

A Química e o Ambiente

BOLETIM SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
Publicação Trimestral • N.º 38 (Série II) • Dezembro 1989

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



CORPOS GERENTES

Presidente — **A. Romão Dias**
 Vice-Presidente — **J. Luís Figueiredo**
 Secretário-Geral — **C. Nieto Castro**
 Secretários-Gerais Adjuntos
 — **Lúisa Maria Abrantes** e **Fernando Jorge Pina**
 Tesoureiro — **Luís Paulo Rebelo**

Conselho Fiscal

Presidente — **Vítor Lobo**
 Vice-Presidente — **Inês Florêncio**
 Relator — **António Palavra**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **Maria Alzira Ferreira**
 1.º Secretário — **Maria Teresa Barros**
 2.º Secretário — **João Rui Guedes de Carvalho**

ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

Presidente — **João Cabral**
 1.º Secretário — **Raul Barroca**
 2.º Secretário — **José Luís C. Figueiredo**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Manuel Ribeiro da Silva**
 Secretário — **Duarte Costa Pereira**
 Vogal — **Baltazar Romão de Castro**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

Presidente — **A.J. Andrade de Gouveia**
 1.º Secretário — **F. Pinto Coelho**
 2.º Secretário — **Júlio A.M. Cunha Pinto**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **A.J. Campos Varandas**
 Secretário — **Carlos F.G. Geraldês**
 Vogal — **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente — **Ana Lobo**
 1.º Secretário — **Filomena Camões**
 2.º Secretário — **Maria da Graça Correia**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Romão Dias**
 Secretário — **José Costa Reis**
 Vogal — **Maria Helena Pereira**

EXECUÇÃO GRÁFICA — **FNAC - Gráfica, SA**
 Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39 — 1000 Lisboa
 Telef. 68 77 28 - 69 09 54 - Telefax 69 09 61

boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

Director:

RAQUEL GONÇALVES (FCL)

Directores Adjuntos:

ANA SIMÕES (INIC)
 ANTÓNIO CALADO (FFL)
 LÍDIA ALBUQUERQUE (FCL)
 MANUEL GIL (EDP)

Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4.º
 1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

(Horário de expediente:

de 2.ª a 6.ª-feira, das 9 às 13 e das 14 às 17 horas)

SECÇÕES TEMÁTICAS:

Informações, actualidade

Filomena Martins (FCL)

Educação em Química

Elisa Maia (FCL)
 Isabel Pinheiro Martins (Univ. Aveiro)

Química e Indústria

António Gonçalves da Silva (SONADEL)
 João Moura Bordado (HOECHST)

Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)
 Joaquim Moura Ramos (IST)

Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

Química e Saúde

Eduarda Rosa (FFL)

Computadores em Química

Fernando Fernandes (FCL)
 Filomena Freitas (FCL)

História da Química

António Amorim Costa (Univ. Coimbra)
 António Manuel Nunes dos Santos (Univ. Nova Lisboa)

Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

Publicidade

CRISTINA SILVA MACÁRIO
 Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37 - 4.º
 1000 LISBOA — Tel. 73 46 37

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade do seus autores e as opiniões neles defendidas não envolvem as direcções do Boletim e da Sociedade Portuguesa de Química.

EDITORIAL

Porquê «A Química e o Ambiente»?

Porque o mundo objectivo tem realidade,
a informação é necessária e
a reflexão e a crítica fazem pensar o Homem.

Porque existe alguma investigação,
desenvolvimento e
inovação.

Porque há profetas,
líricos e
velhos do Restelo.

Porque aqui é Portugal,
Europa e
Mundo.

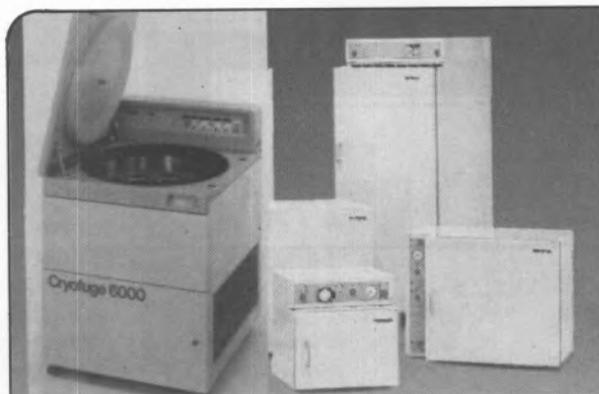
Reuniram-se temas dominantes: o Ar, a Água e o Solo.

Reuniram-se contribuintes dominantes: a Universidade, os
Organismos Oficiais e as Empresas.

Aos autores, o nosso sincero agradecimento pela viabilização deste Boletim.



lab **LNORMA**



- Estufas de secagem e vácuo
- Centrifugas
- Incubadores
- Fornos de mufla
- Analizadores toc, chn, enxofre, kjeldahl

Heraeus



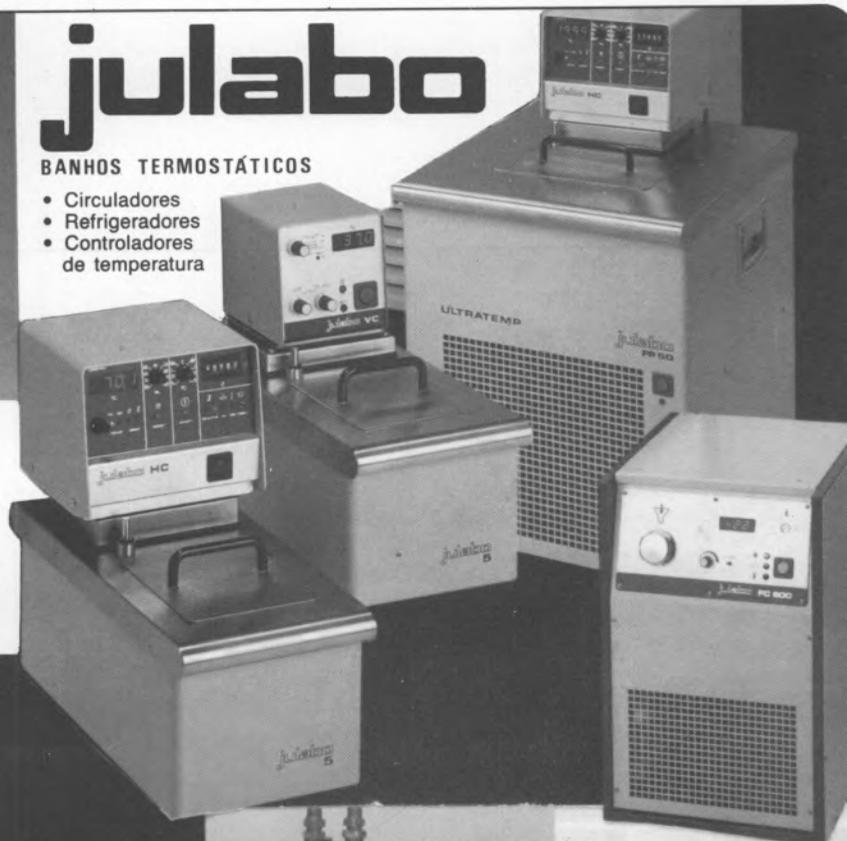
Precisa

Balanças analíticas
e de precisão
capacidade até 30 kg
sensibilidade desde 0,00001g

julabo

BANHOS TERMOSTÁTICOS

- Circuladores
- Refrigeradores
- Controladores de temperatura



PERMUTIT

Desionadores
• Água pura e ultra pura
para fins analíticos.

Ao cabo de 3 anos de actividade, já abrimos as portas do futuro. Mais de 350 clientes vêm comprovando a nossa honestidade e ética comercial. A qualidade do equipamento. A competência do nosso serviço técnico. Esteja também connosco no futuro.

equipamento de controlo de qualidade e investigação, lda.

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

N.º 38 (Série II) • Dezembro 1989

SUMÁRIO

• A Química e o Ambiente Atmosférico, <i>Casimiro A. Pio e Carlos A. Borrego</i>	5
• Tecnologias de Despoluição Aplicáveis ao Projecto de Novas Centrais Térmicas a Carvão, <i>João Gonçalves</i>	9
• Mecanismos de Reacções nas Águas Naturais, <i>Maria de Lurdes S. S. Gonçalves</i>	15
• A Determinação de Micropoluentes em Águas Superficiais através dos Sedimentos ou de Plantas Aquáticas, <i>Rui A. R. Boaventura</i>	21
• A Poluição do Mar e o Instituto Hidrográfico, <i>Maria Manuela Cruces e José Luís Biscaya</i>	27
• Alguns Aspectos Relativos à Qualidade da Água, <i>Maria Filomena G. F. C. Camões</i>	31
• Impacto da Central Termoeléctrica do Pego sobre o Rio Tejo, <i>João A. Lopes Rosa</i>	37
• Sensores Electroquímicos em Hidroponia, <i>Maria Manuel P. M. Neto</i>	43
• A Importância dos Sedimentos no Ciclo de Poluentes Metálicos no Meio Aquático, <i>Carlos Vale</i>	49
• Substâncias Químicas, Riscos Industriais e Ambiente, <i>Rui F. Simões</i>	55
• Química e Ambiente – Como de um problema ambiental se construiu uma estratégia de ensino do conceito de reacção química – ensino básico, <i>A. Cachapuz, J. Rocha e H. Jesus</i>	61
• O Hidrogénio, uma Energia Limpa, <i>Laura Garcia</i>	65
• A Rede de Medida da Qualidade do Ar do Barreiro, <i>M. J. Cavique dos Santos</i>	69



Fala-se de Poluição...

As poluições químicas dividem-se geralmente em: atmosféricas, terrestres, das águas doces e dos oceanos. Quando o agente poluente é libertado na atmosfera fala-se de "emissão"; quando, seguidamente, este agente recai sobre os ecossistemas fala-se de "imissão". (...) As relações entre terra firme, águas doces e oceanos são tão estreitas que a poluição de uns afecta igualmente a dos outros; produtos tóxicos espalhados sobre terra firme são escorridos através dos rios, acabam por chegar aos oceanos, onde se acumulam. (...) Por outro lado, os agentes poluentes lançados na atmosfera recaem indistintamente sobre todos os ecossistemas aquáticos ou terrestres, os quais podem ser afectados.

O. Duvigneaud, "La Synthèse Écologique", Doin, Paris, 1974

A Química e o Ambiente Atmosférico

Casimiro A. Pio^a
Carlos A. Borrego^a



Casimiro A. Pio

Licenciou-se em Engenharia Química pela Universidade do Porto (1974).

Obteve o Ph. D. na Universidade de Lancaster no domínio «Environment Science» (1981) e a equivalência a doutoramento em Engenharia Química pela Universidade de Aveiro (1982).

Foi Assistente Eventual no Departamento de Química da Universidade de Coimbra (1974-75) e Assistente (1976-82) e Professor Auxiliar (1982-85) na Universidade de Aveiro.

Desde 1985 é Professor Associado da Universidade de Aveiro.

Dirige, no Departamento de Ambiente, a linha de investigação «Química da poluição atmosférica» que tem realizado projectos subsidiados pela Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente, respeitantes à região industrial de Estarreja.

É coordenador da linha de investigação «Qualidade do Ar» do Centro de Física do INIC da Universidade de Aveiro.

É representante português no projecto COST 611, «Comportamento Físico Químico dos Poluentes Atmosféricos» da Comissão das Comunidades Europeias, Director Técnico da «Comissão de Gestão do Ar de Estarreja, consultor da Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente e membro da Comissão Técnica de Normalização CT-71, «Qualidade do Ar», da Direcção-Geral da Qualidade.

Lecciona na Licenciatura em Engenharia do Ambiente.

Tem cerca de 35 trabalhos publicados, principalmente no domínio da poluição atmosférica.



Carlos A. Borrego

Licenciado em Engenharia Mecânica, Ramo de Termodinâmica, pelo Instituto Superior Técnico em 1972.

«Master of Science (with Honours)» pelo von Karman Institute for Fluid Dynamics (Bruxelas), na especialidade de «General and Environmental Fluid Dynamics» em 1978.

«Docteur en Sciences Appliquées (avec la plus grande distinction)» pela Université Libre de Bruxelles em 1981 (reconhecido pelo Ministério da Educação e das Universidades como equivalente ao grau de Doutor em Ciências – Física dos Fluidos – pela Universidade de Aveiro).

Assistente Eventual no Instituto Superior Técnico (1972-73).

Assistente Eventual na Universidade de Luanda (1973-75).

Assistente na Universidade de Aveiro (Departamentos de Física e de Ambiente) (1975-81).

Professor Auxiliar na Universidade de Aveiro (Departamento de Ambiente) (1981-85).

Professor Associado na Universidade de Aveiro (Departamento de Ambiente) (1985-).

Tem leccionado disciplinas no âmbito da Engenharia Mecânica e Ambiental.

Tem vários projectos de investigação nos domínios da Química de poluentes atmosféricos e lagunares.

Presidente do Conselho Directivo do Departamento de Ambiente (1982-83) e (1986-87).

Coordenador do Serviço de Protecção do Ar da Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente (1985-86).

Membro da Comissão Nacional para o Ano Europeu do Ambiente (Março 87-Março 88).

Representante português na Comissão Executiva Internacional do Projecto EUROTRAC (Programa EUREKA para o Ambiente).

Presidente das Comissões Organizadora e Científica da I.ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente (Fevereiro, 1988).

Representante das Universidades Portuguesas no Conselho Directivo do INAmb (Instituto Nacional do Ambiente).

Coordenador do GRIA (Gabinete da ria de Aveiro).

Membro do «Group on Natural Resource Management» da OCDE.

Membro da Comissão Directiva da European Association for the Science of Air Pollution (EURASAP).

^a Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 3800 AVEIRO

A atmosfera é um sistema complexo, governado por um número infindo de variáveis, em que sobressai, por exemplo, a biosfera. A composição química da atmosfera é hoje muito diferente da da atmosfera inicial da terra. Sob o ponto de vista termodinâmico essa composição é altamente estranha, já que o azoto e o oxigénio moleculares são muito menos estáveis que o seu produto nitrato. Foi o aparecimento de vida sobre a superfície do planeta que modificou a composição da atmosfera inicial, onde imperavam compostos como o CO₂ e hidrocarbonetos, para a situação actual. Por outro lado, a modificação da atmosfera, devido ao aumento dos níveis de oxigénio molecular, permitiu o desenvolvimento de novas espécies de organismos que passaram a ter um sistema de respiração aeróbio.

A própria estrutura térmica da atmosfera que inclui a troposfera, estratosfera, etc., é resultante desta interacção, já que o aparecimento do oxigénio na atmosfera deu origem à formação da camada de ozono cujo nível foi subindo em intensidade e altitude, à medida que as concentrações de oxigénio foram crescendo em resultado da actividade biológica, até se estabelecer nos actuais 20-40 km de altitude. O aparecimento da camada de ozono, com a absorção da radiação UV, permitiu que a vida, inicialmente existente apenas nas águas oceânicas, pudesse estender-se sobre os continentes e desenvolver-se para os milhares de espécies hoje presentes.

A atmosfera permite a existência da vida e por outro lado é também a vida que permite a existência da atmosfera tal qual a conhecemos. O desaparecimento dos seres vivos da Superfície do Globo iria ter como consequência uma modificação completa da massa e composição da atmosfera terrestre. A espécie humana, como os outros seres vivos, intervem na composição da atmosfera devido à sua actividade biológica (respiração, etc.). No entanto, o aparecimento da actividade industrial e o consumo elevadíssimo de energia fóssil a ele associado, trouxe como resultado um incremento de várias ordens de grandeza da acção do homem sobre o ambiente e particularmente sobre a atmosfera.

As actividades humanas têm como resultado o lançamento para a atmosfera de um conjunto de efluentes particulados e gasosos que têm uma intervenção importante na química e física da atmosfera e que hoje em dia para além dos efeitos locais (poluição urbana e poluição industrial) já tem efeitos regionais (chuvas ácidas) e mesmo efeitos globais (alteração da camada de ozono e aumento da temperatura média do Globo).

Os poluentes lançados para a atmosfera são na sua maioria substâncias quimicamente instáveis, sofrendo na atmosfera reacções químicas que os transformam em outras substâncias termodinamicamente mais estáveis. Se houver tempo suficiente, os produtos finais de transformação serão fundamentalmente anidrido carbónico, vapor de água, sulfatos e nitratos.

Os poluentes atmosféricos, para além dos efeitos directos que podem ter sobre o homem e os ecossistemas, têm por vezes efeitos, importantes e desproporcionados, em relação às quantidades emitidas, na química da atmosfera, já que numa grande parte das transformações químicas que se dão na atmosfera são governadas não pela termodinâmica mas sim pelas leis da cinética, onde os processos fotoquímicos envolvendo radicais são preponderantes. Os poluentes emitidos

para a atmosfera e os seus derivados ao intervir na concentração e distribuição destes radicais, causam alterações fundamentais nos processos de transformação atmosférica.

Em virtude dos motivos expostos, torna-se evidente que o estudo dos poluentes atmosféricos seja fundamental para compreender e prever as transformações químicas e físicas da atmosfera em resultado das actividades humanas. Nos dias de hoje, esta ciência, que ainda tem uma origem recente, não consegue descrever quantitativa e mesmo em alguns casos qualitativamente, os processos de interacção da poluição com o ambiente atmosférico e as suas consequências em todo o meio ambiente. É, por consequente, necessário aprofundar o conhecimento da qualidade do ar e dos processos de transformação, de modo a poder compreender os fenómenos atmosféricos e prever a interacção dos poluentes com os processos físicos e químicos da atmosfera. Só assim se conseguirá gerir o ambiente atmosférico, maximizando a capacidade auto-depuradora da atmosfera.

É com esta preocupação dominante que no Departamento de Ambiente e Ordenamento e no Centro de Física da Universidade de Aveiro se têm vindo a desenvolver actividades de investigação relacionadas com problemas de poluição atmosférica tanto local como regional e transfronteiras.

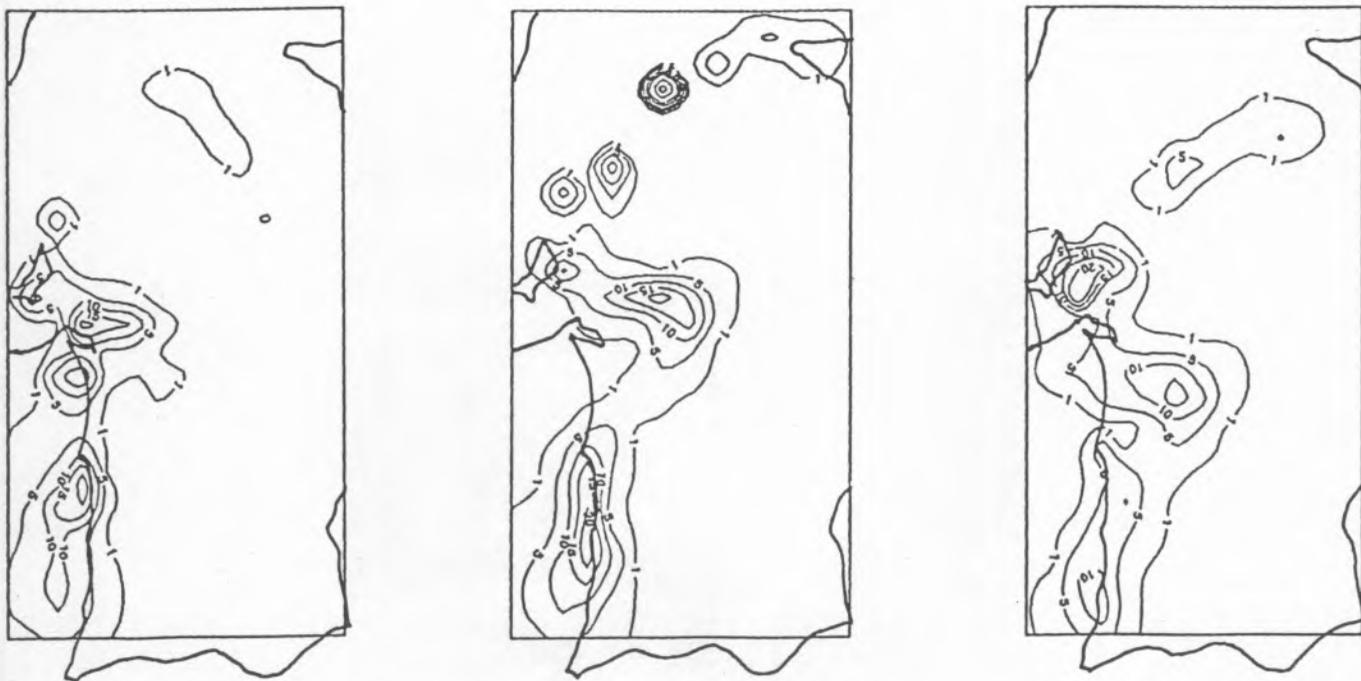
Na Universidade de Aveiro existe um grupo de investigadores doutorados, não doutorados e estudantes de pós-graduação apoiados por instalações laboratoriais e equipamento meteorológico, de análise química e tratamento informático, que tem permitido obter um conjunto de resultados relevantes da situação actual da poluição atmosférica no País.

