-52}$), tendo, com surpresa, os testes efectuados na água sido negativos. Actualmente o mercúrio total é correntemente avaliado por espectroscopia de absorção atómica, AAS, com chama e o metilmercúrio (uma das formas de mercúrio orgânico passíveis de se formarem por complexação de mercúrio por matéria orgânica biológica) por cromatografia gasosa com detecção por captura electrónica, ECD. Decorridos aqueles 12 anos, em que a descarga de mercúrio foi estimada em mais de 70 toneladas, em 1968, o Governo Americano compilou toda a informação sobre a “doença de Minamata” e emitiu o seguinte comunicado *“Minamata disease is a poisoning disease of the central nervous system caused by methylmercury compound which was produced as a by-product in the process of manufacturing acetaldehyde at the Chisso Co. Ltd. In Minamata City and Showas Senko Co. Ltd., located upstream at Agano River”*. Entretanto, os efeitos tinham-se tornado também evidentes em crianças, provenientes da exposição fetal a metilmercúrio através da placenta, ou devido a ingestão oral de metilmercúrio após o nascimento. Neste período foi reconhecido que mais de 900 pessoas morreram da doença, 2955 terão sofrido da mesma, das quais 2265 viveram na costa do Mar Yatsushiro. A bioacumulação de mercúrio ao longo da cadeia alimentar atinge um factor multiplicativo da ordem de 1 milhão e, mesmo cessando as fontes poluidoras de mercúrio, este mantém-se activo para metilação durante 100 anos. Um estudo de 2001 estima que cerca de 2 milhões de pessoas podem ter sido afectadas. Além de origem antropogénica, o mercúrio pode ter proveniência natural, da crosta terrestre, e ser metilado por bactérias sulfatorredutoras, sendo a taxa de metilação maior na camada superficial dos sedimentos.

XI - ACIDEZ AMBIENTAL

Química- a nossa vida, o nosso futuro

Ano Internacional da Química, 2011
IUPAC

O modelo socioeconómico que se tem vindo a desenvolver desde a segunda metade do Século XX, com a propagação de aglomerados urbanos, culturas intensivas de animais e vegetais, zonas industriais e tráfego automóvel intenso, tem resultado num acréscimo de problemas ambientais que resultam do aparecimento de novas substâncias onde antes não existiam, ou de mais elevados níveis químicos de diversas substâncias que já ocorriam em menor quantidade e concentração.

A poluição, alteração dos valores normais dos parâmetros de qualidade ambiental, é uma problemática sobretudo das zonas de interface, Litosfera-Atmosfera-Hidrosfera-Biosfera, onde os poluentes, substâncias mais ou menos reactivas, entram directamente e circulam enquanto são processados e/ou removidos dos sistemas em que se encontram.

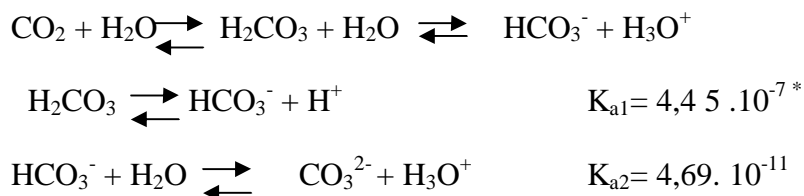
Na Atmosfera, os poluentes que entram na Troposfera (zona da Atmosfera mais próxima da superfície da Terra, até cerca de 7 a 17 km de altitude), na forma de gases ou de matéria particulada (aerossóis sólidos ou líquidos), são transportados pelos movimentos das massas de ar, transformando problemas locais em regionais e finalmente globais. Efeito de estufa, nevoeiro fotoquímico (*smog*) e chuvas ácidas são exemplos de fenómenos preocupantes, alvo de estudo e debate, a fim de que, através do seu controlo, e do das actividades antropogénicas que em grande escala estão na sua génese, se caminhe para níveis de baixo risco das substâncias que lhes dão origem. Para todos eles contribuem o dióxido de carbono, CO₂, e compostos de enxofre, designadamente óxido de enxofre, SO₂, de origem natural ou antropogénica, proveniente de fontes naturais (ex: vulcões e fontes termais) e da queima de combustíveis fósseis (carvão mineral e derivados do petróleo), bem como o ozono, O₃, e óxidos de azoto, NO_x, cuja formação é promovida pela energia posta em jogo, a partir do oxigénio, O₂, e do azoto, N₂; atmosféricos. Adicionalmente, medições em áreas urbanas evidenciam abundância de compostos orgânicos voláteis (VOC), hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos carboxílicos, enquanto ambientes marinhos, costeiros, ou continentais podem contribuir com expressiva libertação de compostos orgânicos de origem biogénica (ex: sulfureto de dimetilo, DMS, que dá origem ao ião sulfato). As áreas rurais e florestais apresentam maioritariamente derivados terpénicos característicos da vegetação; vários ácidos resínicos são directamente emitidos pelas coníferas, entre as quais o pinheiro típico da floresta portuguesa.

A água das chuvas, atravessando a atmosfera, apresenta carácter ligeiramente ácido conferido pela concentração normal de CO₂ (cerca de 35 ppm), dando origem a ácido carbónico (H₂CO₃), que só por si baixa o pH da água da chuva, de aproximadamente 7, característico da substância água, H₂O, para cerca de 5.

De uma forma mais ampla e em termos genéricos, a acidez de uma água, consoante o seu percurso e localização no ciclo hidrológico, corresponde à presença não só de CO₂ dissolvido, mas também de ácidos minerais mais ou menos fortes, de sais hidrolisáveis, de proteínas, de ácidos gordos, ou de iões metálicos (ex: Fe³⁺), mais fortes que o ácido carbónico. Define-se acidez como a capacidade de neutralizar o ião hidróxido, OH⁻.

Os iões hidrogénio, H_3O^+ (ou por simplicidade de escrita H^+), livres, presentes em solução aquosa, definem a chamada acidez livre do sistema, que é avaliada pelo valor medido de $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ (ex: $\text{pH} = 5,6$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$). Um valor de $\text{pH} = 5,6$ corresponde a uma acidez livre de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

No entanto ácidos fracos, como é o caso de ácido carbónico, não estão completamente ionizados. A sua ionização completa consegue-se pela adição de base forte, que desloca o equilíbrio de ionização no sentido da sua maior extensão:



* A maior parte de CO_2 dissolvido em água encontra-se livre e hidratado, sendo apenas uma pequena percentagem que existe na forma de H_2CO_3 . Este valor de constante de equilíbrio K_{a1} diz respeito ao equilíbrio entre $\{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3\}$ e HCO_3^- em solução e não à equação química como está escrita (que seria $2 \cdot 10^{-4}$).

Na Figura XI.1 representa-se uma curva de titulação de uma solução de ácido carbónico $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, com hidróxido de sódio, $\text{NaOH} = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$. Sendo o ácido carbónico um ácido diprótico fraco, o primeiro ponto de equivalência ocorre a $\text{pH} \approx 8$ e o segundo ponto de equivalência não é detectável, pois ocorreria a um $\text{pH} > 10$, próximo do da solução titulante de NaOH .

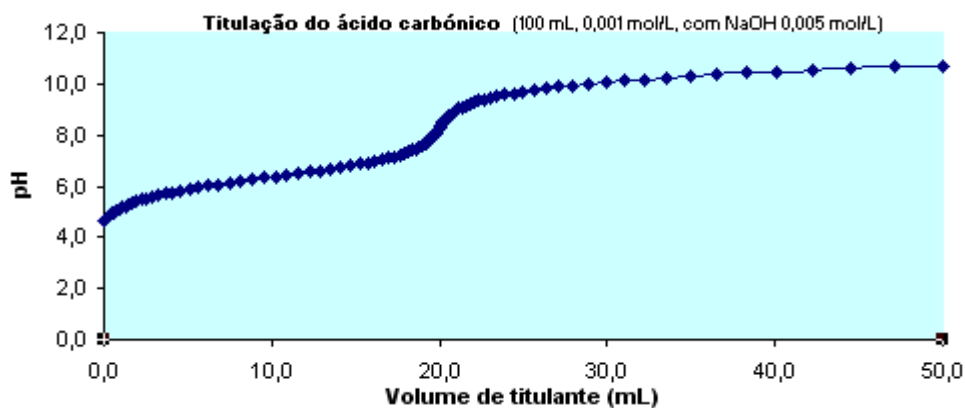


Figura XI. 1- Curva de titulação de ácido carbónico $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$

Pelo facto de pH ser definido como uma função logarítmica, uma solução de $\text{pH} = 4$ é dez vezes mais ácida que uma de $\text{pH} = 5$, uma de $\text{pH} = 3$ é dez vezes mais ácida que uma de $\text{pH} = 4$ e assim sucessivamente.