Ao nível da poluição local para além da direcção técnica da Comissão de Gestão do Ar de Estarreja têm sido efectuadas análises dos níveis de poluentes atmosféricos nas zonas industriais de Estarreja, Cacia e Leirosa (Figueira da Foz), assim como medição das emissões para a atmosfera em indústrias de pasta de papel. Por outro lado, e considerando a ria de Aveiro como uma unidade geográfica tem vindo a ser feita a recolha das informações disponíveis sobre a poluição atmosférica nesta zona, dentro das competências do Gabinete da Ria de Aveiro, de modo a propôr a solução integrada para a resolução dos problemas ambientais (vistos na perspectiva multi-meios: ar, água e solo).

Paralelamente tem sido dado apoio de consultoria técnica e procedido à instalação de redes de amostragem de poluentes e estações de aquisição, medição e tratamento de dados meteorológicos junto de instalações industriais.

Apoiando-se nas informações meteorológicas e nos dados de emissão, desenvolveram-se e/ou adaptaram-se modelos de qualidade do ar de modo a prever o impacto atmosférico da instalação de grandes fontes emissoras, como centrais termoeléctricas e industriais de celulose. No domínio da prevenção de acidentes industriais resultantes da libertação de gases tóxicos, têm vindo a ser desenvolvidos dois tipos de modelos de dispersão, sendo um, mais simples, para utilização no momento do acidente, e outro, mais sofisticado, para utilização com cenários pré-definidos de acidentes. Estes modelos estão a ser calibrados utilizando simulação física em túnel de vento.

Na Zona Industrial de Estarreja têm sido efectuadas colheitas de aerossóis em suspensão e partículas sedimentáveis, com medição da composição em constituintes inorgânicos, orgâ-



Exemplo da utilização de modelos matemáticos de dispersão para o cálculo de concentrações de SO_2 na atmosfera resultante de emissões industriais no sul do país.

nicos e elementos vestigiais e determinação das isolinhas de deposição sobre o solo. Recorrendo a modelos no receptor foram avaliadas a intensidade e o tipo de fontes responsáveis pelos níveis de poluição existentes. A influência particular de certas unidades e processos industriais tem sido testada com a monitorização de compostos específicos como o cloro, ácido clorídrico, ácido nítrico, amónia e mercúrio.

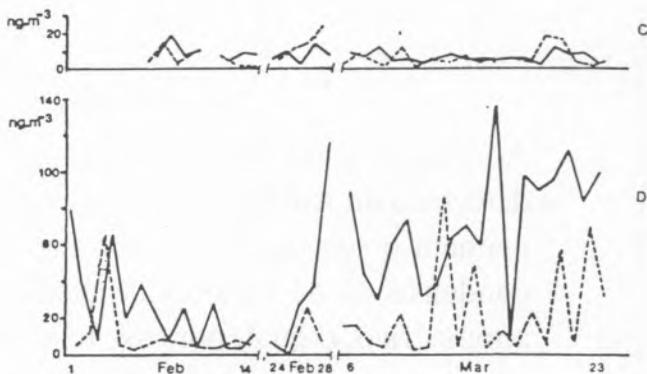
Para a compreensão dos fenómenos atmosféricos ao nível regional e transfronteiras adaptou-se e desenvolveu-se um modelo de dispersão que contempla o transporte, transformações químicas e deposição da atmosfera. Este modelo constitui uma contribuição para o projecto EUMAC [1] – EUREKA que tem como finalidade avaliar os mecanismos de transferência de poluentes atmosféricos entre as diversas regiões europeias e os seus efeitos na deposição ácida local.

Com esta finalidade têm também sido levadas a cabo medições da composição da água das chuvas e da concentração de ácidos e bases na fase gasosa e em aerossóis da atmosfera da Costa Oeste do país, e o estudo teórico e laboratorial do equilíbrio gás/partícula de constituintes (como o cloreto de amónio e o nitrato de amónio) relevantes para os processos de acidez atmosférica.

A interação da atmosfera com os oceanos e vice-versa está a ser estudada dentro do projecto ASE [2] – EUREKA sob o ponto de vista do comportamento dos compostos acima referidos sobre zonas oceânicas e na tentativa de avaliar a contribuição para a atmosfera europeia dos elementos vestigiais transportados do Oceano Atlântico.

Sendo neste momento um assunto de candente importância a interferência dos compostos orgânicos sobre os níveis de ozono troposférico, com as consequências que poderá ter

sobre o rendimento agrícola, e existindo grandes dúvidas quanto ao papel das emissões biogénicas de hidrocarbonetos na formação/depleção do ozono troposférico, foi apresentado um projecto de medição e avaliação das emissões florestais de hidrocarbonetos em Portugal que obteve a aprovação do BIATEX [3] – EUREKA. Este projecto encontra-se em fase de arranque aguardando financiamento para o seu desenvolvimento.



Variação dos níveis de mercúrio na atmosfera de Aveiro (C) e Estarreja (D) medidos em 1986 (—) – valores diurnos; (-----) – valores nocturnos.

A multiplicidade de actividades levada a cabo na Universidade de Aveiro compreende unicamente uma pequena área do campo extenso dos problemas de poluição atmosférica. Há necessidade de outros grupos em Portugal se dedicarem ao estudo destes temas, de modo a que, por um lado os problemas de poluição atmosférica no país sejam melhor compreendidos e que, por outro lado possa haver uma maior intervenção nacional neste ramo a nível das instituições comunitárias, contribuindo de maneira positiva para a melhoria da qualidade do ar no espaço europeu.

[1] EUMAC: European Modelling of Atmospheric Constituents.

[2] ASE: Air Sea Exchange.

[3] BIATEX: Biosphere-Atmosphere Exchange.



As Nuvens, o Ozono e os Pólos

A relação entre as nuvens estratosféricas e a rarefação do ozono polar detectada na Antártida, foi agora confirmada no Ártico. As nuvens desempenham o seu papel na conversão do ácido clorídrico em cloro activo e na condensação de vapores de ácido azótico, formado por consumo de azoto atmosférico, o qual, por esse motivo, não impede a destruição do ozono pelo cloro activo. Sensores implantados em balões detectaram, na Suécia, durante Janeiro de 1989, a existência de nuvens estratosféricas. A comparação dos perfis de ozono na região das nuvens com os obtidos nas três passadas Primaveras austrais, na estação de McMurdo, sugere o começo da rarefacção do ozono no Norte numa altitude de cerca de 25 km.

D.J. Hofmann, T.L. Deshler, P. Amedieu,
W.A. Matthews, P.V. Johnston, Y. Kondo, W.R. Sheldon, G.J. Byrne e J.R.
Benbrook, *Nature*, **340**, 117 (1989)

Tecnologias de Despoluição Aplicáveis ao Projecto de Novas Centrais Térmicas a Carvão

João Gonçalves ^a



João Gonçalves

Licenciado em Engenharia Químico-Industrial (IST) – 1969.
Chefe do Departamento de Sítios e Ambiente da Direcção de Equipamento Térmico da EDP (1984-).
Responsável pela Área de Química da mesma Direcção da EDP (1977-1983).
Técnico da Junta de Energia Nuclear (1969-1975) e da CPE/EDP (1975-).
Membro do Grupo Consultivo da CAIPA (Com. Amb. AIP).
Representante (substituto) da EDP na Direcção da CAIPA.
Membro do Grupo de Especialistas sobre Políticas de Ambiente da UNIPEDE (União Int. de Indústrias Eléctricas).
Membro da Ordem dos Engenheiros (Eng.^a Química).

Em 1987, 4600 GWh correspondendo a cerca de 52% da electricidade de origem térmica lançada na rede eléctrica nacional, foram produzidos pela central térmica de Sines. O carvão importado constituiu, assim, pela 1ª vez, o combustível determinante para o conjunto da produção térmica nacional.

O recurso a este combustível fóssil para a produção de vapor e de electricidade foi, em Portugal como em inúmeros outros países, determinado pela necessidade de responder prontamente à situação de crise provocada, nos anos 70, pela «pool» dos países exportadores de petróleo.

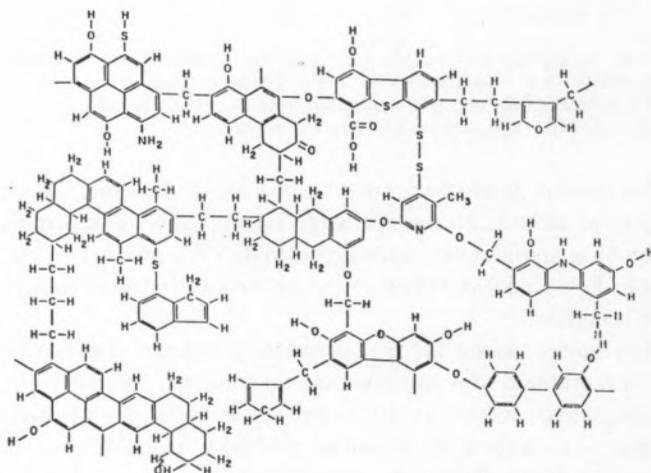
Data de finais dessa década a decisão de construir, em Sines, a primeira central a carvão importado, de que os 2 grupos

iniciais entraram em serviço em 1985 e de que acaba de ser lançado na rede o 4º e último grupo. Com a realização da central do Pego, em Abrantes, a EDP poderá passar a dispor, dentro de 10 anos, de 2400 MW de potência eléctrica instalada com base em centrais a carvão, o que corresponderá, aos níveis de utilização previstos, à queima anual de 5 milhões de toneladas daquele combustível.

CENTRAIS TERMOELÉCTRICAS DA EDP
Situação em Nov. 1989

	Centrais	Combustível	N.º de Grupos	Pot. (MWe)
Em Serviço	Tapada	CN+F	3	150
	Carregado	F	6	750
	Alto Mira	G	6	135
	Barreiro	F	2	64
	Setúbal	F	4	1000
	Tunes	G	4	199
	Sines	CI	4	1200
Em Const.	Pego I	CI	1	300
Aut.	Pego	CI	3	900

Como é sabido o carvão pertence à categoria dos combustíveis poluentes.



Grupos estruturais e pontes de união num carvão betuminoso
(Wiser, 1973)

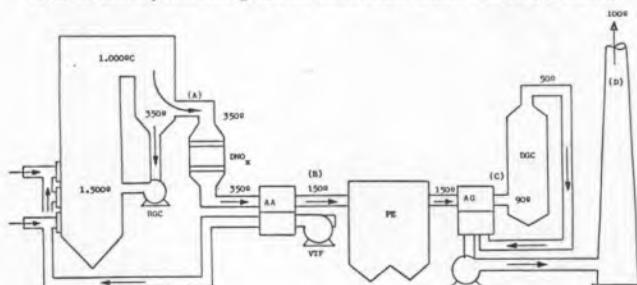
^a EDP – Direcção do Equipamento Térmico / Departamento de Sítios e Ambiente.

Os processos usados na combustão do carvão têm por objectivo libertar a energia química contida no combustível transformando-a em calor. Por sua vez, esta energia térmica pode converter-se em energia mecânica e eléctrica ou utilizar-se como tal – directamente ou através de sistemas permutadores – como fonte de calor em usos domésticos ou processos industriais.

O processo de combustão gera um conjunto de efluentes gasosos de que se devem destacar, em termos quantitativos, o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O) no estado de vapor.

Apesar da atenção que actualmente se dedica às emissões de CO_2 , consideradas responsáveis por efeitos climáticos que podem ser muito graves para o nosso planeta, iremos concentrar-nos, no que segue, na análise das técnicas desenvolvidas com o fito de limitar as emissões atmosféricas de efluentes como os óxidos de enxofre (SO_x) os óxidos de azoto (NO_x) e as poeiras que, apesar de produzidos em muito menor quantidade, podem originar efeitos nocivos para a saúde do homem e para a qualidade do ambiente. São hoje conhecidas e suficientemente dominadas diversas soluções técnicas que permitem limitar os efeitos negativos das emissões contaminantes. As mais eficazes consistem na depuração dos gases de chaminé, com destaque para a dessulfuração, denitrificação e despoeiramento.

Tratamentos típicos dos gases de combustão numa caldeira a carvão



Secção	(A)	(B)	(C)	(D)
Partículas, $\text{g}/\text{m}^3\text{N}$	20	20	0,1	0,02
SO_2 , ppm (vol.)	1000	1000	1000	60
NO_x , ppm (vol.)	360	90	90	90

RGC – Recirculação dos Gases de Combustão; DNO_x – Denitrificação dos Gases de Combustão; AA – Aquecedor de Ar; VTF – Ventilador Tiragem Forçada; PE – Precipitador Electrostático; AG – Aquecedor de Gases; VTI – Ventilador Tiragem Induzida; DGC – Dessulfuração dos Gases de Combustão.

No entanto, posto que os custos associados à sua utilização se podem mostrar economicamente inoportáveis, repercutindo-se significativamente no custo do kWh produzido, ela não deve ser decidida sem uma cuidadosa avaliação de custos e benefícios.

Em muitos casos oferece-se como mais atraente, para resolver o problema das emissões, quer o recurso a combustíveis alternativos (carvão de baixo teor em enxofre, gás natural) quer a consideração de novos processos tecnológicos de queima (leitos fluidizados, gaseificação).

Naturalmente que uma decisão sobre esta matéria está, por outro lado, condicionada pelo panorama regulamentar existente.

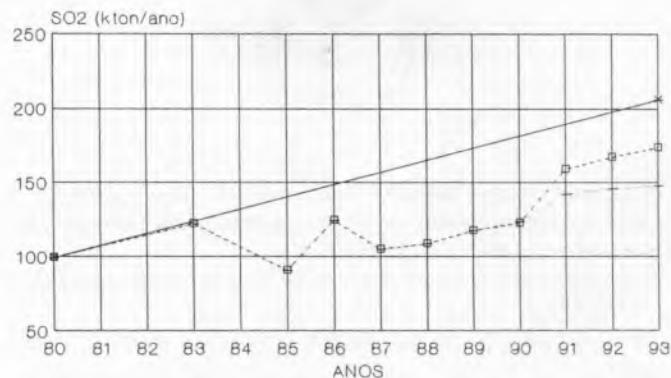
No caso português, a nossa entrada para as CE's veio introduzir um novo quadro de referência (as Directivas CEE) a

partir do qual se está desenvolvendo a legislação nacional. Merecem destaque, neste campo, o já publicado Despacho Normativo 29/87 de 20 de Março sobre limites de concentração de poluentes na atmosfera, bem como as propostas de diploma sobre «Qualidade do ar» e «Avaliação de impactos ambientais».

Dentre as Directivas CEE assume uma importância determinante a que se refere à Limitação das Emissões das Grandes Instalações de Combustão (Directiva 88/609/CEE). Essa Directiva distingue o caso específico de cada país membro quanto a um programa global de redução das emissões poluentes provenientes dos Doze, permitindo que Portugal apenas seja obrigado a reduzir as suas emissões de SO_x e de NO_x a partir de 1998.

Isto significa que as centrais existentes ou em construção e, em especial, as centrais a carvão de Sines e do Pego, não

PROJEÇÃO EMISSÕES DAS C.T. EDP
Período 1980-1993



□ Cresc. Alto; + Cresc. Baixo; * Directiva CEE
Hipóteses Base: Hipótese Base:
– Carvão, 1% S; – Fuel, 3% S – Carvão, 1% S; – Fuel, 3% S

sejam, por força daquela Directiva, obrigadas a incluir dessulfuração ou denitrificação de fumos. Significa, pelo contrário, uma exigência específica quanto à sua inclusão em todas as unidades que se instalarem após o Pego.

Uma vez definido o enquadramento regulamentar desta questão e as suas implicações nacionais, passamos a descrever, com o grau de pormenorização compatível com a extensão deste trabalho, quais as técnicas de redução das emissões atmosféricas poluentes que têm vindo a ser desenvolvidas. Assim, poderemos começar por referir que as técnicas ditas de «despoluição» se podem classificar em:

- Medidas primárias;
- Medidas secundárias.

As primeiras são aquelas que actuam anteriormente à formação dos poluentes que se pretendem eliminar. Dentre as principais podem destacar-se:

- Processos de purificação do carvão (redução do enxofre);
- Técnicas de tratamento do carvão (gaseificação);
- Novas técnicas de combustão (leitos fluidos, queimadores especiais).

As medidas secundárias correspondem às já mencionadas tecnologias de depuração de fumos. No que segue e tendo em conta dados da experiência internacional a situação actual pode resumir-se da forma seguinte:

7.12.88

Jornal Oficial das Comunidades Europeias

N.º I, 336/7

ANEXO I

LIMITES MÁXIMOS E OBJECTIVOS DE REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE SO₂ PARA AS INSTALAÇÕES EXISTENTES (1) (2)

Estados-membros	0 Emissões de SO ₂ por grandes instalações de combustão em 1980 (Kt)	Limite máximo de emissão (Kt/ano)			Redução em relação às emissões em 1980 em %			Redução em relação às emissões adaptadas em 1980 em %		
		1. ^a fase	2. ^a fase	3. ^a fase	1. ^a fase	2. ^a fase	3. ^a fase	1. ^a fase	2. ^a fase	3. ^a fase
		1993	1998	2003	1993	1998	2003	1993	1998	2003
Bélgica	530	318	212	159	- 40	- 60	-70	-40	-60	-70
Dinamarca	323	213	141	106	- 34	- 56	-67	-40	-60	-70
Alemanha	2225	1335	890	668	- 40	- 60	-70	-40	-60	-70
Grécia	303	320	320	320	+ 6	+ 6	+ 6	-45	-45	-45
Espanha	2290	2290	1730	1440	0	- 24	-37	-21	-40	-50
França	1910	1146	764	573	- 40	- 60	-70	-40	-60	-70
Irlanda	99	124	124	124	+ 25	+ 25	+25	-29	-29	-29
Itália	2450	1800	1500	900	- 27	- 39	-63	-40	-50	-70
Luxemburgo	3	1,8	1,5	1,5	- 40	- 50	-60	-40	-50	-50
Países Baixos	299	180	120	90	- 40	- 60	-70	-40	-60	-70
Portugal	115	232	270	206	+102	+135	+79	-25	-13	-34
Reino Unido	3883	3106	2330	1553	- 20	- 40	-60	-20	-40	-60

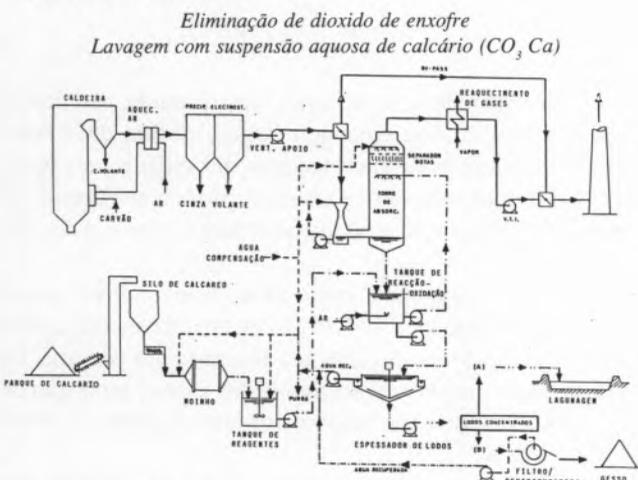
(1) Da potência autorizada após 1 de Julho de 1987 podem resultar emissões adicionais.

(2) As emissões provenientes das instalações de combustão autorizadas até 1 de Julho de 1987 mas ainda não em funcionamento antes dessa data e que não tenham sido tidas em conta por ocasião do estabelecimento dos limites máximos de emissão fixados no presente anexo deverão ser conformes às exigências estabelecidas na presente directiva para as novas instalações ou ser tidas em consideração no quadro das emissões globais provenientes das instalações já existentes, que não podem exceder os limites máximos fixados no presente anexo.

Tecnologias de dessulfuração

Os principais processos que até agora atingiram expressão comercial podem agrupar-se no 3 tipos seguintes:

- Sistemas por via húmida;
- Sistemas por via seca;
- Sistemas semi-secos.

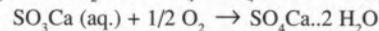
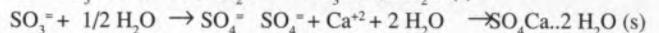
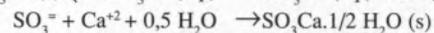


Os primeiros são os que alcançaram uma maior difusão em todos os principais países utilizadores. A tecnologia que lhes corresponde baseia-se na reacção do SO₂ existente nos fumos com um absorvente químico (dissolução ou suspensão aquosa dum produto com propriedades alcalinas) em fase líquida, num processo genericamente designado por «lavagem». Os principais reagentes usados são o calcário (CaCO₃) e o óxido de cálcio (CaO) tanto por razões ligadas à sua abundân-

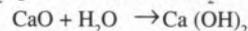
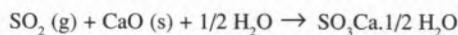
QUÍMICA DOS PROCESSOS DE DESSULFURAÇÃO HÚMIDA



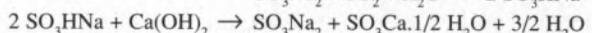
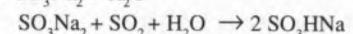
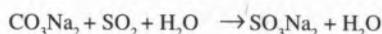
LAVAGEM COM SUSPENSÃO DE CARBONATO CÁLCICO



LAVAGEM COM LEITE DE CAL



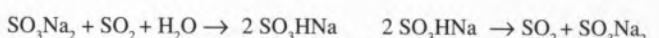
PROCESSO DOS DOIS ALCALIS



LAVAGEM COM CARBONATO SÓDICO



PROCESSO WELLMAN-LORD



cia como pelo seu baixo custo relativo. Outros sistemas, no entanto, usam carbonato de sódio, sulfito de sódio, óxido de magnésio, amoníaco e, no caso de alguns carvões, as próprias cinzas.