Ao executar uma titulação ácido-base pode-se contabilizar a totalidade dos hidrogeniões tituláveis, definindo a acidez total, sempre igual (caso de presença exclusiva de ácidos fortes) ou superior (caso de presença de espécies de fraca acidez sozinhas ou na presença simultânea de ácidos fortes) à acidez livre. A diferença entre ambas, que só existe no último caso, é designada por acidez potencial ou residual.

Outros gases e aerossóis atmosféricos, depositando-se por via seca em superfícies várias, como seja o caso de folhas e troncos de árvores, ou por via húmida quando arrastados pela precipitação da água, são responsáveis pelo problema da acidificação da água das chuvas (chuvas ácidas) e de águas de superfície, a valores de pH inferiores, para os quais também contribuem os ácidos presentes no meio biológico atravessado, ou seja as plantas, por exemplo pinheiros.

Óxidos de enxofre (SO_2 tem solubilidade em água superior à de CO_2) e óxidos de azoto, em contacto com a água transformam-se em ácidos sulfúrico, H_2SO_4 , e nítrico, HNO_3 , ácidos minerais fortes, cuja acidez livre é igual à sua acidez total, por estarem totalmente ionizados; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,3$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; outras fontes poderão também ocasionar poluição por outros ácidos minerais fortes como seja ácido clorídrico, HCl , de comportamento análogo.

Uma chuva ácida, pelo facto de ter normalmente uma mistura de ácidos minerais fortes, de CO_2 e de ácidos orgânicos fracos, apresenta acidez livre, acidez total e acidez potencial distintas, Figura XI.2.

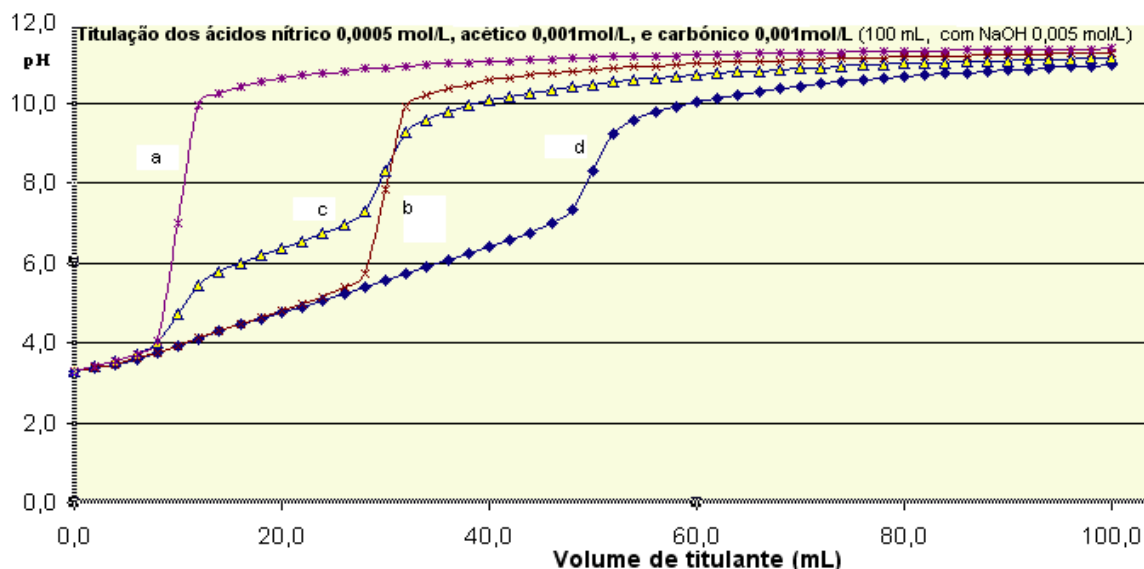


Figura XI. 2-Curvas de titulação de: a)- HNO_3 ; b) HNO_3+HAc ;
c) $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{CO}_3$; d) $\text{HNO}_3+\text{HAc}+\text{H}_2\text{CO}_3$; Hac/Abreviatura para ácido acético, exemplo típico de ácido orgânico seleccionado.

Nos casos apresentados nas Figuras XI.2 a), b), c) e d) todas as soluções apresentam igual acidez livre que é só fruto da expressão dos hidrogeniões dos ácidos fortes. O valor de pH inicial é o mesmo para todas, pois que a presença de ácidos fortes, totalmente ionizados, reprime a ionização dos ácidos fracos; que, assim, não se manifestam, logo não contribuindo com hidrogeniões livres. Por sua vez a titulação vai revelando as presenças de outros ácidos mais fracos a diferentes volumes de titulante adicionado. Para atingir o ponto de equivalência gastar-se-ia no caso representado pela figura 2a), cerca de 10 mL de base titulante e $\text{pH} \approx 7$, enquanto que na situação descrita pela figura 2b) ocorreria um ponto de equivalência a 30 mL e $\text{pH} \approx 8$, em 2c) seriam detectados dois pontos de equivalência, um a 10 e outro a 30

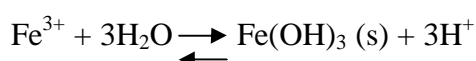
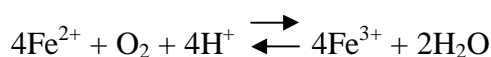
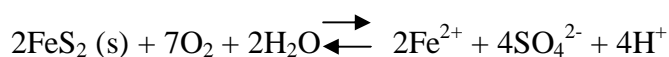
mL e $\text{pH} \approx 4,5$ e $\text{pH} \approx 8$ respectivamente, e em 2d) não seria detectado mais que um ponto de equivalência a 50 mL e $\text{pH} \approx 8,5$. Nos casos das misturas ácidas apresentadas ou outras de comportamento equivalente, uma titulação a $\text{pH} = 7$ não quantifica $\text{CO}_2(\text{aq})$ nem outros ácidos fracos que eventualmente existam em solução.

Para detectar o ponto de equivalência de uma curva de titulação, pelo processo colorimétrico, a regra é escolher um indicador cuja zona de viragem coincida o mais possível com a zona de variação brusca do operador p, (pH no caso ácido-base). Para detectar os pontos de equivalência das curvas apresentadas, pelo método colorimétrico, terão que à partida ser escolhidos indicadores diferentes consoante a zona de pH a pesquisar; caso contrário ver-se-á eventualmente a mudança de cor do indicador sem que a isso tenha correspondência qualquer ponto de equivalência e inflexão da curva de titulação. Para detectar a acidez livre, a $\text{pH} \approx 4,5$, é recomendado o indicador alaranjado de metilo e para a acidez total, $\text{pH} \geq 7$, a fenolftaleína.

A construção ponto a ponto de uma curva de titulação efectua-se de forma prática, sensível e com elevado rigor, com detecção potenciométrica, num vulgar aparelho de pH que funciona com base na variação dos valores de potencial de um eléctrodo sensível a iões hidrogénio, geralmente o eléctrodo de vidro, medidos em relação a um eléctrodo de referência de potencial constante, geralmente um eléctrodo de calomelanos, ou um eléctrodo de prata, cloreto de prata, em função da acidez da solução em que estão mergulhados (os dois eléctrodos são vulgarmente obtidos comercialmente numa montagem comum, constituindo o chamado eléctrodo combinado de vidro, também conhecido como “eléctrodo de pH ”).

A acção das chuvas ácidas com efeitos perniciosos sobre a crosta terrestre, designadamente no metabolismo das plantas e animais, pode levar também ao aumento da acidez de águas de superfície e de profundidade, com efeitos de lixiviação de solos, retirando-lhes propriedades de adequação à agricultura e mobilizando aniões (ex: sulfato) e catiões metálicos de reconhecida toxicidade. A acidez de solos resultante de ácidos húmicos e de matéria orgânica em putrefacção pode ser fortemente agravada pela acção das chuvas ácidas.

As águas de profundidade mais ácidas conhecidas têm valores de pH negativos ($\text{pH} = -3,6$), são da zona da Montanha de Ferro, no Canadá, e resultam dos produtos de oxidação de pirites (sulfureto de ferro, FeS_2) também existentes na chamada Faixa Piritosa Ibérica, com particular expressão em Portugal na zona de Aljustrel (ex: minas do Lousal):



A acidificação de cursos de água e de águas marinhas costeiras também se tem agudizado pela pressão das actividades humanas nas bacias hidrográficas, não só em termos de efluentes urbanos (tipicamente orgânicos), como industriais (ex: instalações de tratamento de peças metálicas com utilização de banhos ácidos e remoção de iões metálicos), sendo também uma consequência indirecta dos processos de eutrofização que resultam na morte das formas de vida aquática. Desta forma, grandes massas de

água, tais como os oceanos, que funcionavam como sumidouros de dióxido de carbono atmosférico minimizando o seu contributo para o efeito de estufa, surgem agora, em algumas situações, ao invés, como fornecedores de CO₂ para a Atmosfera. A crescente acidez das águas, provocando efeitos secundários como seja o da mobilização dos metais dos solos, contribui duplamente para agravar situações de toxicidade.