Os rendimentos alcançados na remoção do enxofre são, para os sistemas mais eficientes, da ordem dos 95%.

A torre de absorção ou lavador, onde se força o contacto dos gases com o absorvente, é o componente principal de todos estes sistemas. Conforme o construtor a torre pode ser de enchimento, venturi, de contacto turbulento ou de placas.

O reaquecimento dos fumos é necessário para evitar a formação de condensados e corrosões, para favorecer as características ascensionais do penacho e para diminuir a visibilidade da pluma.

O tratamento e eliminação dos produtos residuais do processo apresenta, por seu turno, problemas técnicos e ambientais, podendo estar em causa o manuseamento de grandes toneladas de lamas pouco estáveis e requerendo áreas importantes de depósito. Como forma de limitar este tipo de problema a prática europeia e japonesa tem favorecido a obtenção do gesso como produto residual, designadamente no caso da utilização de cal ou calcário como reagente alcalino, em que se promove a oxidação forçada dos sulfitos e bissulfitos provenientes da lavagem dos gases a sulfato de cálcio estável. O gesso tem ainda a vantagem de poder ser utilizado na construção civil e como tal ser um subproduto comercializável.

Noutros sistemas procura-se obter diferentes produtos comerciais como seja o ácido sulfúrico ou o enxofre mas em nenhum deles se alcançaram níveis de penetração comparáveis.

Os sistemas por via seca, muito pouco divulgados, consistem na injeção directa dum absorvente pulverizado no circuito de gases ou, no caso extremo, na própria fornalha. O rendimento que é possível obter na remoção de enxofre não ultrapassa os 50%-60%, mesmo com elevada razão Ca/S.

Nos processos de absorção por pulverização e secagem, ainda que o reagente seja injectado numa câmara de reacção sob a forma de suspensão aquosa, o produto final é facilmente removido na forma seca, em filtros de mangas ou electrostáticos.

O reagente mais usado nestes processos é o óxido de cálcio. Trata-se de processos que revelam uma crescente divulgação com vantagens interessantes para carvão com baixo S.

Tecnologias de denitrificação

As medidas primárias usadas para a redução de emissões de NOx apresentam vantagens económicas importantes sobre as medidas secundárias e são, em muitos países, compatíveis com as normas de limitação das emissões.

Os sistemas ou formas de operação que se podem incluir nesta categoria são:

- Redução do excesso de ar;
- Uso de queimadores especiais;
- Modificação da geometria da fornalha;
- Combustão estagiada;
- Recirculação dos gases da combustão.

Todos eles têm um incidência importante sobre os mecanismos de geração dos óxidos de azoto. Através da sua aplicação

conjunta podem atingir-se rendimentos de «remoção» de 65%-70%.

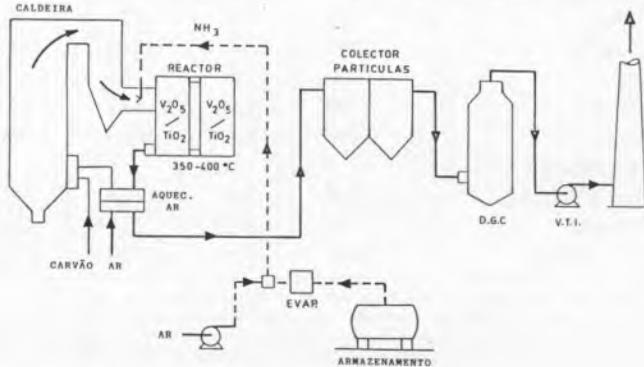
Quando as restrições regulamentares atingem níveis superiores aos que atrás se referem torna-se necessário recorrer à denitrificação de fumos.

Dos vários sistemas que se têm desenvolvido, tanto por via seca como por via húmida, cabe destacar o processo de redução catalítica selectiva. Nesse processo, o amoníaco gasoso é injectado à saída do economizador e, na presença dum catalisador (pentóxido de vanádio depositado sobre óxido de titânio) e a temperaturas de 350 °C a 400 °C dá-se a redução do NOx formando-se água e azoto molecular.

A sua utilização permite níveis de remoção de 90%.

Redução catalítica selectiva

Eliminação de óxidos de nitrogénio



Tecnologias de despoeiramento

Por serem mais divulgadas faremos apenas uma breve referência a este tipo de sistemas mencionando os ciclones, de rendimento modesto (80% a 90%) e pouco eficazes para partículas de diâmetro inferior à dezena de micra, os precipitadores electrostáticos e os filtros de mangas.

Estes últimos sistemas permitem remoções de 99.5% a 99.9%.

Uma abordagem deste tema, ainda que resumida, não ficaria completa sem uma referência a custos. Assim, deve referir-se que, dentre as diversas técnicas disponíveis para combater a poluição atmosférica resultante do funcionamento de centrais a carvão, avulta no que se refere a custos, a dessulfuração.

Efectivamente, tomando como referência o custo dum central queimando carvão com 1% de enxofre e já equipada com despoiradores de alto rendimento, um sistema de dessulfuração com lavagem húmida dos gases e produção de gesso como subproduto implica um investimento adicional de 15% a 20%.

A denitrificação catalítica selectiva apresenta, também, um peso importante (7% a 10%) surgindo, a níveis mais modestos, os métodos primários de redução de NOx (3%-5%) e a injeção de calcário na fornalha (2% a 3%).

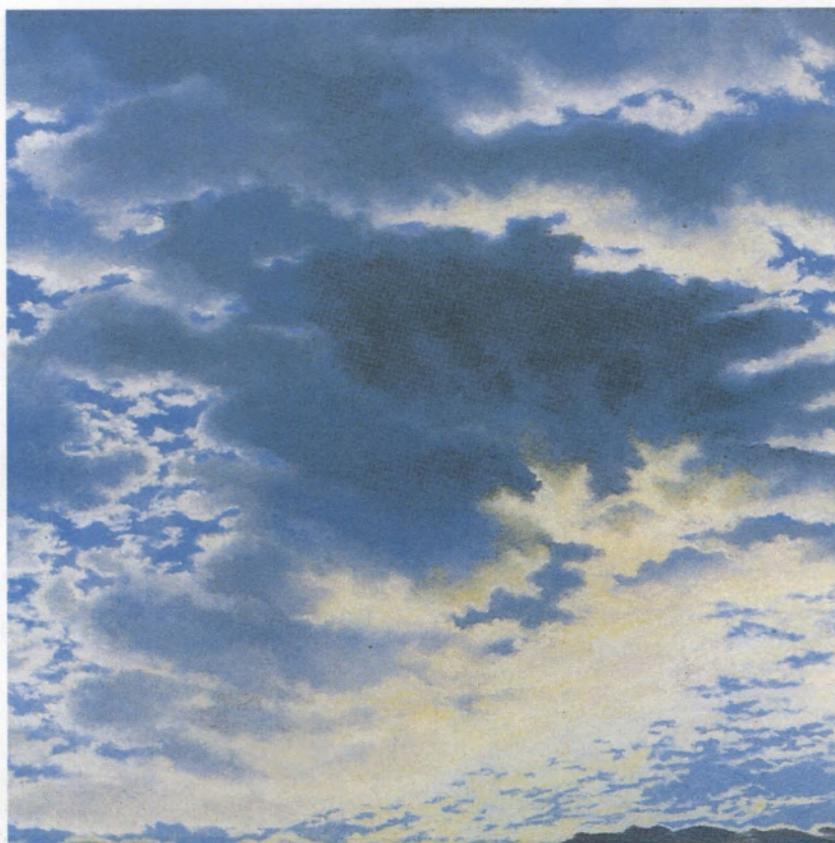
Em termos globais, a incidência no custo total anual de produção de electricidade, incluindo custos de operação e manutenção e custos de capital, dum conjunto coerente de medidas de controlo de poluição pode ascender a 25% do custo de produção da central de referência.



O Efeito de Estufa

Espíritos particularmente pessimistas consideram já que a biosfera, saturada de venenos, esponja gigantesca a abarrotar de DDT, mercúrio, chumbo, banhando-se numa atmosfera irrespirável, pobre em O_2 , rica em SO_2 , NO_2 e CO , não permitirá mais a vida dos humanos. O CO_2 em excesso, produzindo o efeito de estufa, aumentará a temperatura, favorecendo os dilúvios com origem nos gelos polares; os foguetões libertarão suficiente hidrogénio para neutralizar a fina camada de ozono que, a 20 km de altitude, nos protege dos UV altamente energéticos, mortais para todo o ser vivo.

O. Duvigneaud, "La Synthèse Écologique", Doin, Paris, 1974



O Dióxido de Carbono na Atmosfera

Os Estados Unidos, a República Soviética e a China estão a lançar mais CO₂ para a atmosfera do que qualquer outra nação. Estes são os resultados de uma análise promovida por um grupo de trabalho japonês, o qual prevê que no ano 2030 as emissões do dióxido de carbono dupliquem ou tripliquem, contribuindo também as nações mais desenvolvidas com uma quota importante.

Emissões Anuais de CO₂

(milhões de toneladas de carbono)

Ano	1986	2030	Aumento anual médio (%)
Mundo	5 575	18 184	2,7
USA	1 299	3 257	2,1
URSS	1 030	2 940	2,4
China	671	1 218	1,5
Nações desenvolvidas	1 452	5 891	3,2
Japão	260	419	1,1

Um certo optimismo parece estar presente nas previsões para o seu próprio país.

D. Swinbanks, Nature, 340, 176 (1989)

Mecanismos de Reacções nas Águas Naturais

Maria de Lurdes Sadler Simões Gonçalves^a



M.^a Lurdes S. S. Gonçalves

Professora Associada do Instituto Superior Técnico.

Licenciatura em Ciências Físico-Químicas – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (1963).

Doutoramento – Instituto Superior Técnico 1973.

Agregação – Instituto Superior Técnico 1984.

É professora responsável pela cadeira de Métodos Instrumentais de Análise e co-responsável pela cadeira de Controlo de Poluição da Secção de Química Analítica do curso de Engenharia Química. Colaborou em cursos do Fundo Social Europeu e de Mestrado.

Foi vários anos Coordenadora da Secção de Química Analítica e um ano representante ao Conselho Científico.

Foi responsável pelo Simpósio de Química Analítica e Ambiente, Encontro de Química, Dezembro 1988, pertenceu a várias comissões científicas de conferências nacionais sobre o ambiente e foi várias vezes "chairman" de reuniões internacionais sobre águas naturais.

É desde 1979-1980 responsável pelo projecto de investigação do Centro de Química Estrutural do INIC (Complexo I) sobre «Especiação em Águas Naturais».

Dentro deste âmbito foi orientadora ou co-orientadora de três doutoramentos, tendo-se formado um núcleo de investigação cujo objectivo global é a interpretação dos problemas do ambiente, baseada no conhecimento dos processos químicos fundamentais.

É responsável por um projecto da JNICT sobre Equilíbrio, Cinética e Adsorção nas Águas Naturais, por um outro do PEDIP sobre Interações de iões metálicos com partículas biogénicas e inorgânicas nas águas naturais e foi responsável por um projecto NATO sobre "Development of rapid flow-injection titration for the analysis of natural waters".

Realizou vários estágios sobre temas relacionados com o ambiente. Em termos internacionais mantém projectos de investigação em colaboração com a Universidade Técnica de Zurique e a Universidade de Geneve da Suíça bem como como o Plymouth Marine Laboratory (Inglaterra).

A nível nacional tem colaboração com o Instituto Nacional de Investigação das Pescas (INIP), o Instituto Hidrográfico (IH), o Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (LNETI), o Serviço Nacional de Parques, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Engenharia do Porto, Universidade do Algarve, Universidade do Minho e Faculdade de Ciências de Lisboa, além da existente com outros grupos do Centro de Química Estrutural e do Instituto Superior Técnico.

Dentro deste âmbito é co-orientadora de várias teses de doutoramento sobre temas ligados ao ambiente.

Publicou mais de 50 artigos em revistas nacionais e internacionais e 2 livros didácticos.

As águas naturais são meios complexos onde existem vários catiões e ligandos inorgânicos e orgânicos em solução que podem interagir entre si, devendo também considerar-se as interfaces água/ar e água/sedimentos ou partículas em suspensão, bem como as interações com os organismos vivos que afectam e são afectados pela química do ambiente. A composição dos ecossistemas naturais pode ser muito variável, desde as águas doces pouco salinas (rios, lagos, etc.), até à água do mar com força iónica de ~0.7 M, passando pelas águas dos estuários em que há uma variação muito brusca da salinidade. Esta variação provoca aglomeração das partículas coloidais, devido à neutralização das cargas superficiais, que vão sedimentando e em grande parte não passam para o oceano. Com uma grande percentagem dos iões metálicos e dos compostos orgânicos provenientes dos organismos vivos, ou devido à poluição, estão adsorvidos nas partículas em suspensão, ficam retidos nos estuários e não passam para o mar, devendo-nos lembrar contudo que podem voltar para a solução se as características desta variarem, por exemplo devido a uma chuva ácida, ou a alterações das suas propriedades complexantes provocadas por um esgoto urbano ou doméstico.

^a Centro de Química Estrutural – Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex.

Como as partículas em suspensão controlam grande parte dos mecanismos nas águas naturais é importante estudar, em qualquer projecto de investigação deste tipo, as interacções possíveis entre as espécies em solução e a fase sólida dispersa.

Neste contexto são importantes os organismos vivos que libertam compostos orgânicos que podem aumentar a solubilidade dos metais (ex: sideróforos em geral com grupos hidroxamato com grande afinidade para o Fe(III)), mas que podem também ficar adsorvidos nas partículas inorgânicas em suspensão, controlando a sedimentação dos metais adsorvidos. Este papel interfacial dos compostos orgânicos pode ser mais importante do que a simples complexação em solução, actuando como intermediários nas interacções metal/organismo e no controlo dos ciclos geoquímicos dos metais nos sistemas aquáticos.

A formação de complexos de superfície é em geral mais importante que em solução, a não ser possivelmente nas águas intersticiais dos sedimentos, em águas costeiras com grande produtividade, ou em águas poluídas, pois que os teores de compostos orgânicos e metais pesados são em geral baixos e os compostos orgânicos libertados pelos seres vivos são normalmente complexantes fracos, além de haver a competição dos alcalino-terrosos. É no entanto de salientar que estes têm maior afinidade para os ligandos oxigenados, ao contrário dos metais pesados, que se ligam preferencialmente aos ligandos azotados e sulfurados. A competição depende do produto $\beta [L]$ em que β é a constante de estabilidade e $[L]$ a concentração de ligando livre. Actualmente sabe-se, por exemplo, que o cobre(II) pode estar largamente presente na forma de complexos orgânicos solúveis e que uma fracção de ferro pode estar ligada a sideróforos, compostos orgânicos produzidos pelo plancton para captar este elemento essencial, que se encontra em grande parte precipitado, na forma de hidróxido de ferro(III), nas águas superficiais.

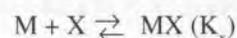
Um outro papel importante dos metabolitos extracelulares é o de poderem servir de doadores electrónicos entrando em reacção redox e provocando a redução de alguns iões metálicos. Assim, por exemplo, tem-se detectado Fe(II) nalgumas culturas de laboratório em presença de oxigénio, o que aumenta a disponibilidade do ferro para o fitoplancton, tendo-se verificado que esta reacção é acelerada pela luz solar.

Sabe-se também que os compostos húmicos e fúlvicos provenientes da degradação das plantas, e que representam uma fracção apreciável da matéria orgânica na águas naturais não poluídas, exercem o mesmo efeito redutor no ferro(III), devendo o processo ser particularmente intenso na águas superficiais devido à presença de luz solar e próximo das camadas anóxicas (teor mínimo de oxigénio dissolvido), onde a tendência redutora deve ser máxima.

É também importante saber em que condições certos iões podem actuar como catalisadores para a oxidação de certos compostos no meio ambiente, como é o caso do cobre(II) que em certas condições se pode reduzir a cobre(I) provocando por exemplo a oxidação do sulfito a sulfato no meio ambiente.

Por outro lado, tem-se verificado que a disponibilidade de certos metais vestigiários como microconstituintes essenciais, ou como elementos tóxicos para os organismos

planctónicos, é dependente das espécies químicas em solução. Tem-se notado por exemplo que, exceptuando o caso de complexos lipossolúveis como os compostos metilados ou etilados, a captação de muitos iões metálicos por determinados seres vivos depende da concentração, ou actividade do ião livre em solução. Deste modo os efeitos dos metais nos organismos são provavelmente controlados por uma reacção entre o ião metálico e um determinado grupo celular.



que pode estar no interior da célula, ou à sua superfície, sendo o estado de equilíbrio, ou pseudo-equilíbrio, controlado pela actividade do ião metálico livre.

É importante salientar que isto não implica que o ião livre seja a espécie que atravessa a membrana biológica como tem sido por vezes referido. No entanto como são as actividades dos iões livres que controlam as interacções com os organismos vivos, tem interesse conhecer estes valores, embora sejam difíceis de determinar experimentalmente. Com efeito poderiam ser determinados usando as técnicas potenciométricas com eléctrodos específicos, que no entanto estão limitadas em termos de sensibilidade e interferentes, podendo ser substituídas pelas técnicas voltamétricas, muito embora estas não determinem directamente o ião livre, mas simplesmente os complexos lábeis durante a escala tempo do método e eventualmente complexos não lábeis redutíveis a potenciais mais negativos.

A actividade dum ião livre em solução pode também ser determinada por cálculos computacionais, considerando que se está numa situação de equilíbrio, muito embora se saiba estarem as águas naturais desviadas desta situação, em especial devido aos organismos vivos, à fotossíntese e a reacções de precipitação, redox ou a mecanismos de mistura muitas vezes lentos. No entanto, como os sistemas ecológicos tendem para uma situação de equilíbrio esta aproximação tem interesse, desde que se considerem os valores das constantes de estabilidade determinadas para o meio em questão, visto que os cálculos são muito dependentes destes parâmetros termodinâmicos.

O aspecto cinético tem também que ser considerado, visto que se as reacções químicas forem rápidas comparadas com o tempo de residência ou permanência dos elementos, pode-se considerar que se está numa situação de equilíbrio, se forem muito lentas pode-se ainda admitir uma situação de pseudo-equilíbrio, mas numa situação intermediária tem que se atender à velocidade das reacções quando da interpretação dos mecanismos presentes.

Em última análise, quando se pretendem fazer estudos de mecanismos nas águas naturais, deve-se tentar compreender de que modo o meio ambiente responde a uma perturbação que lhe é imposta do exterior e em que medida os mecanismos reguladores podem controlar de novo o processo.

Trata-se dum estudo bastante complexo, em que é necessário compreender não só os mecanismos em solução, mas também os processos de interface, incluindo as interacções com organismos vivos. Deste modo, devem fazer-se estudos com modelos laboratoriais em que as várias variáveis estejam controladas, determinando constantes de equilíbrio, constantes de velocidade e constantes de adsorção nas interfaces, que

permitam fazer cálculos simulando o que se passa no meio ambiente. Em paralelo deverão ser feitos estudos directamente no meio ambiente, ou em modelos cada vez mais perto da realidade, que deverão ser comparados com os resultados obtidos nas simulações computacionais obtidas com os parâmetros determinados. Deverá, no entanto atender-se a que o método analítico interactua sempre, em maior ou menor grau, com as reacções do meio natural e que se deverá ter todo o cuidado com problemas de contaminação ou adsorção nas paredes dos recipientes, em especial quando se determinam teores muito baixos, devendo também fazer-se as análises o mais rapidamente possível após a amostragem, que deverá ser significativa da amostra real.

É dentro desta perspectiva que o nosso projecto de investigação tem vindo a ser realizado, embora se divida em vários temas por uma questão de simplicidade:

a) Estudos de mecanismos em solução nas águas naturais

Dentro deste tema determinámos por métodos electroquímicos constantes de estabilidade e constantes de velocidade de sistemas químicos com importância nas águas naturais, como os clorocomplexos de cobre(II), cobre(I) e cádmio e os complexos de cádmio, cobre, chumbo e zinco com aminoácidos nas condições da água do mar, dos complexos de urânio e vanádio com grupos quelantes da matéria húmica e dos complexos de ferro com ácidos hidroxâmicos substituídos.

Também se determinaram as constantes de estabilidade macroscópicas e microscópicas de cobre(II), zinco(II) e chumbo(II) com uma proteína – o citocroma C – para se tentar compreender quais os tipos de grupos envolvidos na complexação e o teor em que eles existem à superfície da proteína.

Fizeram-se também estudos de redução do cobre(II) pelo ião sulfito e analisou-se a influência do meio no comportamento polarográfico do sistema Cu(II)/Cu(I). A determinação das constantes de velocidade da reacção de redução do Cu(II) pelo sulfito, passando a sulfato em várias condições experimentais, é de grande importância para a compreensão da química do SO₂ nas águas das chuvas, nevoeiros, etc.