Medições discretas de pH e medidas ao longo de titulações são de extrema relevância para controlo da qualidade dos sistemas ambientais, pois fornecem indicação não só sobre os diferentes tipos de acidez, mas também sobre outros tipos de poluição por espécies químicas cuja concentração é função dos equilíbrios comuns em que estejam envolvidos, e que recomendem a tomada de medidas preventivas e correctivas.

Referências

- “Porque ardem as florestas”
Maria Filomena Camões
“*Quimica*”, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, **102**, 55-56, 2006
- “Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica”
Célia Alves
Quim. Nova, **28-5**, 859-870, 2005
- <http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot.html>

XII - A IMPORTÂNCIA DA DENSIDADE- mais do que meras curiosidades

Brincar é condição fundamental para ser sério

Arquimedes (287-212 aC)

EUREKA

Um corpo, mergulhado total ou parcialmente num fluido, sofre da parte deste, uma impulsão vertical, de baixo para cima, igual ao peso do volume de fluido deslocado. É a Lei da Hidrostática, descoberta por Arquimedes, nascido na cidade-estado grega de Siracusa, na ilha da Sicília. Quando estava no banho, observando que ao mergulhar o próprio corpo na água da banheira, ela subia e transbordava, ocorreu-lhe a resolução da questão que lhe tinha sido levantada pelo rei Hierão, sobre a autenticidade do ouro da coroa que tinha encomendado a um joalheiro. Terminada a obra, o rei desconfiou que o ourives o poderia ter enganado, trocando parte do ouro que lhe tinha entregado, por outro metal menos nobre. Numa experiência em que mergulhou separadamente a coroa e massas iguais de ouro e de prata, Arquimedes verificou que cada um dos objectos deslocava volumes de água diferentes, menos o ouro, mais a prata, e a coroa deslocava um volume intermédio, o que provava a fraude. A densidade (massa volúmica) do ouro é $19,5 \text{ g/cm}^3$ e a da prata é $10,49 \text{ g/cm}^3$; logo 1 kg de ouro ocupa e desloca o volume de $51,3 \text{ cm}^3$ e 1 kg de prata ocupa e desloca $95,3 \text{ cm}^3$. Saindo para a rua, nu, gritou EUREKA (palavra grega significando “encontrei”)!

QUAL PESA MAIS, 1 KG DE FERRO, OU 1 KG DE ALGODÃO?

Um interlocutor desprevenido e enganado pela sensação de que o ferro é “mais pesado”, em oposição à sensação de leveza do algodão, e em resposta à adivinha popular, tende a optar pelo ferro. No entanto, um interlocutor avisado, pensando que a massa de 1 kg é a mesma, seja ele de ferro, de algodão, ou de qualquer outro material, e, defraudando o objectivo lúdico da pergunta, tenderá a responder orgulhosamente “pesam o mesmo”! Mas um e outro, tanto poderão estar certos como errados. De facto, a mesma massa de algodão ocupa, normalmente, um volume muito superior. A mesma massa em volumes diferentes corresponde a massas diferentes por unidade de volume, isto é densidades, g/cm^3 , diferentes. Quando pesados (no ar), o algodão desloca um maior volume de ar, logo recebe dele uma maior impulsão (de baixo para cima) que o ferro. A resultante da força de atracção gravítica, de cima para baixo (a mesma para ambos), e da impulsão é menor para o algodão. Então sempre o algodão pesará menos. Mas, pesados no vácuo, sem impulsão, pesariam o mesmo!

O GELO FLUTUA NA ÁGUA...

... porque é mais leve! A água atinge um máximo de densidade a 4°C ; aí as moléculas de água têm o maior grau de ordenação, tetraédrica. Continuando a arrefecer, passa a estrutura hexagonal e o volume aumenta cerca de 9%. É essa a razão pela qual, nos climas frios, em que a água pode gelar nos canos das

condutas, se corre o risco de rebentamento das canalizações. É, graças a esta particularidade que os lagos e rios que congelam, não morrem, pois a água continua líquida enquanto a camada de gelo que se forma à superfície funciona como uma barreira de protecção contra o frio. É também essa a razão pela qual a regra geral de conservação de amostras de águas ambientais, é a manutenção no frigorífico, a temperatura baixa, 4°C, sem congelação. Assim, diminui-se a velocidade de eventuais reacções químicas, sem, no entanto, se correr o risco de rebentamento de membranas de seres vivos unicelulares presentes, o que levaria à introdução de novas substâncias, ou seja alteração da composição das águas a analisar. É também por isso que os cozinheiros recomendam a congelação de polvo (da rena dos países nórdicos, etc.) antes de o cozinhar, para que o rebentamento de membranas os torne mais tenros à mastigação!

CUIDADO COM AS APARÊNCIAS

Há valores de densidade que todos temos memorizados, por exemplo: a densidade da água é 1 g/cm³, a densidade do mercúrio é 13,6 g/cm³ e a densidade do ar é 0,0012 g/cm³. Quando nos referimos a densidade, aqueles valores representam a massa da unidade de volume daquele material, seja ele uma substância (ex: ouro, prata, água, mercúrio) ou uma mistura de substâncias (ex: ar, uma solução).

Pense-se, por exemplo, no soro fisiológico, que é uma solução aquosa de cloreto de sódio, NaCl, de composição aproximadamente 0,9 g/100 cm³, significando isto que em 1cm³ de solução existem 0,009 g de soluto, NaCl. Embora as unidades em que se exprime a composição e a densidade do sistema material (solução aquosa de cloreto de sódio) aparentem ser as mesmas, g/cm³ (poderiam ser outras, com múltiplos ou submúltiplos destas, ex: mg/μL), é patente que os valores numéricos respectivos são muito diferentes, pois que se trata de grandezas com significados físicos diferentes. A mesma solução tem uma composição de 0,009 g/cm³, i. e. 0,009 g de soluto, NaCl, por unidade de volume de solução, e uma densidade aproximada* de 1,009 g/cm³, i. e, cerca de 1,009 g de solução*, por unidade de volume de solução (*rigorosamente, 1 cm³ de solução aquosa que contenha 0,009 g de soluto, tem menos do que 1g de água, pelo que o conjunto pesará menos que 1,009 g).

O SIGNIFICADO FÍSICO DAS RELAÇÕES ALGÉBRICAS

O processo de produção industrial de sulfato de um determinado metal, passa pela formação de uma mistura binária de sulfato e óxido desse metal. Sendo substâncias diferentes, têm densidades diferentes, d_{sulfato} e $d_{\text{óxido}}$, respectivamente, e a densidade da mistura binária, d_{mistura} , varia proporcionalmente, aumentado com a quantidade relativa, fracção molar, x , do mais denso. Algebricamente é

$$d_{\text{mistura}} = X_{\text{sulfato}} d_{\text{sulfato}} + X_{\text{óxido}} d_{\text{óxido}} = X_{\text{sulfato}} d_{\text{sulfato}} + (1 - X_{\text{sulfato}}) d_{\text{óxido}} = X_{\text{sulfato}} d_{\text{sulfato}} - X_{\text{sulfato}} d_{\text{óxido}} + d_{\text{óxido}} = X_{\text{sulfato}} (d_{\text{sulfato}} - d_{\text{óxido}}) + d_{\text{óxido}}$$

Medições de densidade da mistura, na linha de produção, são utilizadas para o controlo de qualidade do produto. Posterior avaliação laboratorial permite comprovar esta relação linear, d_{mistura} vs X_{sulfato} . Acontece que numa certa linha de produção, a determinada altura, a relação deixou de se verificar, não tendo os especialistas internos encontrado, para isso, qualquer razão plausível. Repetiram

análises, realizaram experiências, planejaram investigações, designadamente tomaram uma amostra, diluíram-na em água destilada e desmineralizada, ensaiaram as várias soluções diluídas e aí sim, “estranhamente” encontraram a desejada dependência linear. Persistindo o “enigma”, resolveram recorrer a opiniões de fora, de alguém não viciado na situação, que não estivesse bloqueado num raciocínio sem saída: “Quando os sábios da casa não sabem a resposta, pergunta-se a sábios de fora”.