Para se saber até que ponto a reacção de redução do Cu(II) se pode dar no meio ambiente, tem-se vindo a estudar complexos de cobre(I) produzidos electroquimicamente na interface, com ligandos que estabilizem preferencialmente o cobre(I) como amónia, cloreto e certas aminas.

b) Estudos de processos de interface nas águas naturais

No âmbito deste tema analisaram-se por polarografia de corrente alterna as propriedades de adsorção de ligandos orgânicos, que simulam algumas propriedades quelantes dos ácidos fúlvicos e por polarografia normal com impulsos algumas características dos seus complexos de cádmio e chumbo, tendo-se determinado nomeadamente a constante de adsorção, a área ocupada por uma molécula de ligando adsorvido e a concentração de complexo na interface em condições de não equilíbrio.

Determinaram-se também as constantes médias e diferenciais do cobre(II), chumbo(II) e zinco(II) com os ligandos de

superfície da bactéria *Klebsiella Pneumoniae* e da alga *Selenastrum Capricornutum Printz*, para se analisarem os grupos quelantes envolvidos e a percentagem de cada um deles. Estas determinações são importantes porque se trata do primeiro passo na captação dos iões metálicos pelos organismos vivos.

Estudou-se também a adsorção de aminoácidos e a cinética de dissociação dos seus complexos de cobre(II), chumbo(II) e zinco(II) nas condições da água do mar, tendo-se visto a influência dos macroconstituintes cálcio, magnésio e cloreto.

c) Determinações «in situ»

Dentro deste contexto fizemos estudos sobre o efeito das diferentes espécies químicas na toxicidade do cádmio para camarões Crangon-Crangon, tendo-se procurado relacionar os vários grupos de espécies em solução, em termos de labilidade determinada por voltametria de redissolução anódica e cromatografia de permuta iónica, com o teor de cádmio acumulado nos diferentes tipos de órgãos.

Estudou-se também o efeito de nutrientes, temperatura e luz na assimilação do cádmio pela alga *Selenastrum Capricornutum Printz*, tendo-se concluído que as algas vivendo em melhores condições de nutrientes, luz e temperatura segregam mais compostos orgânicos para a solução, formam complexos mais difíceis de se dissociar, protegendo-se assim da sua captação.

Tem-se também vindo a fazer cálculos computacionais para simular resultados experimentais obtidos em certos sistemas ecológicos.

d) Desenvolvimento de métodos electroanalíticos

Num tema de investigação como este é fundamental compreender-se as possibilidades e limitações dos métodos usados nas condições ambientais.

Assim analisaram-se as possibilidades da voltametria de redissolução anódica para a determinação de iões metálicos em solução e das suas constantes de equilíbrio nas condições das águas naturais, o que tem grande importância visto que se trata da técnica electroanalítica com menores limites de detecção.

Estudaram-se também as possibilidades dos métodos voltamétricos para determinar diferentes tipos de espécies químicas em solução na presença de partículas, tendo-se verificado que os iões metálicos adsorvidos não são detectados, porque são inertes em termos físicos e químicos para a técnica em questão. Podem assim determinar-se os teores de complexos lábeis em solução, alguns complexos inertes com ligandos orgânicos que podem ser reduzidos a potenciais mais negativos e o teor de metais adsorvidos nas partículas por diferença para a concentração total.

Também se estudaram as possibilidades dos métodos voltamétricos para estudos de adsorção nas águas naturais, desde a polarografia com corrente alterna, voltametria cíclica e polarografia normal com impulsos.

Finalmente tem-se vindo a desenvolver as técnicas de injeção em fluxo (flow injection) à análise de águas naturais, em particular na determinação de constantes de estabilidade.

Referências

- M.L.S. Simões Gonçalves, L. Sigg e W. Stumm – Voltametric methods for distinguishing between dissolved and particulate metal ion concentrations in the presence of hydrous oxides – A case study on lead(II). *Env. Sci. Technology* 19, 141 (1985).
- A.M. Almeida Mota, J. Buffle, J.P. Kounaves e M.L. Simões Gonçalves – The importance of concentration effects at the electrode surface in anodic stripping voltammetric measurements of complexation of metal ions at natural water concentrations. *Anal. Chim. Acta*, 172, 13 (1985).
- M.M. Correia dos Santos e M.L.S. Simões Gonçalves – Electroanalytical chemistry of copper, lead and zinc complexes of aminoacids at the ionic strength of seawater. *J. Electroanal. Chem.* 208, 137 (1986).
- J. Buffle, A.M. Almeida Mota e M.L.S. Simões Gonçalves – Adsorption of

fulvic like organic ligands and their Cd and Pb complexes at the mercury electrode.

J. Electroanal. Chem. 223, 235 (1987).

– M.L.S. Simões Gonçalves, M.F. Vilhena e M.A. Sampayo – Effect of nutrients, temperature and light as uptake of cadmium by *Selenastrum Capricornutum Printz*. *Water Research* 22, 1429 (1988)

– M.L.S. Simões Gonçalves e A. Lopes da Conceição – Metal ion binding of copper(II), zinc(II) and lead(II) by algae *Selenastrum Capricornutum Printz*. *Sci of Total Env.* 78, 155 (1988).

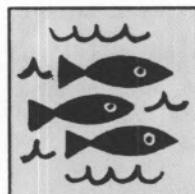
Agradecimento

Um trabalho deste tipo só se pode fazer com uma equipa de investigação e com projectos conjuntos com entidades nacionais e estrangeiras. A todos se agradece e em especial aos co-autores da bibliografia seleccionada.



X. abre a torneira, enche o copo, bebe. Bebe água bacteriologicamente pura. É um privilegiado. A céu aberto as coisas são mais dramáticas: 70% da carga poluente atinge Lisboa, Setúbal, Aveiro e Porto. Mas vêm aí as Leis contra.

L. Marcos, *Semanário*, 4 Novembro 1989



A actividade dos pescadores do estuário do Tejo está ameaçada devido ao alto índice de poluição do rio (principalmente resíduos industriais). Os cardumes de enguias, robalos e linguados começam a rarear em consequência das descargas de produtos tóxicos.

J. Amaro, *Semanário*, 25 Novembro 1989



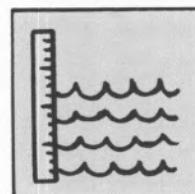
O Japão recebe chuva ácida (pH=4,4-5,5) de provável origem chinesa, apesar de obedecer a medidas altamente restritivas no que respeita à poluição do ar. Este índice, porém, é melhor do que a média da Europa e América do Norte: pH=4,0.

D. Swinbanks, *Nature*, 340, 671 (1989)



Durante mais de cinco anos, vinhos austríacos adulterados com dietilenoglicol, um composto potencialmente letal, entraram no mercado internacional. Foi em Julho de 1985 que Bruxelas emitiu este alerta.

Seleções do *Reader's Digest*, Fevereiro 1987



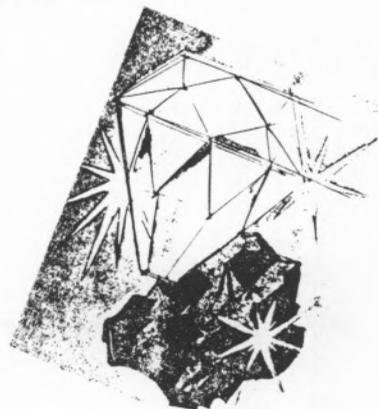
O nível da água do mar está a elevar-se. É possível que o responsável por este fenómeno seja o aumento do "efeito de estufa" dos gases na atmosfera associado a um aquecimento global da Terra.

Science, 244, 754 (1989)

Da Química para o Homem

Século XX

1902 – pedras preciosas sintéticas



1903 – soldagem por oxiacetileno

1908 – adubo sintético

1908 – filamento de tungstênio para lâmpadas eléctricas



1909 – baquelita

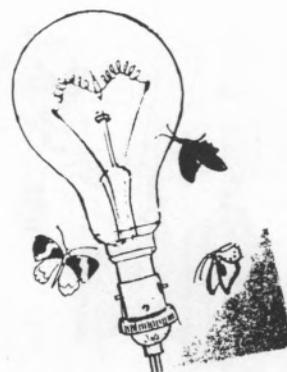
1910 – lâmpada de neon

1929 – espuma de borracha

1929 – tecidos anti-ruga

1930 – lâmpada de flash

1930 – neopreno (borracha sintética)



Da Química para o Homem Século XX

1935 – iluminação fluorescente



1937 – nylon

1937 – cracking catalítico do petróleo



1938 – plástico teflon

1939 – DDT como insecticida

1941 – terylene (fibra poliéster)

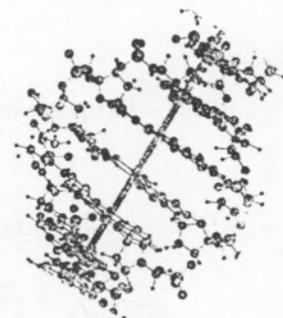
1946 – silicone

1954 – bateria solar de silício

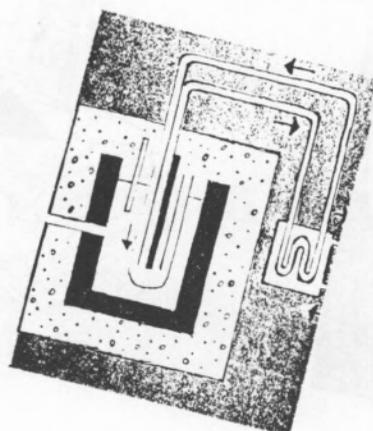


1959 – bateria atômica

1968 – comercialização dos alimentos
liofilizados



1970 – síntese de um gene completo



A Determinação de Micropoluentes em Águas Superficiais através dos Sedimentos ou de Plantas Aquáticas

Rui A. R. Boaventura [§]



Rui A. R. Boaventura

Licenciatura em Engenharia Química-Industrial, Universidade do Porto (1968).

Doutoramento em Engenharia Química, especialidade de Poluição, Universidade do Porto (1986).

Investigador auxiliar do Departamento de Engenharia Química da FEUP com trabalhos realizados nas áreas da "Desnitrificação biológica de águas e águas residuais", "Avaliação da qualidade das águas superficiais em bacias hidrográficas do Norte do País", "Escoamento e dispersão de poluentes em meios hídricos", "Indicadores de poluição", e "Caracterização e tratamento de efluentes industriais".

Actividade docente na opção de Poluição do curso de Engenharia Química da FEUP, Seminários e Projectos de Investigação.

Membro da Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, Sociedade Portuguesa de Bioquímica, Sociedade Portuguesa de Biotecnologia, do Conselho Consultivo da Revista "Futuro" e do Conselho Técnico e Consultivo da Comissão de Gestão Integrada da Bacia Hidrográfica do Ave.

Introdução

A determinação dos níveis de contaminação das águas superficiais por substâncias tóxicas tem merecido uma atenção crescente, quer por parte de entidades nacionais com responsabilidades na área do ambiente, quer por instituições internacionais, como a OMS [1], a UNESCO [2] ou a CEE [3]. Substâncias como os metais pesados ou compostos orgânicos

de síntese aumentam sem cessar, embora as suas concentrações sejam de um modo geral baixas, o que dificulta a respectiva determinação na água. De facto, concentrações já importantes do ponto de vista toxicológico rondam muitas vezes os limites de detecção dos métodos analíticos mais comuns, ocasionando dificuldades na reprodutibilidade, na eliminação de interferências, na preservação das amostras e na prevenção de contaminações, quer na fase de amostragem, quer durante o processo analítico. Por outro lado, a introdução dos micropoluentes no meio hídrico faz-se muitas vezes de forma irregular, em resultado, por exemplo, do carácter aleatório das descargas industriais, da variabilidade das condições meteorológicas ou da existência de novos focos de poluição, nem sempre referenciados.

Põe-se, assim, o problema de escolher um suporte analítico, que não a água, vivo ou inerte, com capacidade para fixar e acumular as substâncias tóxicas, tornando mais fácil a detecção dos poluentes e integrando as flutuações temporais de concentração no meio hídrico. Como suportes vivos têm sido utilizados peixes, moluscos e plantas, enquanto os materiais em suspensão ou os sedimentos constituem reservatórios inertes também largamente estudados.

O uso de plantas, em particular briófitas aquáticas, e de sedimentos como indicadores da contaminação por metais pesados em bacias hidrográficas do Norte do País tem conduzido a alguns resultados interessantes, por exemplo, na identificação dos focos de poluição e dos trechos de rio em situação mais crítica e na proposta das medidas correctoras mais urgentes.

Sedimentos

Os sedimentos, constituídos a partir da deposição de materiais em suspensão presentes nas águas naturais, possuem uma elevada capacidade de acumulação e integração de micropoluentes, em particular de metais pesados.

A capacidade de fixação depende de vários factores, uns relacionados com a qualidade físico-química da água e outros com a natureza mineralógica e as características granulométricas, físicas e químicas dos próprios sedimentos. É por esta razão que, por exemplo, se selecciona habitualmente para análise uma determinada fracção granulométrica do sedimento ou se exprimem os resultados relativamente a

[§] Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

um «elemento» de referência. Este «elemento» deve ser representativo da fracção fina do sedimento, que possui uma maior capacidade de concentração dos poluentes, sendo corrente a escolha da matéria volátil ou do alumínio.

O facto da fixação ou posterior libertação depender das características físico-químicas do meio hídrico que está em contacto com o sedimento justifica uma clara identificação dos parâmetros mais relevantes nesse processo, dos mecanismos envolvidos e dos efeitos produzidos. Um conhecimento aprofundado destes aspectos permitirá comparar teores de poluentes acumulados em sedimentos provenientes de diferentes locais e determinar, a partir deles, os níveis médios de contaminação da água. Este aspecto é importante dadas as dificuldades analíticas associadas quer aos baixos teores normalmente presentes, quer à variabilidade temporal dos fluxos poluentes.

Outra questão a considerar no estudo dos metais acumulados nos sedimentos é a toxicidade potencial que se pode manifestar, por exemplo, através de uma solubilização directa, por alterações químicas no meio hídrico, ou indirecta, por acção de plantas ou animais. Esse perigo potencial depende da forma como os metais se encontram nos sedimentos, isto é, das espécies presentes; para a sua identificação recorre-se ao processo de extracções selectivas sequenciais.

Na aplicação do método há a considerar o trabalho de campo e o trabalho laboratorial. As estações de amostragem devem ser correctamente estabelecidas em função dos objectivos do estudo; as técnicas, equipamento e frequência de amostragem devem ser fixadas atendendo aos recursos humanos e materiais disponíveis, sem prejuízo dos objectivos previamente definidos; as amostras devem ser enviadas para o laboratório em recipientes de vidro ou plástico, conforme as determinações a efectuar, dentro de contentores refrigerados.

No laboratório, as amostras são tamisadas, por via seca ou por via húmida, sendo seleccionadas as fracções granulométricas para a caracterização analítica posterior. A tamisação por via húmida pode provocar a lixiviação quer dos constituintes presentes nas fracções de maior granulometria para as fracções mais finas, quer de metais que entram na composição da malha, da estrutura ou das soldas utilizadas nos peneiros. Este último inconveniente pode ser ultrapassado utilizando peneiros com armação e tela plástica, por exemplo, de nylon.

Uma prática usual é a tamisação das amostras previamente secas ao ar, seleccionando a fracção com diâmetro inferior a 63 μm .

A matéria orgânica, tal como a matéria argilosa, é um componente importante da fracção fina do sedimento, onde ficam acumuladas as maiores quantidades de poluentes. Há, por isso, vantagem em determinar a matéria orgânica, normalmente expressa como matéria volátil a 550 $^{\circ}\text{C}$, que constitui um parâmetro de referência relativamente ao qual podem ser normalizados os resultados.

A ligação dos metais aos sedimentos depende das formas em que se encontra no meio aquoso, das partículas em suspensão, da estrutura dos próprios sedimentos e da comunidade bentónica. Podem ficar adsorvidos às partículas, permutados ionicamente, complexados com a matéria orgânica, coprecipitados com hidróxidos de Fe, Al ou Mn ou carbonatos de Ca

e Mg ou absorvidos na massa do sedimento. Numa situação de contaminação antropogénica, os metais (ou certos compostos orgânicos como os pesticidas ou PCB's) encontram-se sobretudo adsorvidos na superfície das partículas ou ligados à matéria orgânica.

A alteração das condições ambientais (pH, potencial redox, força iónica, capacidade de permuta iónica, teor de matéria orgânica) pode conduzir a uma alteração das formas ou fases em que os micropoluentes se encontram e a uma eventual libertação de formas solúveis, biodisponíveis, para o meio hídrico.

Em termos analíticos torna-se, de um modo geral, necessário solubilizar ou extrair os elementos a analisar. São vários os métodos susceptíveis de serem utilizados, visando alguns deles a determinação das espécies químicas existentes através de extracções selectivas sequenciais, enquanto que com outros se determinam os teores das formas mais ou menos fortemente ligadas à matriz, usando ácidos ou misturas ácidas e condições operatórias muito variáveis.

A determinação dos metais pode ser efectuada recorrendo a várias técnicas instrumentais, sendo as mais correntes em estudos ambientais a espectrometria de absorção atómica, a voltametria de redissolução anódica ou a espectrometria de massa com injeção por plasma. A voltametria é particularmente indicada se se pretende obter informação acerca das formas em que se encontra o determinado.

Briófitas aquáticas

A utilização de organismos vivos como indicadores de poluição apresenta não só as vantagens já referidas a propósito do uso dos sedimentos como fornece uma indicação directa da fracção biodisponível dos poluentes. Animais ou plantas constituem, por isso, um suporte complementar para a avaliação dos níveis de toxicidade nos meios hídricos.

As briófitas aquáticas começaram por ser utilizadas nos E.U.A. na prospecção biogeoquímica de minérios de urânio [4] e em estudos de impacto e programas de vigilância de efluentes de centrais nucleares [5]. Na Bélgica [6], França [7], Inglaterra [8] e Portugal [9] têm sido utilizadas na detecção de poluição por metais pesados em bacias hidrográficas.

Em cursos de água com velocidade elevada os musgos aquáticos revelam-se melhores indicadores que os sedimentos, cujas fracções mais finas são arrastadas pela corrente; em águas com forte contaminação orgânica, porém, as briófitas não são, de um modo geral, muito resistentes. Aparecem fixadas a suportes estáveis, como pilares e muros de pontes, penedos, açudes, raízes de árvores, etc., não sendo difícil a sua colheita. Devem procurar-se sobretudo os tufo de plantas jovens e proceder a uma lavagem cuidadosa no próprio local. No laboratório, as amostras são novamente lavadas, secas e solubilizadas, normalmente com HNO_3 diluído, a quente, em vaso fechado. A destruição da matéria orgânica não é completa mas verificou-se que isso não é indispensável à dissolução completa dos metais [10]. O doseamento é feito habitualmente por espectrometria de absorção atómica, com chama ou electrotérmica. A análise dos metais directamente nos musgos, sem solubilização, foi também efectuada, com

bons resultados, por espectrometria de fluorescência de raios X [11].

Aplicação à bacia hidrográfica do Ave

Caracterização sumária da bacia

A bacia hidrográfica do rio Ave (Figura 1) ocupa uma área de cerca de 1390 km², com uma elevada densidade populacional (entre 400 e 700 hab/km² nos concelhos a jusante de Fafe e Póvoa de Lanhoso [12], tendo como principais afluentes os rios Este, Pelhe e Pele, na margem direita e os rios Selho e Vizela, na margem esquerda. Há várias captações de água para abastecimento público, quer no curso principal, quer nos rios Este e Vizela e ainda captações para fins agrícolas e industriais. A actividade industrial é predominantemente têxtil, com descargas poluentes muito variáveis, o que recomenda o uso de indicadores com capacidade de acumulação e integração temporal das concentrações. De salientar ainda a existência de um conjunto apreciável de unidades industriais de metalização, na área de Braga (rio Este) e algumas fábricas de curtumes em Guimarães (rio Selho).



FIGURA 1
Bacia hidrográfica do rio Ave

Amostragem e métodos analíticos

A amostragem é realizada normalmente no fim da Primavera (caudais mais elevados) e no fim do Verão (caudais mínimos e situação mais crítica). As estações de amostragem (Figura 1) são seleccionadas tendo em atenção os focos de poluição, a inserção dos afluentes, as captações de água e a necessidade de se determinarem teores naturais, que constituem teores de referência, em zonas de cabeceira, não poluídas.

As amostras de sedimentos são secas à temperatura ambiente e tamisadas, retendo-se a fracção granulométrica inferior a 63 µm para determinação da matéria volátil por calcinação a 550 °C e dos metais, após solubilização com mistura de HCl e HNO₃, na proporção de 3:1.

Os musgos aquáticos são lavados com água destilada, secos a 60 °C durante 24 horas e solubilizados em miniautoclaves

de teflon, em meio nítrico 7,2 M, à temperatura de 140 °C, durante 4 horas.

O doseamento dos metais é feito por EAA com chama ou por atomização electrotérmica, quando necessário.

Resultados e discussão

A proposta relativa dos metais analisados em amostras provenientes de zonas não contaminadas (Figura 2) é semelhante nos musgos e sedimentos, sendo o Cd o elemento menos abundante e o Zn o mais abundante.

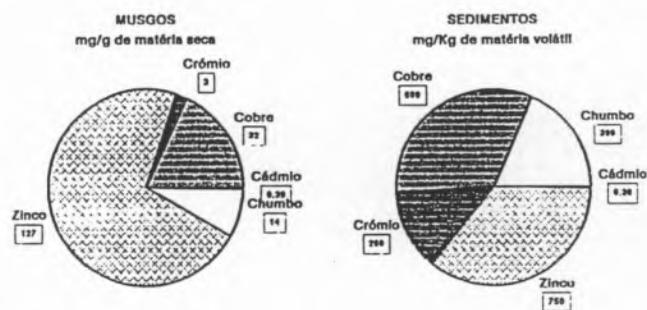


FIGURA 2
Teores naturais de referência

A razão entre os teores naturais obtidos nos sedimentos e musgos é baixa para o Cd e Zn (1 e 6, respectivamente), elevada para o Cr (com o valor de 93) e intermédia para o Cu e Pb. Parece, portanto, que o Cd e Zn estarão em formas mais biodisponíveis, quando comparados com o Cr, que estará em formas relativamente insolúveis.

Foram calculados para cada metal factores de contaminação, definidos como a razão entre o teor de metal no musgo ou sedimento e o teor de referência, apresentando-se alguns dos resultados obtidos nas Figuras 3 e 4.

Com excepção do Cd, a gama de variação dos factores de contaminação é superior quando se usam os musgos aquáticos como indicadores, o que permite uma melhor separação das zonas estudadas por classes de qualidade.

Os resultados indicam uma clara contaminação do rio Este por Cd, Cu, Pb e Zn. Os valores obtidos nas estações AV04 e AV01, respectivamente a montante e a jusante da foz deste afluente, mostram a influência desta contaminação sobre o rio Ave.

Outro foco de contaminação por metais pesados – neste caso, o crómio – ocorre no rio Selho, em resultado da descarga de efluentes de indústrias de curtumes, e no rio Pelhe, associado à descarga de efluentes têxteis.

O teor relativamente elevado de Cu nas estações AV04 e PH01 resulta também da descarga de águas residuais da indústria têxtil.

De referir que, enquanto as concentrações encontradas nas plantas dão uma indicação da fracção solúvel e biodisponível, os teores nos sedimentos resultam também de metais transportados pelas partículas em suspensão, após depo-

sitarem em locais com menores velocidades de escoamento. Alterações nas características químicas (por exemplo, uma variação do pH, da dureza, do potencial redox, etc.) da água podem, como se referiu, conduzir à solubilização dos metais imobilizados nos sedimentos e daí a importância das quantidades acumuladas nestes reservatórios, sobretudo quando se pensa na despoluição de um rio ou na acidificação do meio hídrico através das chuvas ácidas.

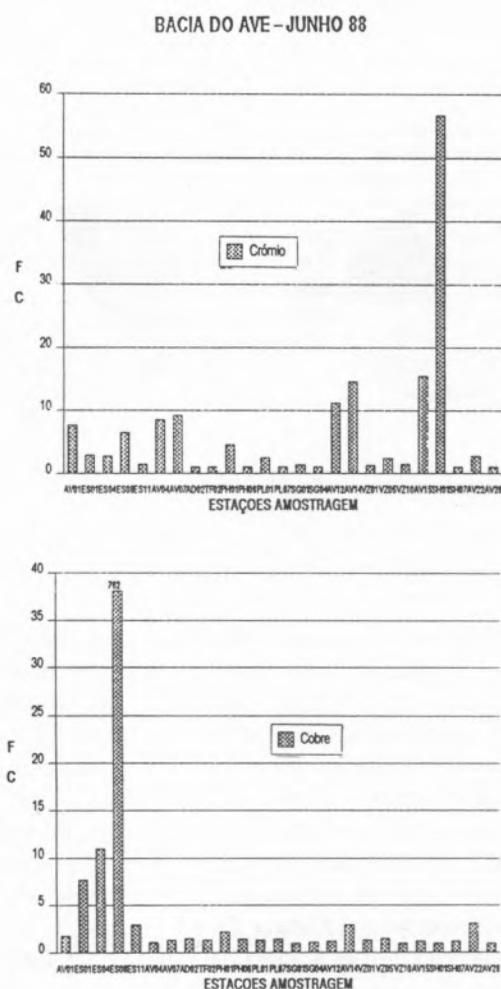


FIGURA 3

Factores de contaminação para o Cr e Cu, usando os sedimentos como indicadores

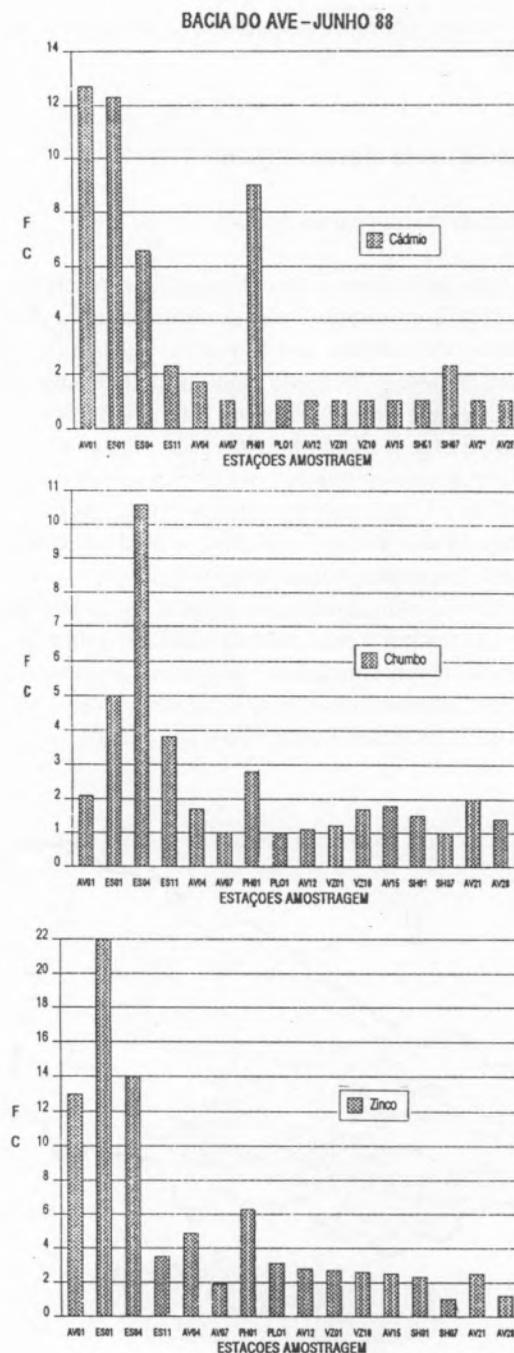


FIGURA 4

Factores de contaminação para o Cd, Pb e Zn, usando os musgos aquáticos como indicadores

Referências

- [1] OMS (1984), «Guidelines for Drinking-Water Quality», OMS, Geneve.
- [2] UNEP/WHO/UNESCO/WMO (1978 e 1981), «GEMS/WATER Operational Guide», WHO.
- [3] Jornal Oficial das Comunidades Europeias (1976), «Directiva 76/464/CEE relativa à poluição causada por certas substâncias perigosas lançadas no meio aquático», 4/05/76.
- [4] Whitehead, N.E. and Brooks, R.R. (1969), «Aquatic bryophytes as indicators of uranium mineralization», The Bryol., 72, 501-507.
- [5] Descy, J.P., Empain, A. et Lambinon, J. (1982), «Un inventaire de la qualité des eaux du bassin wallon de la Meuse (1976-1980)», Trib. Cebedeau, n° 463-464, 267-278.
- [6] Empain, A. (1976), «Les bryophytes aquatiques utilisés comme traceurs de la contamination en métaux lourds en eaux douces», Mém. Soc. Roy. Bot. Belg., 7, 141-156.
- [7] Mouvet, C. (1986), «Mousses aquatiques et métaux lourds. Exploitation

des résultats en Rhin-Meuse», Rapport de contrat à l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Metz.

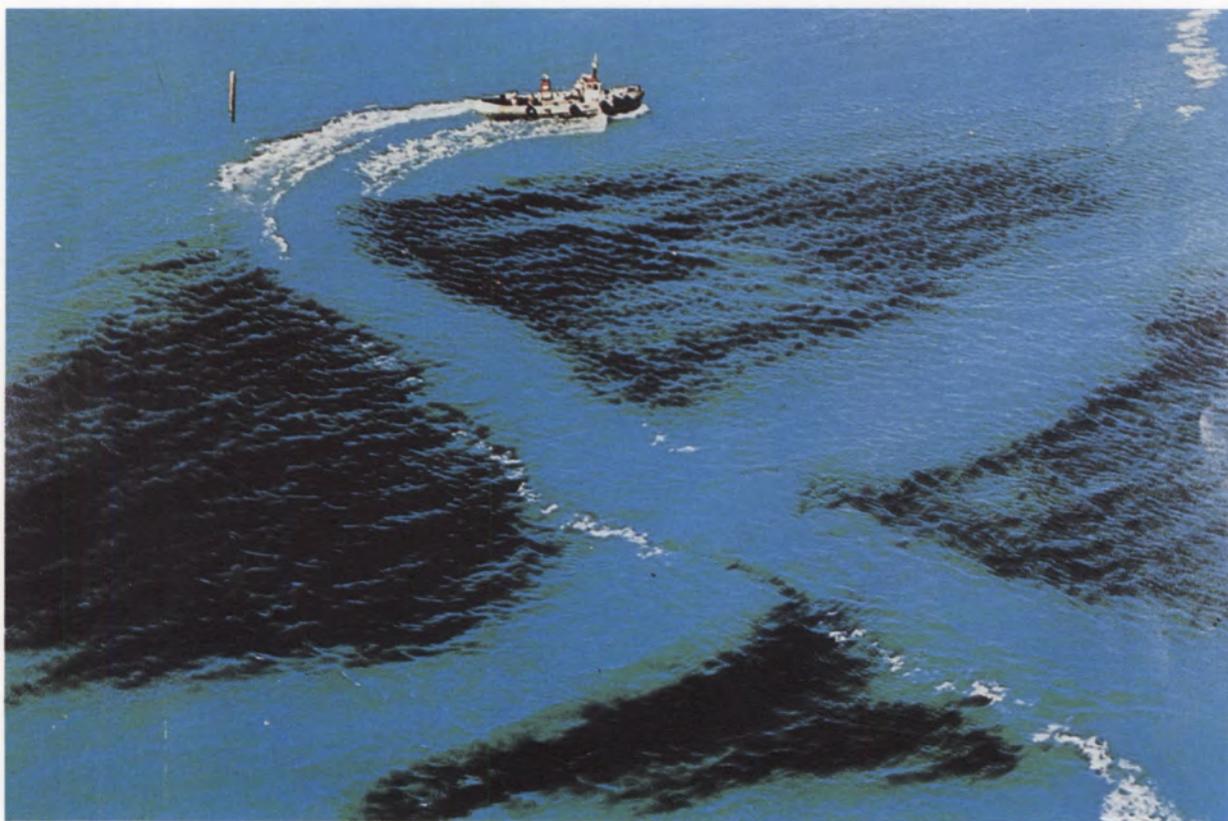
- [8] Say, P.J. and Whitton, B.A. (1983), «Accumulation of heavy metals by aquatic mosses - 1: *Fontinalis antipyretica* Hewd.», Hydrobiologia, 100, 245-260.
- [9] Gonçalves, E.P.R., «Sedimentos e musgos aquáticos como indicadores da contaminação do meio aquático por poluentes metálicos», Centro de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Porto.
- [10] Wehr, J.D. (1983), «Accumulation of heavy metals by aquatic bryophytes in streams and rivers in Northern England», Ph. D. Thesis, University of Durham, England.
- [11] Satake, K., Say, P.J. and Whitton, B.A. (1981), «Use of X-Ray Fluorescence Spectrometry to study heavy metal composition of aquatic bryophytes», in «Heavy Metal in Northern England: Environmental and biological aspects», 147-152, University of Durham, England.
- [12] LNEC (1986), «Caracterização Geral da Bacia Hidrográfica do rio Ave», Relatório 64/86-NH HF, LNEC, Lisboa.



Estocolmo – 13/11/1972

Estocolmo, 13 de Novembro de 1972: cinquenta e sete países subscreveram uma convenção internacional que estabelece as condições em que os efluentes industriais podem ser lançados no mar. As substâncias poluentes foram subdivididas em três categorias. A primeira compreende substâncias que é absolutamente proibido deitar ao mar. Entre estas estão os compostos de halogéneos, mercúrio, cádmio e seus derivados, petróleo bruto, gasolina, certos materiais plásticos e as substâncias radioactivas. A segunda categoria abrange substâncias que podem ser lançadas no mar só com uma prévia autorização especial: os produtos que contêm arsénio, chumbo, zinco, cobre, crómio, níquel, vanádio e seus derivados, cianetos e fluoretos e pesticidas.

G. Reossi, "Questioni di Vita o di Morte", Nardini, Florença



A "Peste" do Petróleo

A utilização maciça dos hidrocarbonetos como fonte de energia carece de transportes intercontinentais, desde os países produtores até aos países consumidores. Estes transportes têm dado origem a um fenómeno extremamente nocivo à vida nos mares. Logo que os petroleiros despejam a sua carga de petróleo bruto nos portos de destino, lavam os seus reservatórios na proximidade das costas. (...) O óleo expande-se à superfície da água e é transportado para muito longe pelas correntes, causando imensos danos. Cola-se às guelras do peixes e às penas das aves aquáticas, que morrem. As redes dos pescadores inutilizam-se e as praias contaminam-se.

W. Kuhnelt, "Ecologie Générale", Masson, Paris, 1969

A Poluição do Mar e o Instituto Hidrográfico

Maria Manuela Cruces ^a

José Luís Biscaya ^a



M.^a Manuela Cruces

Licenciada em Engenharia Química Industrial pelo Instituto Superior Técnico em 1970.

Ingressou no Instituto Hidrográfico em 1971 onde tem desenvolvido trabalhos no âmbito de oceanografia química e da poluição, desempenhando actualmente o cargo de Chefe da Divisão de Química e Poluição.



José Luís Biscaya

Licenciado em Ciências Físico-Químicas pela Faculdade de Ciências de Lisboa (1965) e especializado em Química Têxtil pela Faculdade de Ciências de Coimbra.

Iniciou os seus trabalhos de Oceanografia em 1968 ao prestar serviço militar no Instituto Hidrográfico em cujo quadro de pessoal civil veio a ingressar em 1971.

Actualmente é responsável pelo núcleo de Hidrocarbonetos da Divisão de Química e Poluição.

Durante muito tempo julgou-se que o Mar tinha uma capacidade ilimitada de fornecer recursos e de absorver os desperdícios da actividade humana. Este conceito levou a cometer uma série de erros que só demasiado tarde se tornaram visíveis.

A pesca excessiva, a captura desenfreada de mamíferos marinhos e a poluição nas suas várias formas, têm contribuído para degradar o Meio Marinho e alterar equilíbrios ecológicos.

Sinais de Alarme

A protecção do ambiente marinho é dificultada pelo desconhecimento do efeito da maioria das substâncias nele lançadas e dado que as alterações ecológicas não são imediatas nem sempre se tem a percepção da verdadeira causa.

Talvez a tragédia de Minamata possa ser apontada como o despertar da Humanidade para os problemas da poluição do mar. O aparecimento e disseminação de uma nova e estranha

doença nessa comunidade piscatória, entre 1956 e 1960, só mais tarde foi relacionada com os elevados teores de mercúrio acumulado pelos peixes, principal alimento dos seus habitantes; no entanto, desde 1930 que eram lançados, na Baía de Minamata (Japão), resíduos de mercúrio, provenientes de uma fábrica de formaldeído e cloreto de vinilo que usava óxido mercúrico como catalisador.

Factores biológicos como a bioacumulação e factores físicos como as correntes, fazem com que a poluição originada nos Continentes não se dissemine no imenso volume do Oceano e se acumule preferencialmente na faixa litoral, que é também a zona mais rica em recursos vivos.

^a Instituto Hidrográfico, Lisboa.

Efeitos da Poluição

O Homem apercebe-se da existência da poluição pelos seus efeitos inestéticos, pelo desaparecimento de certas espécies e pelos efeitos patológicos que ele próprio sofre.

Os efeitos inestéticos, por serem os mais evidentes e imediatos, são normalmente os que acarretam menor perigo, uma vez que se podem minimizar, dado o conhecimento, à partida, da causa a combater; é o caso, por exemplo das manchas de hidrocarbonetos.

Os efeitos ecológicos que resultam na quebra da cadeia trófica ou na substituição de algumas espécies por outras mais resistentes, são menos visíveis e algo enganadores. Um observador menos avisado pode considerar florescente uma zona só povoada por peixe ultra-resistente, sem valor económico e certamente com elevados teores de poluentes acumulados. A acção directa sobre a saúde humana é mais difícil de relacionar com a poluição do mar. O Homem tem normalmente uma alimentação muito variada, o que pode contribuir em dada medida para o proteger, não evitando, no entanto, efeitos imediatos e determinantes no caso do consumo de bivalves ou peixes contaminados por bactérias ou vírus.

Principais Poluentes

Embora seja impraticável fazer uma lista exaustiva dos poluentes susceptíveis de atingir o Meio Marinho, podem sistematizar-se em cinco grupos: metais, produtos químicos orgânicos sintéticos, hidrocarbonetos, radionuclídeos e resíduos sólidos. Há ainda a acrescentar as substâncias redutoras que geram zonas anóxicas e os microorganismos (vírus, bactérias, etc.) que provocam doenças.

Quase todos os metais são bioacumuláveis em um ou mais componentes da cadeia trófica. Embora alguns, como o ferro e o zinco, sejam essenciais ao desenvolvimento dos organismos marinhos, outros, como o mercúrio, o cádmio, o cobre e o arsénio, são marcadamente tóxicos. Sabe-se que alguns organismos acumulam preferencialmente determinados metais, mas desconhece-se tanto o mecanismo, como a causa de tal bioacumulação. Existem estudos de toxicidade, efectuados em laboratório, mas de uma maneira geral não reproduzem eficazmente o meio ambiente natural.

Anualmente são sintetizados dezenas de milhares de novos produtos químicos orgânicos, dos quais pelo menos mil são lançados no mercado internacional. Duma maneira geral, o efeito destes produtos sobre o ambiente não é estudado antecipadamente e, portanto, nada impede que ao fim de alguns anos se constate que muitos deles são perigosos e não biodegradáveis. Os compostos organoclorados têm sido objecto de estudo, no que se refere aos efeitos provocados no ambiente, devido em grande parte aos danos ecológicos causados pelo emprego do DDT, que ainda hoje, passados tantos anos sobre a proibição do seu uso se encontra como contaminante em organismos marinhos mesmo em zonas longe de qualquer possível descarga destes produtos, o que prova a sua grande difusão no Meio Marinho. Os organofosforados e os organoestanosos, também bioacumuláveis, fazem parte das preocupações actuais, devido à sua crescente utilização.

Os hidrocarbonetos constituem um caso muito importante, porque, para além da sua grande utilização e consequente descarga de resíduos nos efluentes, há a considerar o seu

transporte por navios. Calcula-se que, incluindo os casos de naufrágio, anualmente atingem o Oceano cerca de seis milhões de toneladas de hidrocarbonetos cujo efeito nos recursos vivos é diverso; provocam, por exemplo, a morte de aves marinhas, que ficam com as penas cobertas de petróleo, a destruição de bancos de moluscos e a morte de peixes por colmatação das brânqueas, para além de alterarem a função fotossintética do fitoplâncton por impossibilidade de a luz solar atravessar a camada que se forma à superfície da água do mar; alguns produtos refinados são mesmo especialmente tóxicos. Quando atingem praias ou outras zonas de lazer, há também que ter em conta o seu efeito inestético. Embora os danos provocados por grandes derrames de hidrocarbonetos levem muito tempo a reparar, não se julga que o efeito sobre o ecossistema seja permanente. No entanto em zonas muito frias, como por exemplo o Ártico, a regeneração é mais lenta e os efeitos mais persistentes.

O problema da radioactividade tem vindo a ser objecto de atenção mundial, devido às graves consequências que acarreta. As centrais nucleares têm sistemas de segurança cada vez mais sofisticados, o que não impede que surjam acidentes, como o recente caso de Chernobyl, que atingiu uma área considerável. No que respeita aos resíduos radioactivos, existe legislação que regulamenta a sua imersão no Oceano em zonas determinadas e em condições específicas; no entanto, podem ocorrer fugas, apesar de serem tomadas todas as medidas de segurança; além disso, é sabido que se têm verificado descargas de resíduos radioactivos no Meio Marinho fora das zonas autorizadas e não obedecendo às regras de segurança estabelecidas. Há ainda a acrescentar o perigo respeitante ao trânsito de submarinos nucleares, nos Oceanos, com possibilidade de acidentes, como o que ocorreu há bem pouco tempo no Mar da Noruega, cujas consequências ainda não foram bem avaliadas.

Os resíduos sólidos que atingem o Oceano ascendem a vários milhões de toneladas por ano e têm as mais variadas origens e composição. Estes produtos causam problemas à navegação e muitas vezes provocam a morte de mamíferos marinhos enredando-os ou sufocando-os; a descarga de resíduos hospitalares (seringas, pensos, invólucros com restos de sangue, etc.), que devido ao regime de ventos e correntes podem ser arrastados para a costa, já conduziu ao encerramento de diversas praias.

Os efluentes com elevado poder redutor ou grande quantidade de matéria em suspensão, como é o caso dos provenientes da maioria das fábricas de celulose, têm efeito nocivo para a vida no meio receptor, além de o tornarem desagradável pelo cheiro que exalam.