Colocada perante o “problema”, o comentário imediato foi “Se a relação não é linear, é porque a mistura não é binária e há alguma contaminação” e os testes com uma mesma amostra em diferentes diluições só o comprovam, pois que ao diluir se dilui tudo mantendo as proporções; é como se se tivesse uma mistura binária, o solvente por um lado e a mistura de solutos por outro. Testes efectuados em amostras-cegas, de imediato suportaram a conclusão, pois que foi encontrada contaminação de cloreto do metal. A amostra tinha três, em vez dos dois constituintes esperados. Postos perante a situação, os “donos do problema” reconheceram que, de facto, estavam a utilizar no processo água de um poço com influência de marés, o único reagente de qualidade não controlada!

SOBE-SOBE BALÃO SOBE

Os balões sobem quando estão cheios com um gás que é mais leve que o ar atmosférico e a impulsão é superior ao peso. Por isso se enchem com ar quente, logo rarefeito, ou com gás engarrafado. Sendo o hidrogénio o gás mais leve, poderia parecer a opção lógica desse ponto de vista. Mas, o facto de as misturas de hidrogénio com oxigénio serem explosivas impede essa possibilidade, que está inclusivamente proibida por lei. Recomenda-se então o gás inerte mais leve, ou seja o hélio. Assim o exige a lei e assim se evitam acidentes que, de tempos a tempos surgem reportados, por utilização inconsciente, ou descuidada de um gás mais leve e mais barato...

REGRAS DE SEGURANÇA

Certa vez recebi um telefonema, em que pessoa credenciada me pedia se lhe podia analisar uma solução, da qual havia indicações que poderia ser de um sal de mercúrio. Em data aprazada, recebi do transportador da amostra um frasco de cerca de um litro, embrulhado profusamente em papéis de jornal. Foi-me pedido se podia retirar apenas uma parte para a análise, no que concordei. Ao pegar, tive a sensação de “pesado”. Por isso, instintivamente, muni-me de um frasco volumétrico de 100 mL; pesei vazio e cheio, registei e guardei na chaminé, até ter oportunidade de analisar. Tratava-se de um líquido castanho escuro, bastante volátil. Para ser um sal de mercúrio teria que ser uma solução extremamente concentrada. Consultando tabelas de solubilidade em diferentes solventes, dificilmente encontrava explicação para o elevado valor de massa de solução registado. Um mês mais tarde, tentativa de verificação por análise química qualitativa da presença de iões de mercúrio, deu resultado negativo. De repente ocorreu-me o valor da densidade, 3,12 g/cm³; tratava-se de bromo líquido! Tinha sido uma “carta-bomba”. São os riscos escondidos da profissão.

XIII - CIÊNCIA DA MEDIÇÃO

Só quando se consegue exprimir aquilo que se estuda, pelo valor numérico de uma medição, é que se sabe alguma coisa a esse respeito; antes disso o conhecimento é escasso e insatisfatório.

William Thomson - Lord Kelvin (1824 – 1907)

MEDIR A DISTÂNCIA ÀS ESTRELAS

Já lá vão uns anos, certa manhã a Rádio transmitia uma reportagem da visita do Snr. Ministro da Ciência, da altura, a uma escola básica e/ou secundária do norte do País, onde decorria um evento que envolvia a construção e utilização de um instrumento para medir a distância às estrelas. Prestando-se o Ministro a ser interpelado pelos alunos, um deles, pouco cativado pelo tema, avançou com a seguinte pergunta: “Para que é que isto serve?”. É fácil imaginar que o Snr. Ministro tenha respirado fundo, antes de ter avançado com uma resposta construtiva: “Olha, serve por exemplo para aprenderes a medir; aqui estás a medir a distância às estrelas, noutras circunstâncias medirás outras coisas, mas há princípios da medição que são comuns a todas as medições e que podes aprender com esta actividade”. Não se sabe se o miúdo terá retido o ensinamento, mas é bem provável que sim, pois não é todos os dias, nem é toda a gente que tem acesso pessoal a um ministro, seja ele da Ciência ou de outra pasta, e dele recebe ensinamentos úteis e sábios.

MEDIR SEJA O QUE FOR

Era o último exame de Licenciatura em Ciências Físico-Químicas; tal como acontecia à generalidade dos alunos, era o exame oral da disciplina de Óptica. O Professor tinha por hábito começar o exame com uma “pergunta de algibeira”, sobre assunto que, obviamente, não constava de forma explícita nas *Folhas*. A reacção do aluno à pergunta introdutória e a qualidade da resposta condicionavam irremediavelmente o modo como a oral iria decorrer e, com isso, o resultado final; pelo menos a forte correlação entre ambos assim o dava a entender. Uma delas foi: “Quando se faz uma medição de uma grandeza, seja ela qual for, de facto, na prática mede-se sempre a mesma grandeza; qual é essa grandeza?”; pensando em diversos aparelhos de medida imaginando o acto de ler a intensidade do sinal medido, fosse ele qual fosse, e imaginando uma escala com um ponteiro ao longo da qual se movimentava e cuja deflexão, maior ou menor, corresponde ao valor medido da grandeza, o aluno respondeu: “um comprimento”. A resposta poderia ter sido melhor, mas o Professor deu-se por satisfeito e a oral foi um sucesso. Do que a seguir se tratou não ficou registo na memória, a não ser vagamente que meteu Transformadas de Fourier. Embora à primeira vista o parecesse, a questão não era irrelevante e continha o mérito de fazer entender a essência de uma calibração!

DE PEQUENINO É QUE SE APRENDE A MEDIR

Em 1989, o então recém-eleito Presidente da Divisão de Indústria da britânica *Royal Society of Chemistry*, RSC, apresentava-se aos mais de onze mil associados, em

vésperas da celebração do 148º aniversário da RSC. Fazia-o começando por invocar as suas reminiscências da Escola e em particular da sua primeira aula de Química cerca de 50 anos antes, que nunca mais esquecera. A atracção que a Química lhe tinha despertado resultava do fascinante envolvimento desta ciência com tantas facetas da vida do dia-a-dia.

Nesse dia “...Trinta e seis rapazes amontoavam-se em redor da bancada das demonstrações laboratoriais, cada um agarrando pela primeira vez um tubo de ensaio. Ouviram da boca do professor a seguinte indicação

“Enchem o tubo com água até meio e mostrem-mo...”

Um por um, os alunos iam-se aproximando, mostravam o tubo e ouviam uma ou a outra das duas sentenças

“Qual é o teu nome?... Ficas de castigo sem ires ao recreio!”

“E o teu nome é como?...Tu podes ir para o recreio!”

A princípio, a atribuição do castigo parecia-lhe arbitrária, mas de repente, percebeu! Olhou rapidamente para o seu tubo e depressa concluiu que não ia escapar! Olhou de seguida para o colega do lado e, vendo que também ele não iria ao recreio, sem demoras o convenceu que lhe podia vender a correcção do erro e com isso o direito de ambos irem ao recreio! É que o seu tubo estava bastante mais de meio, enquanto o do colega ficava cá muito por baixo.... Meio cheio era mesmo meio cheio, caso contrário... não havia recreio!

Naquela primeira lição tinha aprendido vários ensinamentos importantes. Aprendera como é importante prestar atenção às instruções e segui-las cuidadosamente. Aprendera a medir rigorosamente. Aprendera... Aprendera... Até aprendera a lei da oferta e da procura ...”.

Mas se medir volumes é uma operação unitária que os químicos executam sistematicamente, muitas são as operações e medições de outras grandezas a que recorrem frequentemente, como é o caso da pesagem para avaliação de massas, na base da generalidade dos estudos científicos e de grande relevância metrológica.

METROLOGIA CIENTÍFICA E METROLOGIA LEGAL

Antoine Lavoisier, é reconhecido como o Pai da Química por ter introduzido o método científico no estudo quantitativo dos sistemas materiais, através do uso da balança e das determinações de variações de massa que ocorriam durante as transformações a que eram submetidos. Curiosamente, foi também Lavoisier o proponente e grande impulsionador do Sistema Métrico Decimal na época da Revolução Francesa. A unidade padrão de massa proposta pela academia francesa foi o grama, g, tendo, a 22 de Junho de 1799, sido depositados nos Arquivos da República em Paris, dois padrões de platina representando respectivamente o metro e o quilograma, no que foi um dos primeiros passos para o desenvolvimento do Sistema Internacional de Unidades, SI. A situação em França condicionou a adesão dos países, que olhavam para a questão como um gesto de apoio ou de oposição política. Cerca de um século mais tarde, a 30 de Maio de 1875, vários países (o número de adesões tem crescido, sendo neste momento 51 Países membros e 20 Países associados) assinaram a Convenção do Metro que criou o BIPM (*Bureau International des Poids et des Mesures*), território internacional, em Sèvres, nos arredores de Paris. Em 1889, foram enviados protótipos de padrões para os países signatários. Para Portugal, onde reinava D. Maria II, foram distribuídos o Protótipo nº 10 do Metro Padrão, confiado à Comissão dos Trabalhos Geodésicos, Topográficos e Hidrográficos do Reino,

actualmente entregue à responsabilidade do IGP (Instituto Geológico de Portugal) e o Padrão Nacional da Massa, cópia nº 69 do Protótipo Internacional, à guarda do Laboratório de Massa do IPQ (Instituto Português de Qualidade).