Entrada de Poluentes no Oceano

O Homem é o responsável pela poluição do Oceano. Os efluentes domésticos e industriais, mesmo quando tratados, contêm uma carga poluente que atinge o Oceano, directamente ou via rios; os contaminantes lançados na atmosfera pela indústria, ao serem arrastados pela chuva, entram no ciclo da água e a lixiviação dos Continentes arrasta os produtos usados na agricultura quer directamente para o mar, quer para os rios, que os transportam para o mar. É também de considerar a imersão e incineração, deliberada ou acidental, de cargas transportadas por navios.

Controlo da Poluição do Mar

Constatada a existência da poluição nos mares, preço que a Humanidade paga pelo seu desenvolvimento, impõe-se a consciencialização dos perigos que daí advêm e a tomada de medidas que protejam o Meio Marinho desta contínua agressão.

A diminuição da carga poluente que atinge o Oceano, passa pela substituição das tecnologias actuais por tecnologias limpas, pelo tratamento mais eficaz dos efluentes domésticos, industriais e agrícolas, pela limitação da imersão e incineração de substâncias no mar e até pela substituição do fabrico de determinados produtos, por outros considerados menos perigosos.

A Comunidade Internacional, sensibilizada para estes problemas, estabeleceu diversas Convenções e Tratados com a finalidade de controlar e minimizar, em zonas específicas, a poluição existente e de regulamentar ou mesmo proibir actos considerados nocivos para o Meio Marinho.

A Zona Económica Exclusiva Portuguesa é abrangida por várias Convenções Internacionais. Entre estas Portugal ratificou a Convenção para a Prevenção da Poluição Marinha Causada por Operações de Imersão de Detritos e Outros Produtos (Convenção de Londres), a Convenção para a Prevenção da Poluição Marítima causada por Operações de Imersão efectuadas por Navios e Aeronaves (Convenção de Oslo) e a Convenção para a Prevenção da Poluição Marinha de Origem Telúrica (Convenção de Paris). A primeira destas Convenções aplica-se a todo o Mundo, enquanto que as duas últimas se aplicam a parte dos Oceanos Atlântico e Ártico. As Convenções de Oslo e Paris, além de terem o seu próprio Grupo de Trabalho Consultivo, criaram um Grupo Conjunto de Monitorização, que avalia os Programas Nacionais e propõe um Programa Conjunto, com a finalidade de efectuar a vigilância, o controlo e o efeito de determinados parâmetros em áreas seleccionadas, nos diferentes compartimentos do Meio Marinho. As áreas em estudo em Portugal são os Estuários dos Rios Lima, Tejo e Sado e as Rias de Aveiro e Faro, competindo ao Instituto Hidrográfico tudo o que respeita a análises de água e sedimento e ao Instituto Nacional de Investigação das Pescas, as análises de seres vivos.

Paralelamente a este Grupo Conjunto e dependendo dos Grupos Consultivos de cada Convenção, existem outros Grupos de Trabalho, como por exemplo, o Grupo dos Sectores Industriais, o Grupo de Avaliação do Cumprimento das Normas de Qualidade do Ambiente, o Grupo de Entradas Atmosféricas de Poluentes para as Águas da Convenção, o Grupo dos Nutrientes, o Grupo de Poluição por Hidrocarbonetos, o Grupo de Entrada de Poluentes via Rios, etc., que analisam o estado de desenvolvimento e cumprimento das Normas estabelecidas pelas Convenções.

Além do Programa Conjunto de Monitorização, já referido, os Países, que são Partes Contratantes das Convenções, têm outras obrigações que, em Portugal, não são todas cometidas ao mesmo Organismo:

- os dados qualitativos e quantitativos dos efluentes das indústrias são obtidos pela Secretaria de Estado do Ambiente e Recursos Naturais e pela Secretaria de Estado da Indústria e Energia;

- os dados de cádmio e mercúrio em organismos vivos, para

provar o cumprimento das Normas de Qualidade do Ambiente, são fornecidos pelo Instituto Nacional de Investigação das Pescas;

- os dados referentes a poluentes atmosféricos são cedidos pela Secretaria de Estado do Ambiente e Recursos Naturais;

- os dados de nutrientes e de hidrocarbonetos são fornecidos pelo Instituto Hidrográfico;

- a caracterização química de todo o material dragado é efectuada no Instituto Hidrográfico.

Também no âmbito das Convenções tiveram início em 1988 no Instituto Hidrográfico estudos sobre entradas de poluentes pelos rios (Vouga), ou pelos efluentes (Estuário do Sado), bem como sobre ciclos biogeoquímicos (Ria Formosa).

Como já foi referido, as Convenções pretendem também regulamentar actos considerados de poluição. Nesse sentido existem já algumas decisões relacionadas com a diminuição de descargas de poluentes e sua eliminação a médio prazo. Está por exemplo, prevista a eliminação do mercúrio nas pilhas alcalinas de manganês e nos produtos destinados à agricultura, bem como a substituição dos termómetros de mercúrio por outros digitais. Em relação ao cádmio, prevê-se a sua substituição nas pilhas e eliminação nos adubos fosfatados. Quanto aos PCB's, está em estudo a cessação da sua utilização em transformadores e em condensadores a partir de 1995. Para fazer cumprir as regras estabelecidas prevê-se inclusivamente regulamentar um sistema de tarifação.

No âmbito da poluição do mar, o Instituto Hidrográfico desenvolve outras actividades, para além das já mencionadas:

- procede à monitorização de hidrocarbonetos na zona atlântica adjacente ao território nacional, a qual está sujeita a um considerável tráfego de petroleiros;

- efectua, nos casos de derrames de hidrocarbonetos, análises de comparação do produto colhido no mar com produtos colhidos nos vários navios suspeitos e elabora o parecer sobre a identificação do presumível poluidor;

- efectua estudos de impacte ambiental, nomeadamente no caso de prospecção petrolífera, de instalação de Centrais Térmicas e de descarga ou imersão, acidental ou voluntária, de produtos perigosos no Meio Marinho;

- elabora pareceres sobre pedidos de licenciamento de marinas, emissários submarinos e instalação de indústrias na orla costeira.

Para cumprir a sua missão que envolve tão variadas solicitações, o Instituto Hidrográfico tem equipado os seus laboratórios com o mais moderno equipamento e conseguiu formar uma equipa de investigadores e técnicos especialmente vocacionados para estes assuntos. A excelente qualidade analítica do seu trabalho tem sido comprovada por diversas intercalibrações internacionais em que tem participado.

Referências

- Waldichuk, M., «La contaminación mundial del mar: una recapitulación». Comisión Oceanográfica Intergubernamental, Colección Técnica 18, Unesco 1977.

- Sousa, N., «Poluição do Mar» Anais do Clube Militar Naval, Vol. CXII, 1982, pág. 969-1015.

- «A Framework for the Implementation of the Comprehensive Plan for the Global Investigation of Pollution in the Marine Environment». Intergovernmental Oceanographic Commission, Technical Series 25, Unesco 1984.

Convite à Reflexão

O Homem e o Ambiente

As transformações produzidas no nosso meio pelas aplicações da ciência exercem sobre nós efeitos acentuados. Estes efeitos têm um carácter inesperado. São muito diferentes dos esperados e que seriam legítimos dadas as melhorias de toda a ordem introduzidas no *habitat*, no modo de vida, na alimentação, na educação e na atmosfera intelectual dos seres humanos. Como se obteve um resultado tão paradoxal?

Poderíamos dar uma resposta simples a este problema. A civilização moderna encontra-se em má posição porque não nos convém. Foi construída sem conhecimento da nossa verdadeira natureza. Deve-se ao capricho das descobertas científicas, do apetite dos homens, das suas ilusões, das suas teorias e dos seus desejos. Apesar de ter sido edificada por nós, não foi feita à nossa medida.

Na verdade, é evidente que a ciência não seguiu nenhum plano. Desenvolveu-se ao acaso, com o nascimento de alguns homens de génio, a forma do seu espírito e o caminho que tomou a sua curiosidade. Não se inspirou de modo nenhum no desejo de melhorar o estado dos seres humanos. As descobertas produziram-se ao sabor da intuição dos cientistas e das circunstâncias mais ou menos fortuitas das suas carreiras. Se Galileu, Newton ou Lavoisier tivessem aplicado os poderes do seu espírito ao estudo do corpo e da consciência, talvez o nosso mundo fosse diferente do que é hoje. Os cientistas ignoram para onde vão. São guiados pelo acaso, por raciocínios subtis, por uma espécie de clarividência. Cada um deles é um mundo à parte, governado pelas suas próprias leis. De tempos a tempos, certas coisas, obscuras para os outros, tornam-se claras para eles. Em geral, as descobertas são feitas sem nenhuma revisão das consequências. Mas a forma da nossa civilização resultou destas consequências.

Entre as riquezas das descobertas científicas, fizemos uma escolha. E esta escolha não foi de modo nenhum determinada pela consideração de um interesse superior da humanidade. Limitou-se a seguir as nossas tendências naturais. Dos princípios da maior comodidade e do menor esforço, do prazer que nos proporcionam a velocidade, a mudança e o conforto, e também da necessidade de escaparmos a nós mesmos resultou o sucesso das novas invenções. Mas ninguém perguntou como suportariam os seres vivos a aceleração enorme do ritmo de vida.

(...) Na organização do trabalho industrial, a influência da fábrica no estado fisiológico e mental dos operários foi completamente desprezada. A indústria moderna baseia-se na concepção da máxima produção ao mais baixo preço a fim de que um indivíduo ou um grupo de indivíduos ganhem o máximo de dinheiro possível. Desenvolveu-se sem nenhuma ideia da verdadeira natureza dos seres humanos que conduzem as máquinas e sem a preocupação quanto ao que produz sobre eles e sobre a sua descendência a vida artificial imposta pela fábrica. A construção das grandes cidades fez-se sem respeito por

nós. A forma e as dimensões dos edifícios modernos inspiraram-se na necessidade de obter o máximo rendimento por metro quadrado de terreno e de oferecer aos locatários gabinetes e apartamentos agradáveis. Conseguiu-se, assim, construir casas gigantes que acumulam num espaço restrito massas muito mais consideráveis de indivíduos. Estes vivem com prazer, usufruindo de conforto e de luxo, não se apercebendo de que estão privados do necessário. A cidade moderna é composta por habitações monstruosas e ruas obscuras cujo ar é poluído pelo fumo, o pó, os vapores da gasolina e os produtos da sua combustão, rasgadas pelo ruído dos camiões e dos carros eléctricos e permanentemente repletas de multidões. É evidente que esta cidade não foi construída para bem dos seus habitantes.

(...) O homem deveria ser a medida de tudo. De facto, ele é um estranho no mundo que criou. Não soube organizar este mundo para ele, porque não possuía um conhecimento positivo da sua própria natureza. O enorme avanço das ciências das coisas inanimadas em relação às dos seres vivos é, portanto, um dos acontecimentos mais trágicos da história da humanidade. O meio construído pela nossa inteligência e pelas nossas intenções não se ajusta às nossas dimensões nem à nossa forma. Não nos serve. Sentimo-nos infelizes. Degeneramos moralmente e mentalmente. São precisamente os grupos e as nações em que a civilização industrial atingiu o apogeu que mais enfraquecem. Neles, o retorno à barbárie é mais rápido. Permanecem sem defesa perante o meio adverso que a ciência lhes forneceu. Na verdade, a nossa civilização, tal como as que a antecederam, criou condições em que, por razões que não conhecemos exactamente, a própria vida se torna impossível. A inquietação e a infelicidade dos habitantes da nova cidade têm origem nas instituições políticas, económicas e sociais, mas sobretudo na sua própria degradação. São vítimas do atraso das ciências da vida em relação às da matéria.

Só um conhecimento muito mais profundo de nós mesmos pode remediar este mal. Graças a ele, veremos por que mecanismos a existência moderna afecta a nossa consciência e o nosso corpo. Aprenderemos como adaptar-nos a este meio, como defender-nos dele e também como substituí-lo no caso de se tornar indispensável uma revolução. Ao mostrar-nos o que somos, as nossas potencialidades e a maneira de as actualizar, este conhecimento fornecer-nos-á uma explicação para o nosso enfraquecimento fisiológico, para as nossas doenças morais e intelectuais. Só ele nos pode desvendar as leis inexoráveis em que estão encerradas as nossas actividades orgânicas e espirituais, estabelecer a distinção entre o interdito e o permitido, ensinar-nos que não somos livres de modificar, segundo a nossa fantasia, o nosso meio e nós mesmos. Na verdade, desde que as condições naturais da existência foram suprimidas pela civilização moderna, a ciência do homem tornou-se a mais necessária de todas as ciências.

Alguns Aspectos Relativos à Qualidade da Água

M. Filomena G. F. C. Camões ^a



M.^a Filomena G. F. C. Camões

*Professor Associado do Departamento de Química da FCL.
Licenciatura em C. Físico-Químicas FCL (1966).
Doutoramento em Química-Física Univ. Newcastle-upon-Type – GB (1973).
Responsável pela Linha de Acção "Células Galvânicas" do Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa.
Licença Sabática: Professor Visitante – Universidade Simon Bolívar – Caracas-Venezuela (1981) e Universidade Técnica de Budapeste – Hungria (1982).
Membro Associado da Comissão de Química Electroanalítica (V, 5) da IUPAC.
Representante da SPQ na Working Party of Analytical Chemistry da Fed. Eur. Soc. Q.
Membro das SPQ, SP Electroq., Royal Society of Chemistry e Chemometric Society.
Membro do Conselho Consultivo da Revista de Educação do Dept. de Educação da FCL.
Secretário CECUL (1977-78).
Membro da Comissão Directiva da FCL (1977-78).
Presidente da Mesa da Assembleia de Representantes e da Assembleia Geral de Escola da FCL (1988-89).*

*«... Era um comerciante de pílulas aperfeiçoadas para acalmar a sede. Engolindo-se 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...»*

Antoine de Saint-Exupéry

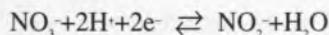
Introdução

Insostituível em muitas das suas aplicações, factor de produção imprescindível, a água é uma substância essencial, indispensável ao homem e aos outros seres vivos. Sendo um recurso abundante, $1400 \times 10^6 \text{ km}^3$, não é tanto a quantidade, mas a qualidade e a distribuição, que condicionam a sua utilização (Água salgada – 97,3%, cobrindo 70% da superfície do Globo. Água doce 2,7%: gelos e calotes polares glaciais – 77,20%; águas subterrâneas e humidade dos solos – 22,40%; lagos e pântanos – 0,35%; atmosfera – 0,04%; rios – 0,01%). Excelente solvente, não é possível encontrá-la na Natureza no estado puro. Os componentes maioritários ou os vestigiários que nela estão dissolvidos, colóides ou em suspensão, resultam de interacção contínua, durante o ciclo hidrológico, com numerosos minerais, fase gasosa e biosfera, através de processos de dissolução e precipitação, oxidação e redução, ácido-base e de coordenação, largamente estudados a nível laboratorial.

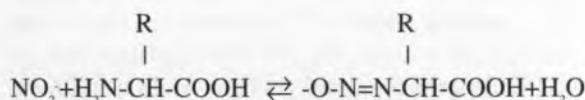
Apesar da elevada complexidade dos sistemas de águas naturais, abertos e dinâmicos, os princípios fundamentais da Química-Física, válidos em condições controladas, têm constituído a base de um modelo eficaz para o estabelecimento de relações químicas que traduzem a sua composição e comportamento. Embora pequenas massas de água possam estar mais próximas do modelo, este também tem sido útil na interpretação de dados relativos ao Oceano. Foi assim que Sillen (1961) concluiu que o pH dos oceanos (7, 3-8, 4) é tamponado fundamentalmente

^a CECUL, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Rua Escola Politécnica, 58, 1200 Lisboa.

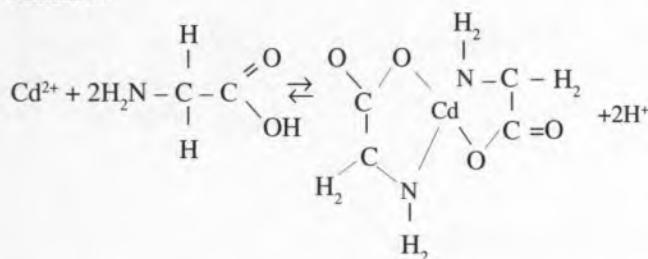
preferencialmente através da água ou dos vegetais



São conhecidos os efeitos dos nitritos sobre o Fe(II) do grupo heme da hemoglobina, permitindo a sua oxidação a Fe(III). Ao contrário do complexo de Fe(II), o complexo de Fe(III) não estabelece ligação com O₂ impedindo o transporte de oxigénio pela hemoglobina, dando origem à metaemoglobinemia, provocando a morte de bebés por «asfixia». Também a ocorrência de cancro gástrico pode estar associada à ingestão de nitratos que por transformação em nitritos vão dar lugar à formação de nitrosaminas, compostos altamente cancerígenos



2. *Complexação de Cd²⁺ por glicina, um dos aminoácidos que pode ocorrer naturalmente nas águas naturais (~1,3x10⁶ mol dm⁻³)* – Dentro dos metais pesados, componentes minoritários que contaminam as águas naturais, têm especial interesse alguns que formam complexos, adsorvidos directamente por organismos aquáticos, concentrados e passados através da cadeia alimentar aos peixes, às aves e aos seres humanos



Variáveis principais; pH – interesse e utilização

É praticamente impossível determinar todos os constituintes de uma amostra de água. Para evitar a avaliação de uma quantidade impraticável de parâmetros, dividem-se estes em vários grupos, um de medição obrigatória em todas as amostras e outros alvo de medição apenas em algumas, ou porque em princípio mais não se justifica, ou devido à morosidade e complexidade do processo.

Nos esquemas químicos usados anteriormente para exemplificar diversas situações de interesse ambiental é evidente a participação sistemática da espécie H⁺, cuja presença é usualmente quantificada pela referência ao pH. Além da importância que o seu conhecimento representa em termos de acidez (2 | H₂CO₃^{*} | + | HCO₃⁻ | + | H⁺ | - | OH⁻ |), ou da alcalinidade (| HCO₃⁻ | + 2 | CO₃²⁻ | + | B(OH)₄⁻ | + | Si(OH)₃O⁻ | + 2 | HPO₄²⁻ | + 3 | PO₄³⁻ | + | NH₃ | + | OH⁻ | + | H⁺ |) do meio, é considerada uma das cinco variáveis principais – T (Temperatura), P (Pressão), s (salinidade), p e (potencial redox), pH – para a definição da forma química das constituintes do meio aquático. A não ser no caso de águas contaminadas por determinados efluentes industriais, raramente uma água tem um pH contra-indicado à sua potabilidade; geralmente as águas de distribuição têm um pH entre 7,2 e 7,6. O pH das

águas naturais pode variar em função dos terrenos atravessados; se as águas calcáreas têm um pH mais elevado, as que percorrem terrenos siliciosos têm um pH vizinho de 7 ou inferior e as águas de certas regiões vulcânicas podem-se apresentar acidificadas com H₂SO₄.

Se medidas directas de pH dão indicação sobre a especiação do hidrogénio (hidrogénio livre ou em ácidos fracos), o seu conhecimento é essencial para compreender a distribuição dos elementos vestigiários nas suas várias formas, sendo um dado importante na avaliação do estado químico e biológico dessa água. A introdução de valores de pH deficientemente avaliados, em relações de equilíbrio poderá conduzir a erros consideráveis, o mesmo se podendo dizer relativamente a processos cinéticos regulados por reacções de transferência protónica. Para aplicação em relações termodinâmicas, não são de tolerar incertezas superiores a ±0,01 pH. Veja-se como exemplo o efeito de pH no cálculo da concentração de carbonato numa amostra de água doce

pH	CO ₃ ²⁻	% erro
7,000	5,242 x 10 ⁻⁷ mol dm ⁻³	–
7,001	5,255 » »	0,25
7,010	5,365 » »	2,35
7,100	6,598 » »	25,9

Recordando o que se disse atrás sobre o significado duma Norma, veja-se o que se passa com a Norma Portuguesa para determinação de pH – NP-411/1966. Além de ser evidente que é bastante antiga, tendo ultrapassado largamente os prazos aconselháveis para revisão, apresenta uma série de detalhes merecedores de crítica. Os processos recomendados são dois, o Processo Colorimétrico e o Processo Electrométrico.

Processo Colorimétrico – Observação da cor da água por adição de um indicador e comparação com as cores de padrões correspondentes a soluções de pH conhecidas; reconhece-se o erro de 0,5 unidades. São ainda inconvenientes imediatos do processo colorimétrico, a intensidade da coloração dos indicadores poder variar com o tempo, a nitidez da viragem depender das condições de observação e a própria cor que a água possa apresentar como resultado de materiais dissolvidos ou em suspensão.

Processo Electrométrico – Por o considerarmos apresentado de forma, no mínimo ininteligível, para não dizer errado de toda uma série de incorrecções científicas que tornam a grandeza «medida» desprovida de significado, tão pouco o descrevemos.

Enquanto a Norma se encontra em revisão, Laboratórios envolvidos em determinações de rotina da grandeza pH recorrem a Normas de Organismos Internacionais (ex.: ISO) ou a recomendações de firmas fornecedoras de equipamento.