Vigorava até então em Portugal o sistema legal de Medidas de Peso e de Capacidade estabelecido por D. Manuel I em 1500. Com uma longa e rica história sobre as medidas de peso e capacidade em Portugal e no resto da Europa [1], o sistema de metrologia legal português estabelecido por D. Manuel I tentou harmonizar as várias medidas que com a mesma designação tinham valores consideravelmente diferentes. O Marco Padrão Manuelino, Figura XIII.1, foi construído em 1499 sendo constituído por massas marcadas de bronze que encaixam dentro umas das outras até à maior que funciona como caixa de todas, pesando tanto como a soma das outras, uma por uma cada com massa metade da seguinte e todas juntas pesando o dobro da maior. Réplicas foram distribuídas pelo País, construindo a pirâmide das medições, rastreáveis desde a base com as pesagens de rotina em trocas comerciais, até ao topo da qualidade metrológica, ocupado pelo padrão primário. O Marco Manuelino, equivalente a 229,5 g, subdividia-se em 16 onças e estas ainda em grãos (1 gr \approx 0,05 g) destinados fundamentalmente a pesar ouro e prata. Múltiplos do Marco eram usados para pesagem de produtos de menor valor comercial, designadamente cereais. Dois marcos perfazem um arrátel, 459 g, que é para Portugal o equivalente à Libra inglesa. Em valor de massa crescente eram usuais a Arroba e o Quintal. Os padrões secundários do Arrátel conhecidos, que terão na altura sido distribuídos pelo País, têm massas que, avaliadas recentemente, variam entre 452,0 g (Évora) e 459,5 g (Lisboa), o que é ainda uma variação considerável, tornando a comparabilidade de resultados de pesagens em instituições de várias localidades pouco credível.

A definição e a estabilidade de unidades de medição são do maior interesse público a todos os níveis, do meramente comercial ao científico, garantindo a rastreabilidade que permite a comparabilidade dos resultados das medições Figura XIII. 2. No topo da pirâmide metrológica, a definição do quilograma, kg, uma das sete grandezas fundamentais SI, não é ainda baseada num fenómeno natural. Ao contrário de, por exemplo o metro, que em 1983 foi redefinido relativamente a uma constante física fundamental, a velocidade de propagação da luz no vácuo, c_0 , a definição do quilograma assenta ainda num objecto convencional, o protótipo internacional de platina (um cilindro de 39 milímetros de diâmetro e altura igual feito de uma liga de 90% de platina e 10% de irídio, construído com a massa de 1 litro de água, a 4°C). Depositado no BIPM desde 1889, Figura XIII. 3, dentro de três redomas fechadas com chaves diferentes na mão de três pessoas distintas, a verificação das cópias nacionais relativamente ao padrão internacional, levada a cabo entre 1988 e 1992, revelou alterações, tal como já tinha também sido observado para o metro-padrão. Neste período de cerca de 100 anos, a massa do padrão primário internacional tinha diminuído cerca de 50 μ g relativamente à média dos padrões nacionais supostamente idênticos, o que aponta para a necessidade de redefinir o kg e de criar um novo padrão. Embora variações desta ordem de grandeza não se reflectam na generalidade das operações, elas são relevantes sob o ponto de vista fundamental, pelo que prosseguem estudos com o objectivo de acordar uma nova definição que obedeça a requisitos de fácil compreensão, baseada em leis físicas consensualmente aceites, consistente com a definição anterior e com as restantes unidades SI e com possibilidade de ser materializada num padrão material estável, de fácil reprodução, com um valor de incerteza preferencialmente inferior ao verificado anteriormente. Tendo em mente a meta de 2011, estão em curso experiências que visam associar a definição do kg à constante de Planck, h , e à constante de Avogadro, N_A . Para

garantir massa constante, como alternativa para o padrão de platina, apresenta-se como viável uma esfera de volume bem determinado, feita com um número definido de átomos de silício, Si, Figura XIII. 4.

MEDIR COM QUALIDADE

Uma vez medido, aceite em todo o lado
*Acordo de Mútuo Reconhecimento/
MRA- BIPM, 1999*

Grande número de decisões tomadas ao longo da vida e no dia-a-dia, seja no contexto legal, no estabelecimento de regulamentos, no de trocas comerciais nacionais ou internacionais, no desenvolvimento tecnológico, ou noutros, assentam em resultados de medições desta ou daquela grandeza, efectuadas com a qualidade adequada ao fim em vista. Para que os resultados possam ser comparados, é importante e justifica-se a observação de normas e princípios harmonizadores de formas de procedimento nos laboratórios que executam as medições. Os grandes desenvolvimentos tecnológicos de umas décadas atrás que levaram a novos Métodos Instrumentais com desafiantes possibilidades de medir mais além, conduziram a que a abordagem metrológica da Química Analítica tenha sido relativamente negligenciada, levando a uma situação de rotura em que os fornecedores e os utilizadores de resultados experimentais manifestavam a sua insatisfação por se confrontarem com necessidades de exprimir quantitativamente a qualidade dos seus resultados e não terem orientações nesse sentido. Daí surgiu o ressuscitar dos princípios da Metrologia, ou Ciência da Medição, e a sua aplicação à Química, inclusivamente em termos de Metrologia Legal. Embora sendo uma ciência já antiga no que toca a medições físicas, geralmente directas e de qualidade independente da amostra, ex: temperatura, em medições químicas, em que o tipo de amostra influencia fortemente os procedimentos a adoptar para garantir um resultado com a qualidade desejada, ex: concentração de chumbo em água de abastecimento público, em vinhos, ou em vidro, ela é de desenvolvimento relativamente recente [EURACHEM].

**A única certeza que temos
é que há incerteza em tudo o que medimos**

Theory of Probability
Bruno de Finetti, 1970

Um valor obtido experimentalmente tem sempre uma incerteza associada, que exprime a confiança intrínseca no resultado; a incerteza (parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores da grandeza que são atribuídos à **mensuranda** (VIM § 2.11; 2007)), com base na informação utilizada faz parte integrante do resultado

$$\text{Resultado} = \text{Valor} \pm \text{Incerteza}$$

Saber efectuar medições precisas, isto é com elevada repetibilidade, é, em si mesma, uma competência que deve ser efectuada de tal modo que incuta confiança nos resultados. Mas a repetição das medições só dá parte da informação necessária, aquela que está associada ao carácter ocasional ou aleatório da medição. A um resultado também se exige que seja rigoroso; além de ter uma precisão elevada, deverá ter um desvio, *bias*, pequeno em relação ao valor tomado como verdadeiro ou de referência,

resultante de erros sistemáticos, ou determinados, que podem resultar de deficiente funcionamento do equipamento, de uma experiência mal planeada ou utilizada em condições que não são as mais desejáveis, que, se se repetir, apenas conduzirá à repetição do erro e não à sua eliminação. Erros sistemáticos podem geralmente ser identificados e corrigidos por intermédio de um factor de recuperação, calculado a partir dos resultados de aplicação do método a materiais de referência certificados (CRM).

A apresentação de um resultado com indicação da incerteza de que está afectado, seja ela proveniente de causas aleatórias ou acidentais, seja de erros sistemáticos, é um dos pilares da evidência da qualidade desse mesmo resultado; ex: (0.51 ± 0.07) mg/g; o resultado está algures, com uma certa probabilidade, no intervalo entre 0.45 mg/g e 0.57 mg/g. A incerteza padrão, u , ou desvio padrão, está associada a uma probabilidade de 66%; para aumentar a confiança de que o resultado verdadeiro esteja no intervalo indicado, alarga-se ou expande-se esse intervalo multiplicando-o por um factor de expansão, k , que, para 95% é aproximadamente 2 e para 99% é aproximadamente 3, Figura XIII. 5. Obtém-se assim a incerteza expandida, $U = k u$.

O valor-alvo da incerteza deve ser o adequado ao fim em vista para a utilização do resultado. Haverá utilizações que requerem incerteza pequenas, enquanto para outras poderá ser aceitável uma maior incerteza; por exemplo pesagem de ouro e pesagem de batatas. Como consequência, o equipamento utilizado (balança) e as suas condições de instalação e funcionamento serão diferentes e as adequadas a cada uma das situações. Apesar de mais sensível e rigorosa, a balança adequada à pesagem do ouro seria totalmente desajustada para pesar batatas cuja massa, com que usualmente se lida, se situa fora da sua gama de funcionamento. Os métodos e procedimentos deverão ser adequados e validados para cada tipo de utilização.

Em Química, o objectivo último de uma medição é saber a quantidade (número de moles) de uma determinada espécie química presente num sistema material. Para isso são efectuadas várias operações de natureza laboratorial, todas elas com incertezas associadas. Para um laboratório é fundamental saber o nível de incerteza de que estão afectados os seus resultados. Deverão ser identificadas e contabilizadas as fontes de incerteza que se adicionam e propagam até à obtenção do resultado final, de acordo com o modelo matemático que as relaciona, ou seja a equação usada no cálculo do valor pretendido: $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ onde X_i são as quantidades de entrada e Y é o valor da mensuranda. É a chamada abordagem “passo a passo”, ou *bottom-up*.

$$u_c^2(y) = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

$u(x_i)$ - Incerteza padrão de cada quantidade de entrada

$u_c^2(y)$ - Incerteza padrão combinada

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial y}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i)}$$

onde :

$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$

$\frac{\partial y}{\partial x_i} = c_i$: coeficiente de sensibilidade : descreve como o valor de y varia com as mudanças nos parâmetros x_1, x_2, \dots

Para os modelos que incluem apenas uma soma ou diferença de grandezas, por exemplo $y=ax_1+bx_2+\dots$:

$$u_c(y) = \sqrt{u_{x1}^2 + u_{x2}^2 \dots + u_{xn}^2}$$

Para os modelos que incluem apenas um produto ou um quociente de grandezas,
por exemplo :

$$y = \frac{ax_1 \times bx_2}{cx_3 \times \dots \times zx_n}$$

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u_{x1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{x2}}{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{xn}}{xn}\right)^2}$$

Assim será possível a um laboratório saber as proveniência da origem das diferentes incertezas, podendo tomar decisões sobre a etapa, ou as etapas onde deverá investir para aumentar a qualidade do resultado, isto é, diminuir a sua incerteza, ex: controlo da temperatura, pureza dos reagentes, sensibilidade do equipamento de medida do sinal analítico, etc..

Outro dos pilares da qualidade é a construção da cadeia de rastreabilidade que testemunha o nível metrológico a que se situa a medição, numa cadeia hierárquica construída por etapas que vão, sem interrupções, desde a medição em causa até ao valor verdadeiro da grandeza. Ter incertezas pequenas não é só por si um objectivo a atingir; há utilizações que não justificam os custos envolvidos em diminuir a incerteza do método de medição. Por outro lado há utilizações que não se compadecem com grandes incertezas, pois isso introduziria uma grande indefinição, retirando utilidade ao resultado, dado o grande intervalo de valores ao longo do qual se admite que possa estar. Os procedimentos laboratoriais devem, portanto, ser validados, isto é, mostrar pela evidência que são válidos para o fim em vista. Nada se sobrepõe à evidência experimental para comprovar a competência de um laboratório. Os laboratórios deverão também avaliar o seu desempenho através da participação em exercícios de comparação interlaboratorial. Os primeiros exercícios conduzidos na década de 1980, designadamente os do programa IMEP, fomentado e coordenado pelo Instituto de Métodos e Materiais de Referência, IRMM, da Comissão Europeia, EC, revelaram um cenário anteriormente impensável de valores muito diferenciados do valor verdadeiro ou de referência, quer pelo valor médio quer pelos valores de incerteza a eles associados, Figura XIII. 6.

Referências

- “Sistemas Legais de Medidas de Peso e Capacidade, do Condado Portucalense ao Século XVI”
LUÍS SEABRA LOPES
Portugália, Nova Série, vol. XXIV, FL/Univ. Porto, 2003, 113-164
- “Considerations on future redefinitions of the kilogram, the mole and of other units”
P Becker, P de Bièvre, *et al.*
Metrologia **44**, 2007, 1-14



Figura XIII.1- Marco Padrão Manuelino



Figura XIII. 2- Hierarquia do sistema metrológico.



Figura XIII. 3- Padrão de 1 kg, feito de uma liga de platina e irídio, depositado no BIPM, em França.



Figura XIII. 4- Cristal de Silício (e duas esferas de prata de igual volume) com número de átomos e volume bem determinados, candidato a protótipos do quilograma padrão.

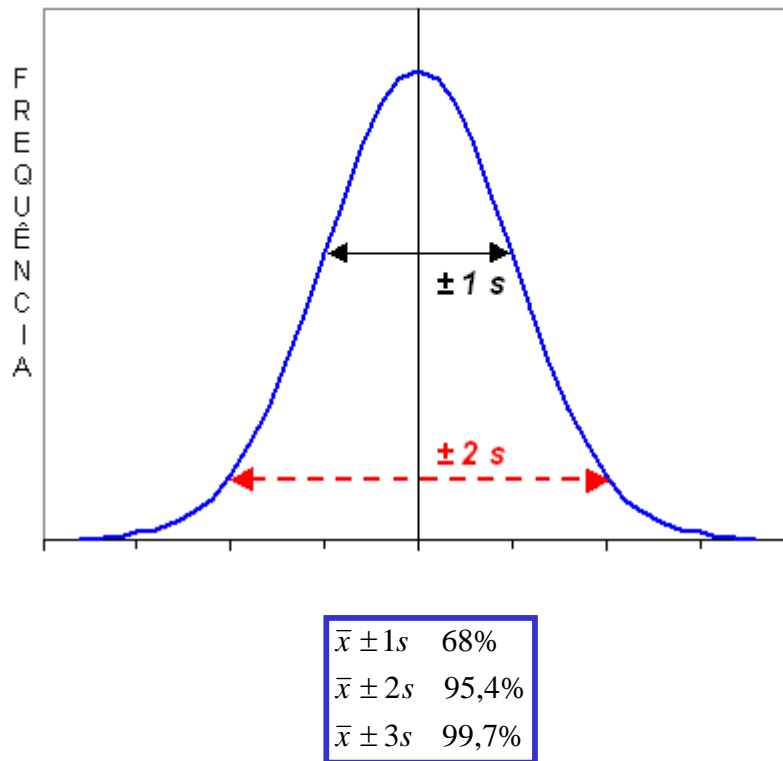


Figura XIII. 5- Curva de distribuição normal de resultados; intervalos de confiança correspondentes a vários níveis de probabilidade.

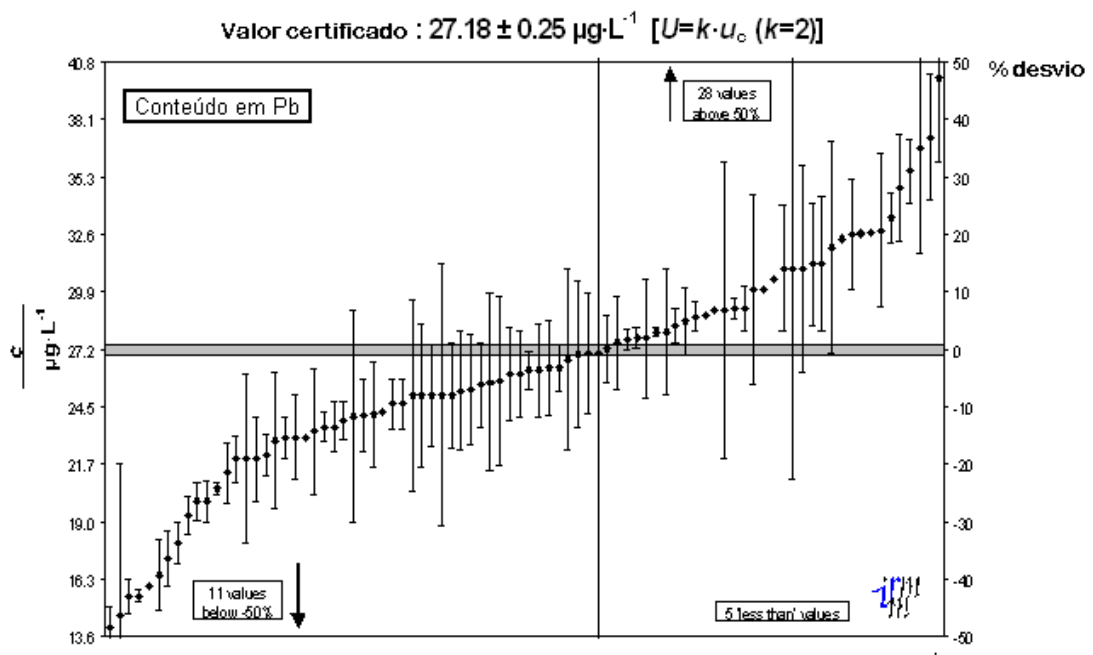


Figura XIII. 6- Resultados dos laboratórios participantes no exercício de comparação interlaboratorial IMEP-16: Concentração de chumbo, Pb, em vinho.