Laboratórios de investigação, com maiores preocupações de rigor, procuram o método experimental que permita o estabelecimento de escalas de pH o mais concordante possível com os valores teóricos.

Dado que a grandeza

$$pH = -\log a_H = -\log \gamma_H m_H / m_H^\circ$$

a_H = actividade hidrogeniónica

m_H = modalidade hidrogeniónica, mol kg⁻¹

m_H° = 1 mol kg⁻¹ (sol. ideal)

γ_H = coeficiente de actividade hidrogeniónica

não pode ser avaliada inequivocamente, independentemente de outros contra-íões presentes em solução, quer teórica quer experimentalmente, só faz sentido falar de valores operacionais convencionais.

É convenção aceite, definir pH(X) de uma solução desconhecida, X, comparativamente a pH(S) de uma solução de referência, S, através da relação resultante da equação de Nernst

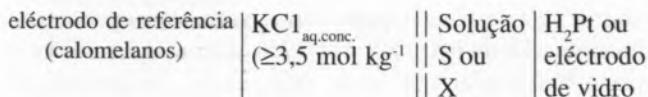
$$pH(X) = pH(S) + [E(S) - E(X)] / (RT/F) \ln 10$$

R - constante dos gases

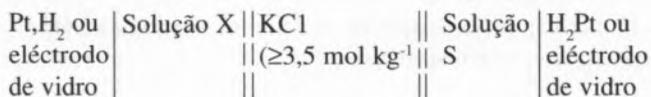
F - constante de Faraday

T - temperatura Termodinâmica

onde E(X) e E(S) representam as forças electromotrices (em mV) de células do tipo

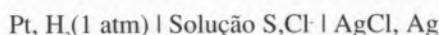


medidas sequencialmente com a solução S e com a solução X, à mesma temperatura e com a solução de junção, KCl_{aq.}, tendo a mesma concentração em ambas as medições. A este processo, que envolve no mínimo duas operações de medida, foi recentemente introduzida uma modificação na célula operacional, obviando o uso de eléctrodos de referência, exigindo apenas a medição de uma única f.e.m., E_{s,x} de



$$pH(X) = pH(S) + E_{s,x} / (RT/F) \ln 10$$

A definição operacional pressupõe obviamente a atribuição de valores pH(S), a várias temperaturas, a soluções de referência, ou padrões primários S. Tal atribuição é feita convencionalmente a partir de f.e.m. de células sem junção líquida, do tipo de Harned



$$E = E^\circ - RT/F \ln 10 \log | m_H m_{Cl} \gamma_H \gamma_{Cl} / (m^\circ)^2 |$$

ou rearranjando

$$-\log (m_H \gamma_H \gamma_{Cl} / m^\circ) = (E - E^\circ) F / RT \ln 10 + \log (m_{Cl} / m^\circ)$$

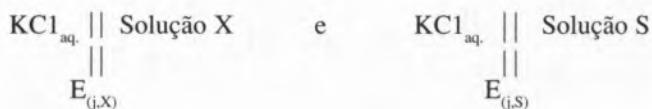
$$pH(S) = [-\log (m_H \gamma_H \gamma_{Cl} / m^\circ)]_{m_i \rightarrow 0} + \log \gamma_{Cl}$$

sendo γ_{Cl} aproximadamente obtido pela equação de Debye-Hückel, usando a convenção de Bates-Guggenheim

$$\log \gamma_{Cl} = -\{ A(I/m^\circ)^{1/2} / [1 + 1.5 (I/m^\circ)^{1/2}] \} \text{ válida para } I < 0,1 \text{ mol}^{-1}$$

A definição operacional mais vulgar, aliás amplamente utilizada, recorre a uma série de sete soluções tampão S, de força iónica aproximadamente I=0,1 conhecidas como tampões NBS (National -Bureau of Standards - U.S.A.) que assim definem uma escala de pH (hidrogenotartarato de potássio; Dihidrogenocitrato de potássio; Hidrogenoftalato de potássio; Dihidrogenofosfato de potássio e Hidrogenofosfato de sódio; Tetraborato de sódio decahidratado; Bicarbonato de sódio/Carbonato de sódio).

A relação operacional atrás apresentada é uma relação aproximada, na medida em que ignora a contribuição para as f.e.m. dos potenciais de junção líquida E(j,X) e E(j,S), gerados nas junções líquidas



A relação corrigida seria

$$pH(X) = pH(S) + (E_{(S)} - E_{(X)}) F / RT \ln 10 + (E_{(j,X)} - E_{(j,S)}) F / RT \ln 10$$

Em certas condições consideradas ideias, quando X for muito semelhante a S em pH, composição e força iónica, o potencial residual de junção $\Delta E_j = E_{(j,X)} - E_{(j,S)}$ poderá ser próximo de zero. Só nestas circunstâncias pH(X) seria uma boa medida de $-\log (m_H \gamma_H)$ onde m_H é a molalidade hidrogeniónica, de interesse analítico e γ_H é o respectivo coeficiente de actividade relativo à escala numérica definida pelo processo e nas condições convencionais de atribuição de valores pH(S).

Veja-se então como é que as águas salgadas, doces e estuárias se localizam perante estas exigências.

Água salgada - Uma água salgada natural, de salinidade média 35‰, onde estão presentes vários electrólitos, apresenta uma força iónica elevada aproximada de I=0,7; coeficientes de actividade definidos em termos de escala de diluição infinita deixam de ter significado. Ressalta a necessidade de recorrer a padrões secundários de tampões dissolvidos em água salgada artificial (bis, tris e bis-tris) definindo novas escalas operacionais. Das determinações feitas nestas circunstâncias conclui-se da eficácia da água do mar em

anular ΔE_j e em bloquear variações de γ_{H^+} , verificando-se ainda a relação constante

$$\log \gamma_{H^+} = 0,016 I_s$$

Nestas circunstâncias será válida uma escala prática de pm_{H^+} , onde m_{H^+} = moles H^+ /kg água salgada, permitindo o estabelecimento de uma definição operacional de $pm_{H^+}(X)_s$

$$pm_{H^+}(X)_s = pm_{H^+}(S)_s + (E_s - E_x)_s F / RT \ln 10$$

Águas doces – A medição do pH em água doce tem sido alvo de relativamente pouca atenção em comparação com medições em água salgada. No entanto, além das dificuldades de ordem conceitual, elas acarretam problemas de falta de idealidade de eléctrodos de vidro e de referência. Além dos conhecidos erros ácidos e básicos dos eléctrodos de vidro em soluções de baixo e elevado pH, que não é o caso normal de águas doces naturais (rios e lagos), para valores intermédios de pH, observam-se também erros em soluções diluídas de baixa capacidade tampão, como são estes sistemas.

A definição operacional pressupõe, como foi dito, o desenvolvimento de soluções de pH(S) de referência (tampões NBS diluídos 1:10) e potencial de junção líquida constante (ΔE_{j0}). Problemas associados com a reprodutibilidade do potencial de junção líquida constituem uma das grandes dificuldades na interpretação de pH. A fim de evitar as dificuldades da medição de pH de soluções diluídas, têm surgido propostas de utilização de sistemas em fluxo, com boa reprodutibilidade que impedem a acumulação de contaminantes em torno do eléctrodo de vidro e a contaminação da amostra com KCl, com constante renovação da junção e em que é diminuta a exposição a CO_2 e O_2 .

Determinações de pH de chuvas ácidas apresentam os problemas das soluções diluídas. Dado que a acidez ($pH < 5,6$) resulta de ácidos minerais fortes (H_2SO_4 e HNO_3), outros

componentes eventualmente presentes não afectam significativamente quer a capacidade tampão, a força iónica ou a acidez. Como padrões são aconselhadas soluções diluídas de HCl ($pH=3,685; 4,303$) ou de H_2SO_4 ($pH=3,586; 4,293$).

Águas estuarinas – Estudos em estuários sugerem o uso de tampões cobrindo as várias salinidades, ou seja tampões em água salgada diluída, o número e variedade de soluções de referência dependendo do rigor pretendido. Abaixo de salinidade 1-3‰, para medições em rios e zonas estuarinas poderão ser usados os tampões NBS diluídos. As vantagens em usar tampões cobrindo a gama de salinidade estuarinas não são, no entanto, tão evidentes como o são para a água do mar, pelo que o fundamental é, seja qual for a metodologia utilizada, reportar as informações que permitem avaliar a comparabilidade de resultados.

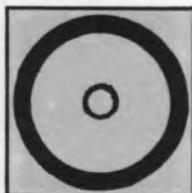
Referências

- «Qualidade da Água», M. Filomena G.F. C. Camões, Publicação Interna, FCL (1988).
- A. Hall, Recursos Hídricos, **1** (1980), 29.
- «A Gestão da Água», L. Veiga da Cunha, A. Santos Gonçalves, V. Alves de Figueiredo, Mário Lino, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1980.
- «Introdução à Química da Vida», J. Fraústo da Silva, Universidade Nova de Lisboa, 1985.
- «The Nature of Seawater», Ed: E.D. Goldberg, Dahlem Konferenzen, Berlin, 1975.
- «Marine Electrochemistry», Ed: M. Whitfield and D. Jagner, Wiley Interscience, New York, 1981.
- R.G. Bates, Pure Appl. Chem., **54** (1982), 229.
- M. Whitfield, R.A. Butler, A.K. Covington, Oceanologia Acta, **8** (1985), 423.
- A.K. Covington, P.D. Whalley and W. Davison, Pure Appl. Chem., **57** (1985), 877.
- J. Fucskó, K. Tóth, E. Pungor, J. Kunovits, H. Puxbaum, Anal. Chim. Acta, **194** (1987), 163.
- «Standard Methods for the Analysis of Water and Waste Waters» APHA, AWWA, WPCF – Washington – 14ª edição, 1975.



O lixo e as montanhas crescentes de detritos são obsessões que Ann (Andie MacDowell) revela ao seu psicanalista, simbolizando o consumismo neurótico da afluyente sociedade pós-industrial.

Semanário, 28 Outubro 1989
(sobre o filme "Sexo, Mentiras e Vídeo")



Estranhas figuras circulares aparecem anualmente, entre Maio e Setembro, em vários países, com especial incidência em Inglaterra. Com efeito, o Verão passado registaram-se cerca de 300 círculos na zona de Londres e Bristol. Poderá este fenómeno ter uma causa química?

G. Charles, Diário de Notícias, 26 Novembro 1989



Abetos na Europa

Sintomas de declínio florestal de abetos na Europa vão desde o amarelecimento das agulhas até à morte das árvores.

Na Baviera, a exposição a altas concentrações de poluentes gasosos SO_2 , NO_x e ozono não parece ter um efeito duradouro sobre as agulhas. A deposição de enxofre, nitratos e amónio, contudo, modifica significativamente a nutrição das plantas e a química do solo, tornando-o ácido e deficiente em cálcio e magnésio. A excessiva absorção de azoto, quer directamente da atmosfera quer pelas raízes, em conjugação com o desajuste do balanço dos nutrientes, é a causa dos sintomas de declínio das florestas de abetos.

E.D. Schulze, Science, 244, 776 (1989)

Impacto da Central Termoeléctrica do Pego sobre o Rio Tejo

João A. Lopes Rosa ^a



João A. Lopes Rosa

É Licenciado em Engenharia Química (IST).

Tem experiência profissional em Engenharia do Ambiente, desenvolvida a partir de 1978, na qualidade de técnico superior do Gabinete da Área de Sines.

Ao serviço da Electricidade de Portugal, EP (EDP) desde 1983, continuou a exercer actividade no mesmo domínio, no Departamento de Sítios e Ambiente da Direcção do Equipamento Térmico, onde tem sido responsável pelo desenvolvimento de numerosos estudos de ambiente associados ao projecto de Centrais Térmicas.

Introdução

Entre os novos centros produtores da Electricidade de Portugal, E.P. actualmente em fase de construção, destaca-se a Central Térmica do Pego (Abrantes), com uma potência total idêntica à instalada na C.T. Sines (4 grupos de 300 MWe cada).

Pela primeira vez em centrais térmicas nacionais, serão usadas torres para refrigeração da água que circula pelos condensadores. Neste tipo de circuitos, o caudal de alimentação de água reduz-se ao indispensável para compensar as perdas por evaporação e pela purga, operação que é necessária para controlar o aumento do teor em sólidos dissolvidos.

O Rio Tejo, sendo o meio fornecedor de água e simultaneamente receptor dos efluentes da Central, foi alvo de um

estudo de impacto ambiental de que se apresenta em seguida uma breve síntese.

O desenvolvimento do estudo baseou-se esquematicamente nas seguintes fases:

- Caracterização do estado de referência do ecossistema em causa;
- Identificação, análise e optimização dos factores do projecto com potencial incidência nesse ecossistema;
- Avaliação do impacto ambiental expectável.

Estado de Referência

Dada a escassez de dados pré-existentes aplicáveis ao troço do rio com interesse para este estudo, tornou-se necessário desenvolver uma campanha de amostragem e análise, de cujos resultados se apresenta no Quadro 1 um extracto-síntese que inclui referências comparativas com critérios de qualidade estabelecidos em directivas CEE susceptíveis de aplicabilidade.

É notória a existência de gamas de variação muito acentuadas para alguns parâmetros, não só em termos anuais mas também em períodos mais curtos. Embora não necessariamente coincidente no tempo, este carácter de irregularidade manifesta-se também relativamente aos caudais que, durante o período de 1973 a 1986, variaram entre as médias anuais de 53,5 m³/s (1980/81) e 694 m³/s (1978/79) (Estação hidrométrica do Tramagal).

De forma genérica, este troço do rio pode considerar-se como pouco poluído mas sujeito a um grau de eutrofização significativo, traduzido pelos valores elevados dos nutrientes (em particular o fósforo), bem como pelos resultados obtidos para diversos factores bióticos.

Apesar das características lóticis da zona fluvial do Pego, a comunidade biótica local apresenta uma estrutura influenciada pela proximidade das barragens a montante e também pelo respectivo regime de descarga que, sendo irregular, determina variações consideráveis e frequentes quer na velocidade da corrente quer nos níveis da água.

Tomando por referência apenas o nível trófico mais elevado,

^a EDP – Direcção do Equipamento Térmico/Departamento de Sítios e Ambiente.

QUADRO 1
Qualidade da água do Rio Tejo – Resultados

PEGO / Set. 85 - Dez. 87 – Laboratório de Sacavém (EDP) – Instituto de Zoologia (FCUP)

	MÉDIA	MÁX.	MÍN.	No. det.	LIM. CEE	Direct/Obs. (a) (b)
Temperatura (°C)	16.3	23.5	10.2	36	25/28	A/P (O)
pH	7.4	8.7	6.4	36	6-9	P (O)
Condut. eléctrica (µS/cm)	406	500	210	36	1000	A (G)
Oxigénio diss. (mg/l)	8.4	11.3	5.6	36	50%>=7	P
Satur. Oxigénio diss. (%)	85	110	60	36	80-120	B (G)
Matérias em suspensão (mg/l)	8.2	32.8	3.2	28	25	P (G) (O)
Alcalin. (met.) (mg/l CaCO ₃)	60.2	72.5	40.0	36		
Dureza total (mg/l CaCO ₃)	130.9	162.0	77.2	28		
Amónia (mg/l NH ₄)	0.21	0.87	<0.05	36	1.00	P (O)
Amoníaco não ionizado (mg/l)	0.004	0.033	0.000	36	0.025	P
Cloretos (mg/l)	32.4	42.6	17.5	28	200	A (G)
Nitritos (mg/l)	0.036	0.144	<0.003	36	0.03	P (G)
Nitratos (mg/l)	3.64	5.85	1.63	36	50	A
Sulfatos (mg/l)	84.8	113.5	37.7	28	250	A (O)
Fosfatos (mg/l)	0.70	1.30	0.43	36	0.47	A (G)
Fósforo total (mg/l PO ₄)	0.78	1.55	0.43	36	0.4	P (G)
Oxidabil. KMnO ₄ (mg/l O ₂)	5.4	7.3	3.8	36		
CBO ₅ (mg/l O ₂)	1.6	4.7	0.4	33	5	A (G)
Ferro total (mg/l)	0.14	0.42	0.04	28		
Ferro dissolvido (mg/l)					2	A
Cobre (mg/l)	0.007	0.018	<0.005	28	0.05	A (G)
Zinco (mg/l)	0.015	0.052	<0.020	28	1.0	P
Mercurio (µg/l)	0.02	0.05	<0.01	5	0.001	A
Extracto éter pet. (mg/l)	1.3	4.8	n.d.	5	0.2	A
Fenóis (mg/l)	0.005	0.013	<0.005	5	0.005	A
Coliformes totais /100 ml	625	2400	0	23	10000	B
Escherichia coli /100 ml	248	1100	4	23	2000	B
Streptococos fecais /100 ml	71	460	0	23	100	B (G)
Clorofila a (mg/m ³)	9.17	37.64	0.89	19		

NOTAS

(a) A – Directiva 75/440/CEE (nível de tratamento A2); B – Directiva 76/160/CEE; P – Directiva 78/658/CEE

(b) (G) – Valor guia; (O) – Previstas derrogações para condições climáticas ou geográficas excepcionais.

verifica-se que a população piscícola se apresenta bastante diversificada. Os ciprinídeos, cuja resistência a condições adversas do meio (por exemplo, às variações térmicas) é bem conhecida, constituem o grupo mais representado. Importa, todavia, mencionar também a importância das populações migradoras, designadamente a lampreia, a enguia, a tainha, a savelha e o sável, este último porém em grande regressão.

Factores de Impacto

Caracterizado o ecossistema fluvial e ponderados os dados técnicos do projecto, identificaram-se os seguintes factores de impacto principais:

- Evaporação de água nas torres de refrigeração;
- Descarga de águas de purga do circuito de refrigeração;

- Descarga dos efluentes da respectiva estação de tratamento;
- Cloragem da água;
- Adição de ácido à água de refrigeração («Vacinação»);
- Captação da água do Rio Tejo.

A concepção destes sistemas foi otimizada com vista à mitigação dos respectivos impactos, conduzindo por fim à obtenção dos resultados que em seguida se apresentam em síntese.

Avaliação de Impacto

As perdas de água por evaporação têm um valor desprezável ($0,6 \text{ m}^3/\text{s}$) face ao caudal médio plurianual do rio ($256 \text{ m}^3/\text{s}$), mas adquirem certa expressão em situações de estiagem, representando 7% em relação ao caudal mínimo indicado na autorização de estabelecimento da Central ($8 \text{ m}^3/\text{s}$).

Tendo em atenção que o caudal da purga é da ordem de grandeza de $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$, a realimentação de água necessária perfaz cerca de $1,1 \text{ m}^3/\text{s}$.

No que se refere ao calor residual descarregado, verifica-se que a temperatura da purga pode atingir valores relativamente elevados, consoante as condições climatéricas, nomeadamente a temperatura do ar e a humidade relativa (Figura 1).

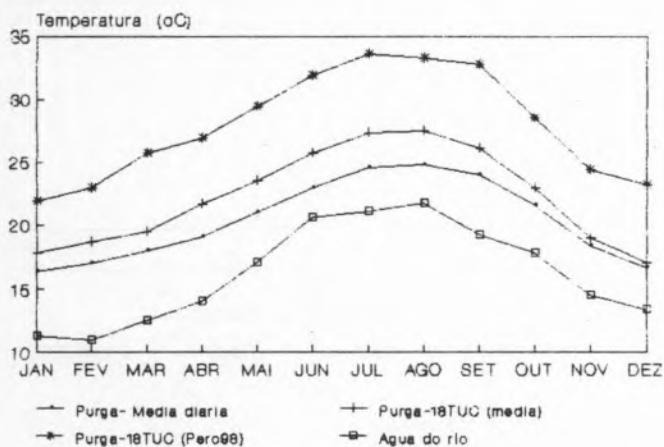


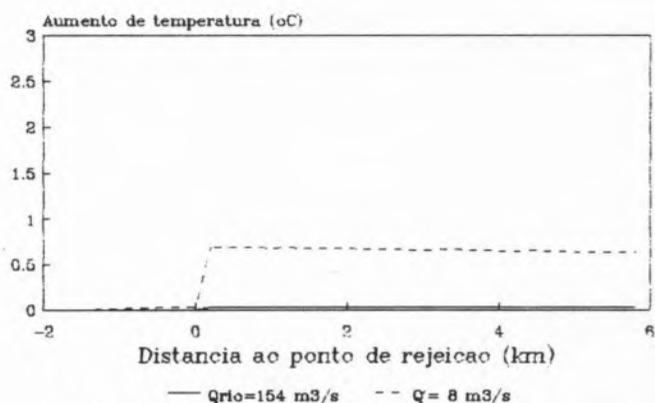
FIGURA 1

Temperatura da purga do Circuito de Refrigeração

O impacto térmico no rio foi estudado com o auxílio de um modelo matemático de simulação (adaptado do modelo QUAL II da Agência de Protecção do Ambiente dos E.U.A.). Conforme se ilustra nas Figuras 2 e 3, e apesar dos valores elevados que a temperatura da purga pode atingir, o aumento de temperatura só adquire expressão sensível para caudais do rio muito reduzidos, mantendo-se mesmo assim em valores da ordem de grandeza de 1°C quando o caudal do rio desce até $8 \text{ m}^3/\text{s}$.

Tendo em conta o contacto íntimo ar-água verificado ao nível das torres de refrigeração, a diminuição expectável do oxigénio dissolvido a jusante da descarga é muito pequena ($<0,2 \text{ mg/l}$).