XIV - OCEANOGRAFIA MODERNA

**Que ameaço divino ou que segredo
Este clima e este mar nos apresenta.**

Os Lusíadas

Luís Vaz de Camões (1525? – 1580)

Na História recente, o nome *Challenger*, surge associado à memória da nave espacial norte-americana que teve a sua primeira missão a 4 de Abril de 1983 e a última a 28 de Janeiro de 1986 quando, passados escassos segundos de ter sido lançada, com sete tripulantes a bordo, explodiu. Mas tratava-se de *Challenger II*, já que, mais de um século antes, *Challenger* foi o nome dado a HMS (*Her Majesty Ship*) *Challenger*, o primeiro navio oceanográfico, mandado construir pela Rainha Vitória*, da Grã-Bretanha, expressamente com objectivos científicos.

*A Rainha Vitória foi mãe de Eduardo (1841-1910), casado com Alexandra da Dinamarca a 10 de Março 1862, que visitou oficialmente Lisboa em 1903 para reafirmar a aliança anglo-portuguesa e deu o seu nome, Eduardo VII (1901-1910), ao, originariamente, Parque da Liberdade, em Lisboa.

Tomei conhecimento deste facto histórico, em 1981, quando, por mero acaso, em puro turismo familiar, visitei a então recém-inaugurada Secção da Água do Museu de Ciência de Miami*, na Florida- Estados Unidos da América.

*Curiosamente “Miami”, em linguagem indígena, quer dizer “água doce”, que provirá do facto de a cidade ser atravessada por um rio.

Ao entrar, na parede em frente da porta, estava, espante-se, uma fotografia do Rei de Portugal! Tratava-se de uma fotografia da viagem inaugural do navio *Challenger* na sua passagem por Lisboa, em Janeiro de 1873, tendo o Rei posado com a tripulação do navio. Na altura, com a memória pouco clara acerca das datas, fiquei com ideia que seria D. Carlos (28 de Setembro de 1863 – 1 de Fevereiro de 1908), o Rei Oceanógrafo, mas vim depois a conferir que era seu Pai e hoje tenho dúvidas se D. Carlos, então com 9 anos, estaria sequer no retrato. De facto e de acordo com pesquisa posterior, a expedição do *Challenger* largou Portsmouth a 21 de Dezembro de 1872, tendo efectuado a primeira estação "oficial" apenas no dia 15 de Fevereiro de 1873, a sul de Tenerife. As primeiras semanas foram dedicadas a testar os equipamentos e a adquirir prática das diferentes operações oceanográficas. Foi durante este período preparatório que o *Challenger* aportou a Lisboa, de 3 a 12 de Janeiro de 1873. Ao contrário do que desejava a tripulação de 243 experientes navegadores, o navio não conseguiu navegar a velocidade suficiente que permitisse que o 1º dos quatro Natais que decorreram durante a viagem, fosse passado em Lisboa; foi passado no Cabo de Finisterra.

A missão do Challenger surgiu na sequência de uma recomendação efectuada em 1871 pela Royal Society of London ao governo britânico, incentivada designadamente pelo cientista português José Vicente Barbosa du Bocage. Na sequência desta recomendação, foi aparelhada a corveta a vapor *HMS Challenger*, que tinha 68,8 metros de comprimento, e deslocava 2306 toneladas.

José Vicente Barbosa du Bocage (Funchal, 1823 — Lisboa, 1907) foi um zoólogo e político português. Foi curador de zoologia do Museu de História Natural de Lisboa. Publicou extensa obra sobre mamíferos, aves e peixes. Na década de 1880 foi Ministro da Marinha e mais tarde Ministro dos Negócios Estrangeiros de Portugal. Por decreto governamental de 10 de Abril de 1905 a secção de zoologia do Museu Nacional de Lisboa foi nomeada como "Museu José Vicente Barbosa du Bocage" em sua honra. José Vicente era primo em segundo grau do poeta Manuel Maria Barbosa du Bocage (1765-1805).

O comandante do navio G.S.Nares e o chefe de missão Charles Wyville Thomson foram convidados para jantar, no dia 7, com os reis de Portugal, D. Luiz I e D^a. Maria Pia, pais de D. Carlos I. No dia seguinte, o rei visitou o navio com pompa e circunstância, tendo-se porventura feito acompanhar do filho. Este episódio poderá ter alimentado em D. Carlos a sua paixão pelo mar.

O *Challenger* dirigiu-se em direcção ao Atlântico Sul, dobrou depois o Cabo da Boa Esperança e a ponta sul do continente africano, atravessou o Círculo Antártico em direcção à Austrália e Nova Zelândia. Rumou para norte até às ilhas do Havai e de novo para sul, dobrando o Cabo de Hornos no extremo da América do Sul, onde os oceanos Pacífico e Atlântico se juntam. Depois de uma série de explorações no Oceano Atlântico, nomeadamente no Brasil, regressou a Inglaterra em Maio de 1876. Percorreu 127000 km (68890 milhas); obteve testemunhos de sondagens de quase todos os oceanos, com excepção do Ártico, com 492 estudos de profundidade, 362 estações de análise, 1 441 amostras de água, 133 dragagens e a descoberta de 4417 novas espécies de animais e plantas (o que dá a média surpreendente de 5 novas espécies por cada dia passado no mar). Foi estudada uma grande variedade de aspectos marinhos, incluindo temperaturas oceânicas, correntes, a vida marinha e a geologia do fundo do mar. Os dados recolhidos indicavam claramente que os oceanos estavam cheios com seres vivos desconhecidos e provava que a vida existe a grandes profundidades.

Durante três anos e meio, o naturalista Charles Wyville Thomson e sua equipa, constituída por três naturalistas e um químico, J John Murray, T. H. Tizard, H. N. Moseley e Y. Buchanan, e um artista, J. J. Wild, mapearam mais de 360 km² do fundo do oceano. As informações recolhidas deram origem à publicação de 50 volumes totalizando 29000 páginas e 3000 ilustrações, o que permitiu um grande avanço do conhecimento sobre o oceano. Entre as descobertas destaca-se a da zona mais profunda da Terra, a fossa das Marianas, 8185 m, a oeste do Pacífico. Hoje, sabe-se que o lugar mais fundo não é esse, mas está muito perto; por isso e como homenagem lhe foi dado o nome de *Challenger Deep* e tem a profundidade de cerca de 11000 m. Anteriormente muitos admitiram que a zona azóica (sem vida) existia no oceano a partir da profundidade de cerca de 550 metros; concluiu-se que águas de profundidade, resultam de afundamento de águas geladas, densas e frias, onde a solubilidade de oxigénio é elevada, logo permitindo e alimentando a respiração de seres vivos.

John Murray, que era imediato no *HMS Challenger*, e que teve papel de grande relevância no desenvolvimento da oceanografia, ao visitar Christmas Island descobriu grandes depósitos de fosfato, tendo convencido a Inglaterra a reclamar a posse desta ilha. Posteriormente constituiu uma companhia mineira e acabou por enriquecer, tendo financiado, com a sua fortuna, alguns cruzeiros oceanográficos, bem como a cunhagem da medalha comemorativa da viagem do *Challenger*, Figura XIV. 1.



Figura XIV. 1 - Medalha comemorativa da viagem de circum-navegação do navio *Challenger*.

O laboratório de química continha equipamento sofisticado para a altura e aí foram medidos salinidade e ácido carbónico. Tratou-se, segundo reporta John Murray em 1895, de "o maior avanço no conhecimento sobre o nosso planeta desde as descobertas dos séculos XV e XVI".

Considera-se, geralmente, que a oceanografia moderna nasceu com a viagem de circum-navegação do H.M.S. *Challenger*, que desafiando o parco conhecimento existente à altura, sobre os oceanos, deu lugar aos ramos científicos de Oceanografia Biológica, Física, Geológica e Química*.

***Oceanografia Química** - *Estudo das características químicas da água e dos processos químicos que nela ocorrem como resultado da interacção entre a água, os organismos, a atmosfera e o fundo.*

Posteriormente, de 1893 a 1896, o político, aventureiro, artista e cientista norueguês Fridtjof Nansen (1861-1930), zoólogo e doutorado em Física, explorou as águas das bacias do Ártico a bordo do navio *Fram* (que significa “avante”). Tendo-se deixar arrastar-se pela corrente de gelos e verificando que a camada de gelo penetrava na profundidade oceânica, estudou o fenómeno da “deriva ártica”, o que o levou a formular uma hipótese referente às correntes superficiais em contacto com os corpos gelados. Nansen, criou um instrumento para medir a salinidade e a temperatura da água, de que recolhia amostras a diversas profundidades. Em 1907, ofereceu o *Fram* a outro explorador norueguês, Roald Amundsen, para a sua conquista do Pólo Sul. Primeiro embaixador norueguês em Londres, delegado norueguês na Liga das Nações (antecessora da actual Organização da Nações Unidas, idealizada em Janeiro de 1919 pelas potências vencedoras da Primeira Guerra Mundial para negociar um acordo de paz), criou o passaporte Nansen para os refugiados, vindo a ser galardoado com o Prémio Nobel da Paz em 1922. Anteriormente havia já alguns registos de observações do mar. Em 1519 Fernão de Magalhães iniciou a viagem de circum-navegação; a 21 de Outubro de 1529 passou o Estreito que veio a ter o seu nome e em Março de 1521 descobriu as Filipinas, onde foi morto. A viagem do navio “Vitória” completou o circuito sob o comando de Sebastião del Cano. Desta viagem há registos de tentativas de medir a profundidade, fazendo baixar um fio com um peso na ponta.

É também curioso o relato do Conde de Marsigli, Luigi Ferdinand (10 de Julho 1658- 01 de Novembro de 1730), que publicou em Veneza, em 1711, um dos primeiros livros de Oceanografia. Observou os pescadores que vinham do Mar Negro pescar para o Mar Mediterrâneo e regressavam do Mar Mediterrâneo para o Mar Negro. Começou por estranhar que, nem num sentido nem no outro se via que os

pescadores usassem qualquer meio de fazer mover a embarcação. Concluiu sobre a existência de uma corrente de superfície, que, conduzia os pescadores do Mar Negro para o Mar Mediterrâneo e de uma corrente de profundidade, em sentido inverso, que os pescadores com as redes carregadas, ao fundo, usavam para os levar de regresso a casa.

James Cook (1728-1770), acompanhando a Marinha Britânica (1755) fez a primeira viagem com intenção de recolha de dados de observação da água do mar.

O químico francês Antoine Lavoisier foi um dos primeiros cientistas a publicar, em 1772, análises da água do mar, incluídas num trabalho sobre águas minerais.

Antes do H.M.S. *Challenger*, houvera, em 1831, a viagem do Navio Beagle, também Britânico, conduzindo a bordo o naturalista Charles Darwin.

Nesta altura existia grande interesse no reconhecimento das zonas costeiras, de modo a facilitar a navegação e demarcar o domínio dos territórios. Todavia, pouco interesse havia nas características específicas da água do mar e embora se tenham realizado numerosas expedições oceanográficas entre 1850 e 1870, os estudos sobre a composição das águas marinhas eram raros. Em Copenhaga, Johan Forchhammer, professor de Geologia, durante 20 anos analisou amostras de água do mar trazidas por marinheiros de todo o mundo, tendo constatado (1865) que a concentração total de sais podia variar, mas que a proporção se mantinha. Estabeleceu o valor de 35g de sais dissolvidos por quilograma de água do mar, como o valor de referência para a salinidade da água-padrão de Copenhaga.

A abundância e diversidade de informação começaram a instalar a controvérsia e em 1853 decorreu em Bruxelas a 1ª Conferência Marítima, visando sobretudo a uniformização dos métodos de observação.

Entre 1896 e 1907, D. Carlos organizou e participou ele próprio em vários cruzeiros oceanográficos, tendo registado que "*no dia 1 de Setembro de 1896 tivemos o prazer de iniciar o primeiro cruzeiro oceanográfico nacional nos mares de Portugal*". O interesse do Rei D. Carlos pelo conhecimento dos oceanos está patente na obra que deixou: o Aquário Vasco da Gama no Dafundo-Lisboa, o Instituto Hidrográfico da Marinha e o Laboratório Marítimo da Guia (infra-estrutura da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa). D. Carlos adaptou os iates reais Amélia I (35 m), Amélia II (45 m), Amélia III (55 m) e Amélia IV (70 m) ao trabalho oceanográfico, estudo da pesca do atum ao largo do Algarve, determinação de correntes ao longo da costa portuguesa e estudos hidrográficos junto ao Cabo Espichel. Este monarca oceanógrafo revelou ser dotado de espírito científico apurado, preocupando-se com a caracterização do sistema ecológico nas suas diferentes vertentes física, biológica, geológica e química. A determinação dos valores de temperatura foi sistematicamente avaliada nas campanhas que realizou, tendo mesmo lançado flutuadores derivantes para obter dados sobre as correntes. Os sedimentos de fundo foram, também, contemplados nos seus estudos. As sondas usadas por D. Carlos eram as de Sir William Thomson. Há, nas colecções do Rei, no Aquário Vasco da Gama, uma sonda Buchanan mas não existem registos da sua utilização durante os cruzeiros. Nos primeiros cruzeiros as amostras de água eram recolhidas usando um tubo de latão de volume reduzido. Mais tarde surgiria a garrafa Buchanan conjuntamente com um termómetro de inversão. Para águas superficiais, D. Carlos usava termómetros construídos em Lisboa. Para águas profundas eram usados termómetros de inversão. Segundo o Rei a precisão das medidas era muito boa, o erro nunca excedia um quinto de grau. Nos vários cruzeiros foi usado um disco de Secchi para medir a transparência das águas.

Após a implantação da República, em 1910, o quarto iate *Amélia* foi nacionalizado e rebaptizado com o nome de *Aviso 5 de Outubro*, tendo desenvolvido intenso trabalho de investigação ao serviço do País, que deu origem à publicação das *Cartas Litológicas Submarinas*.

Grande entusiasta da Oceanografia, sendo mesmo apelidado de Pai da Oceanografia Moderna, foi o Príncipe Alberto I do Mónaco (10 de Fevereiro 1858- 23 de Dezembro 1925), que, usou o seu iate *Hirondelle I*, de 200 toneladas, em observações oceanográficas, tendo iniciado cruzeiros oceanográficos a partir de 1884. Motivado pelo sucesso da expedição do *Challenger* e já após ter sucedido a seu Pai, em 1889, mandou construir o navio Princesa Alice I, de 600 toneladas, (nome da sua 2ª esposa, Alice Heine, de Nova Orleans- a 1ª princesa americana do Mónaco, com quem casou em 1889 e de quem se divorciou em 1902) a que se seguiu o Princesa Alice II, de maior porte, 1400 toneladas. Em 1911 construiu ainda um quarto iate que dedicou à pesquisa oceanográfica, o *Hirondelle II*, de 1650 toneladas. Os soberanos de Portugal e do Mónaco cultivaram forte amizade, como o atesta numerosa correspondência. Um dos maiores estímulos para a actividade oceanográfica de D. Carlos foi a descoberta, em 1896, por Alberto I do Mónaco, do Banco da Princesa Alice a sul dos Açores. Alberto I foi o primeiro cientista a interessar-se pelas tartarugas dos Açores. Em 1906 criou o Instituto de Investigação Oceanográfica do Mónaco, e em 29 de Março de 1910 inaugurou o Museu Oceanográfico do Mónaco. De sua iniciativa, é também o Instituto Oceanográfico de Paris, conhecido pelas investigações de Jacques Cousteau, que alguns dizem ter sido inspirado pela obra “As Vinte Mil Léguas Submarinas” (1870) de Júlio Verne (1828-1905). Facto pouco divulgado é o das curtas estadias de Júlio Verne em Lisboa, a primeira em 1878 e a segunda em 1884. Na companhia dos escritores Pinheiro Chagas, Ramalho Ortigão e do ilustrador Rafael Bordalo Pinheiro visitou Fernando Palha num dos seus palácios no Dafundo, onde observou a foz do rio Tejo e o forte de S. Julião da Barra, que lhe terão servido de inspiração.



Em Fevereiro de 1996, Luís Saldanha, Professor de Biologia Marinha da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa organizou em Cascais, no Museu do Mar (fundado em 1879 por D. Carlos, então ainda Príncipe), um simpósio internacional comemorando o 1º centenário da Oceanografia em Portugal e que, muito simbolicamente, contou com a presença do Príncipe Alberto II do Mónaco (1958-), filho de Rainier III (1923-2005). Foi cunhada uma medalha comemorativa, Figura XIV. 2.

Figura XIV. 2 – Medalha comemorativa do Rei-Oceanógrafo, D. Carlos de Portugal.

**Porém já cinco sóis eram passados
Que dali nos partíramos, cortando
Os mares nunca doutrem navegados,
Prosperamente os ventos assoprando,
Quando uma noite estando descuidados,
Na cortadora proa vigiando,
Uma nuvem que os ares escurece
Sobre nossas cabeças aparece.**

Os Lusíadas
Luís Vaz de Camões