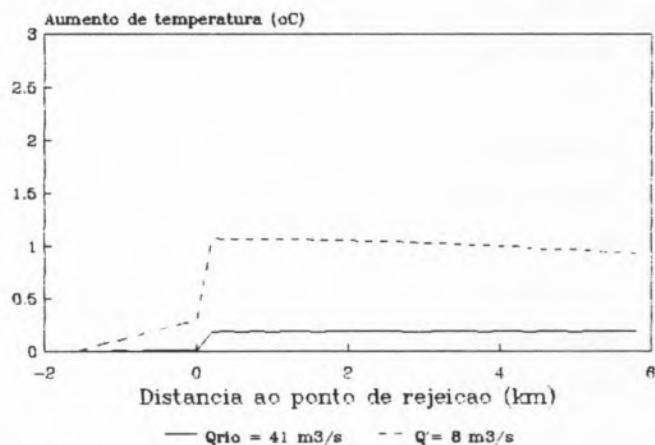
Os diversos tipos de efluentes de carácter industrial são sujeitos a tratamento em instalações adequadas, sendo posteriormente adicionados à purga das torres de refrigeração.



Dados de 1980.JAN.29 (18 TUC)
Temperatura inicial $10,7^\circ\text{C}$

FIGURA 2

Aumento da temperatura no Rio. Situação típica de Inverno



Dados de 1976.AGO.05 (18 TUC)
Temperatura inicial $20,3^\circ\text{C}$

FIGURA 3

Aumento da temperatura no Rio. Situação típica de Verão

Dadas as características médias do efluente tratado (Quadro 2), apenas em situações muito excepcionais, mormente em resultado de operações de limpeza química das caldeiras, se torna previsível um aumento da carga poluente gerada, mais sensível no que respeita ao teor em azoto amoniacal (Figura 4).

Por ser possível tirar partido do valor elevado da taxa de degradação química do cloro, mantendo a purga fechada quando se efectuem as operações de cloragem do circuito de refrigeração, a descarga daquele oxidante residual traduzir-se-á por valores muito inferiores aos níveis regulamentares internacionais.

A prevenção do aparecimento de incrustações salinas no circuito de refrigeração poderá exigir, em ocasiões de muito elevada produção fotossintética no rio, a injeção de um ácido (sulfúrico ou clorídrico) cujo único efeito será o aumento de concentração do ião correspondente (sulfato ou cloreto) na purga.

Por último, refira-se que a mortalidade dos pequenos organismos, nomeadamente os planctónicos, arrastados para o

QUADRO 2
Composição típica dos efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuais (a)

	MÉDIA (b)	
pH	7.6	
Condut. eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2064	
Sólidos suspensos (mg/l)	23.3	
Azoto amoniacal (mg/l NH_4^+)	1.55	(c)
Nitritos (mg/l)	0.104	
Nitratos (mg/l)	1.81	(d)
Fosfatos (mg/l)	0.10	
Fósforo total (mg/l PO_4)	0.20	
Oxidabil. KMnO_4 (mg/l O_2)	4.9	
CBO_5 (mg/l O_2)	4.0	
Ferro (mg/l)	0.05	
Cobre (mg/l)	0.027	
Zinco (mg/l)	0.030	
Mercúrio ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0.43	
Ext. éter pet. (mg/l)	0.00	
Deterg. aniónicos (mg/l)	0.09	

(a) Dados obtidos com base numa campanha de análises dos efluentes da E.T.A.R. da C.T. Sines.

(b) Antes da diluição na purga do C.A.R.

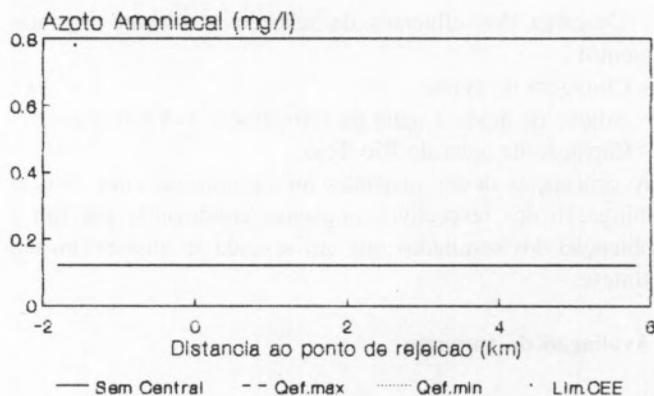
(c) No caso de existirem efluentes de limpezas químicas, considerar 3.8 mg/l.

(d) No caso de existirem efluentes de limpezas químicas, considerar 5.0 mg/l.

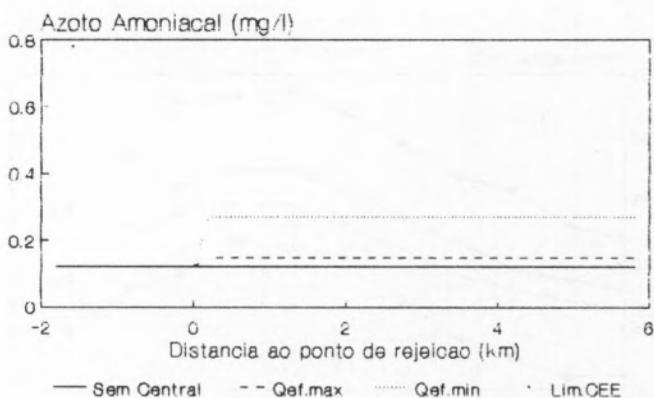
interior do circuito de refrigeração através do sistema de captação da água, não terá qualquer efeito sensível sobre o ecossistema fluvial.

Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, terá uma expressão muito reduzida o impacto da Central Térmica do Pego sobre o meio hídrico receptor dos seus efluentes – o Rio Tejo. Esta conclusão é consequência, por um lado das características do ecossistema fluvial, e por outro lado do facto de



Dados meteor. de 1974.MAI.14
Caudal do rio $Q_r = 271 \text{ m}^3/\text{s}$
Dados fis.quim.de 1988.MAI.13

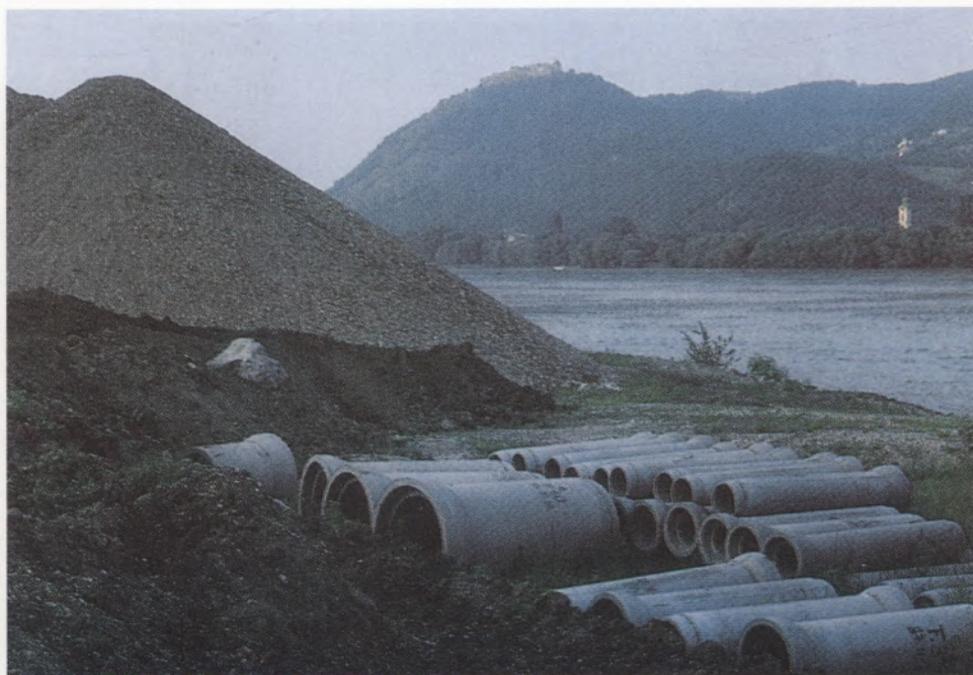


Dados meteor. de 1974.MAI.14
Caudal assumido $Q_r = 8 \text{ m}^3/\text{s}$
Dados fis.quim.de 1988.MAI.13

FIGURA 4
Aumento do teor em azoto amoniacal no Rio.
Situação desfavorável

terem sido adoptados no projecto sistemas e equipamentos em cuja concepção se fizeram intervir desde o início critérios de protecção ambiental, designadamente ao nível do Circuito de Refrigeração Principal e da Estação de Tratamento de Águas Residuais.

Para além destas medidas, e também no sentido de minimizar o referido impacto, salienta-se que, dada a existência de uma albufeira situada a montante da região do Pego (Barragem de Pracana, no Rio Ocreza), cuja capacidade de armazenagem é susceptível de ser utilizada para compensar caudais muito baixos do Tejo, será possível desta maneira prevenir os efeitos devidos a situações de estiagem intensa.



Seis Rios

Embora os responsáveis garantam que há "casos bem piores" nos outros países europeus, a verdade é que reconhecem "situações críticas" nos rios Leça, Ave, Almonda, Alviela, Trancão e Nabão.

Dado este alerta, vale a pena passar em revista as principais causas de poluição das águas residuais "superficiais e subterrâneas". Além das carências de tratamento de esgotos domésticos, os efluentes industriais são os que "mais gravemente" deterioram os meios hídricos. Os "grandes poluidores" são as indústrias da celulose, têxtil e químicas; entre os "poluidores localizados" contam-se os curtumes, as destilarias de vinho, os lagares de azeite, as instalações pecuárias, os matadouros, as extracções de minerais não metálicos e algumas metalomecânicas.



A "Tensão" da Água

Os detergentes de acção superficial dão origem a um tipo especial de poluição orgânica. Eles são usados muitas vezes como adjuvantes dos pós para lavagem. O seu efeito assenta numa diminuição da tensão da água. Os animais aquáticos de tegumento mole (moluscos, por exemplo) são mortos por estes produtos. As aves aquáticas cujas plumas oleosas são refractárias à molhadura, embebem-se de água e afundam-se. À superfície da água forma-se uma película que impede a absorção da água e provoca o aparecimento de sintomas de penúria de oxigénio. Nos casos de poluição grave, assiste-se à formação de massas de espuma.

W. Kuhnelt, "Ecologie Générale", Masson, Paris, 1969

Sensores Electroquímicos em Hidroponia

Maria Manuel P. M. Neto ^a



M.^aManuel P. M. Neto

Licenciou-se em Química na Faculdade de Ciências de Lisboa, em 1974.

Em 1975 iniciou a actividade científica no Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa (INIC), onde é responsável por um projecto no âmbito da Electroquímica, na linha de acção n.º 4 do CECUL.

Em 1976 foi contratada como Assistente do Instituto Superior de Agronomia, onde é Professora Auxiliar desde 1987.

De 1981 a 1983 realizou um estágio no Imperial College no grupo do Professor John Albery.

Em 1987, doutorou-se em Química Física na Faculdade de Ciências de Lisboa.

Participa, desde 1988, num projecto subsidiado pela JNICT, realizado em colaboração com o Jardim-Museu Agrícola Tropical, relacionado com o desenvolvimento e automatização de sensores electroquímicos para culturas hidropónicas com técnica de filme nutriente.

Introdução

Os temas relacionados com sensores electroquímicos são hoje frequentemente abordados em variadíssimos ramos da Ciência e da Tecnologia, não só no que respeita à sua efectiva utilização como também por constituírem objecto de investigação em inúmeros projectos que se encontram em fase de desenvolvimento na comunidade científica.

Se por um lado tal se deve à necessidade cada vez mais urgente de determinar, em diferentes meios e situações, concentrações muito baixas de certas espécies químicas,

deve-se também seguramente por outro aos progressos em flecha que se têm vindo a conseguir nos últimos anos em áreas como a electrónica e as ciências de computação.

A justificação da preferência dos sensores electroquímicos, relativamente a outros, reside obviamente no facto de oferecerem vantagens relevantes. Essas vantagens estão principalmente relacionadas com factores de ordem económica, facilidade de utilização e manutenção, possibilidade de automatização, e, acima de tudo, rapidez na resposta com elevada sensibilidade e reprodutibilidade.

Uma listagem significativa de sensores utilizados em diferentes domínios seria demasiado extensa, não correspondendo sequer ao objectivo deste artigo. A título de exemplo, pode contudo ser feita referência a um sensor de uso tão vulgarizado como o eléctrodo de pH ou a outros menos conhecidos, como o eléctrodo de oxigénio e o de glucose. Das aplicações já em curso destes dois sensores, algumas em regime experimental, exemplificam-se aqui duas, importantes a nível clínico – a determinação da concentração de oxigénio na circulação sanguínea em recém-nascidos e o controlo do metabolismo do açúcar em doentes diabéticos. Também em áreas como a Bioquímica, a Tecnologia dos Produtos Alimentares, as Ciências do Ambiente e outras, os sensores electroquímicos têm vindo a desempenhar papel relevante. A determinação dos chamados oligoelementos, essenciais aos mecanismos vitais, nos seres vivos e na sua alimentação, assim como o controlo da poluição ambiental no sentido de prevenir o aparecimento de problemas derivados da toxicidade de determinadas substâncias, podem ser levados a efeito em muitos casos por via electroanalítica. As Ciências Agrárias constituem um outro domínio de aplicação. No caso particular da hidroponia, o emprego de sensores electroquímicos afigura-se como a via mais apropriada para controlar, em contínuo, os níveis de nutrientes presentes no meio onde as plantas se desenvolvem.

Sobre a hidroponia

Cabe aqui falar um pouco sobre a hidroponia e sua história, pois trata-se de uma palavra ainda pouco familiar na linguagem corrente.

^aProfessora Auxiliar da Secção de Química do Instituto Superior de Agronomia. CECUL, Calçada Bento da Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa.

Foi em 1930 que o termo de origem grega hidroponia (*hydro+ponus*), sistema de cultura de plantas em água, foi introduzido por Gericke [1]. Porém, são já marcos históricos da sua prática, na Antiguidade, os jardins suspensos da Babilónia e os jardins flutuantes dos astecas e dos chineses. O primeiro trabalho de carácter científico em que se demonstrou ser a água o agente que veicula a absorção de sais minerais realizada pelas plantas data de 1600. Até meados do século passado sabia-se que o desenvolvimento das plantas podia decorrer normalmente num meio de cultura inerte desde que impregnado com uma solução aquosa contendo todos os elementos que lhes são essenciais. Em 1860, dois cientistas germânicos, Sachs e Kmp, eliminaram o suporte sólido, mantendo as culturas apenas em solução. Esta prática, que se designa por «nutricultura», ainda hoje é utilizada em estudos de Fisiologia e Nutrição Vegetais.

Tais estudos permitiram concluir que há um conjunto de elementos essenciais às plantas – os chamados macronutrientes, elementos de que a planta necessita em quantidades apreciáveis, e os micronutrientes indispensáveis, mas tolerados apenas em quantidades diminutas.

A hipótese de comercialização de produtos cultivados por técnica hidropónica só começou a ser encarada após trabalhos desenvolvidos por Gericke na Universidade da Califórnia, onde, no início dos anos 30, funcionaram pela primeira vez estufas com culturas hidropónicas de batata, beterraba, alface e tomate. Foi graças à hidroponia que, durante a Segunda Guerra Mundial, se tornou possível garantir o abastecimento de vegetais frescos às tropas americanas estacionadas nas ilhas do Pacífico de solo não-arável. A partir daí a técnica passou a ter aceitação por parte de um número considerável de estuficultores encontrando-se actualmente implantada em diversos países como Itália, Reino Unido, Espanha, França, Holanda, Israel e outros, incluindo, mais recentemente, Portugal.

Comparando com a cultura em solo, podem-se tirar já algumas conclusões acerca das vantagens inerentes ao sistema. As mais significativas resumem-se à possibilidade de utilização de zonas áridas, ao encurtamento do ciclo evolutivo das plantas, o que traz como consequências um melhor aproveitamento do espaço disponível e uma garantia de aprovisionamento mais regular dos produtos ao longo de todo o ano [2], e a adição de forma controlada de nutrientes à solução nutritiva.

Do consumo de nutrientes por parte da planta resulta um abaixamento da sua concentração na vizinhança da raiz. As concentrações apropriadas terão de ser repostas, já que o simples processo de transferência de massa por difusão se torna demasiado lento e ineficaz.

Este problema pode ser minorado pela utilização da técnica de filme nutritivo (NFT), introduzida por Allen Cooper [3] em 1966 no *Glasshouse Crops Research Institute* (GCRI), em Littlehampton. Em NFT, as raízes encontram-se imersas numa corrente de solução contendo todos os nutrientes necessários ao crescimento das plantas, nas concentrações adequadas. Essa solução circula continuamente em reservatórios de baixa profundidade, proporcionando assim uma distribuição uniforme de nutrientes às plantas. Na Figura 1 apresenta-se o esquema de uma instalação típica hidropónica, com NFT.

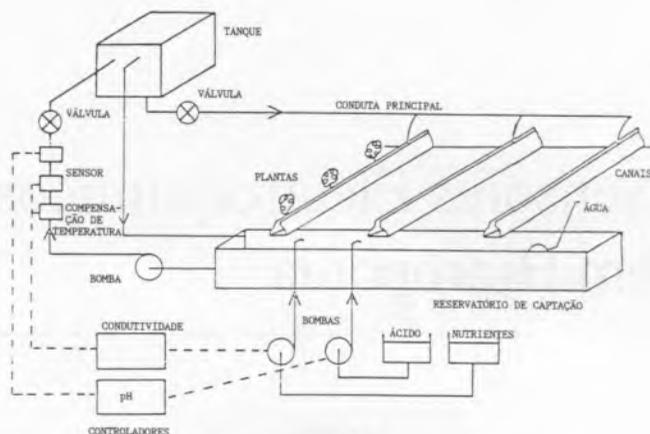


FIGURA 1

Esquema duma instalação hidropónica (NFT)

Da composição de uma solução nutritiva fazem parte os macronutrientes (cálcio, potássio, azoto, fósforo, magnésio, sódio e cloro) e os micronutrientes (ferro, manganês, boro, cobre, zinco e molibdénio), estes em concentrações bastante baixas que não podem exceder limites bem definidos, o que poria em risco o bom desenvolvimento da cultura, quer por excesso (sintomas de toxicidade), quer por defeito (carências alimentares). Na Tabela 1 encontram-se indicadas as concentrações aconselhadas por Cooper para cultura NFT de tomate [4].

TABELA 1

Composição duma solução nutritiva típica usada no início de cultura NFT de tomate

Composto	Concentração	
	g dm ⁻³	mol dm ⁻³
Ca (NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	0,9898	4,2x10 ⁻³
KNO ₃	0,6568	6,5x10 ⁻³
KH ₂ PO ₄	0,2722	2,0x10 ⁻³
MgSO ₄	0,3469	2,9x10 ⁻³
FeNaEDTA	0,0368	1,0x10 ⁻⁴
MnSO ₄ . 4H ₂ O	0,0089	4,0x10 ⁻⁵
H ₃ BO ₃	0,0018	2,9x10 ⁻⁵
CuSO ₄ . 5H ₂ O	2,5x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻⁶
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	2,9x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻⁶
(NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ . 4H ₂ O	3,7x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻⁷

Níquel é outra espécie metálica que carece de quantificação cautelosa em meio nutritivo. Não fazendo parte da composição da solução, aparece, contudo, muito frequentemente como seu contaminante, devido à corrosão de certo tipo de resistências eléctricas vulgarmente utilizadas na estação fria para o aquecimento das soluções. A absorção daquele elemento por parte da planta pode torná-la nociva para a dieta animal, uma vez que a espécie tem efeitos carcinogénicos já comprovados [5, 6].

Importante é ainda o controlo do índice de matéria orgânica presente nas soluções, cujo aumento brusco é um indicativo de morte prematura das raízes, problema que afecta com grande incidência este tipo de cultura [7].

Finalmente, é também de referir a necessidade premente de controlar o pH das soluções, cujo valor deverá situar-se na

região ligeiramente ácida, ou seja, no intervalo entre 5,5 e 6,5. Valores abaixo de 5,5 tornar-se-iam prejudiciais para a vitalidade das plantas e para o bom estado das bombas de circulação; valores acima de 6,5 contribuiriam para um abaixamento de concentração de certos nutrientes, por serem favorecidos mecanismos de reacções de precipitação e de complexação.

Utilização dos sensores

É, pois, evidente que o controlo de espécies químicas em hidrotonia é um problema que merece ser cuidadosamente tratado e solucionado.

Há poucos anos atrás esse controlo resumia-se apenas a medidas de pH e de condutividade e, eventualmente à determinação de alguns nutrientes por espectroscopia de absorção atómica [8], o que forçosamente implicava a recolha periódica de amostras. Este procedimento foi-se revelando ineficaz e inadequado, tendo-se constatado que era urgente a criação de um sistema de análise em linha, mais completo e sofisticado. É importante dispor de um conjunto de sensores de baixo custo, em linha de fluxo, que permita um conhecimento contínuo e rigoroso da composição da solução e passível de automatização. Tais condições são, na generalidade, satisfeitas por sensores electroquímicos, considerados neste caso o método de eleição.

Assim, na última década, grupos de investigadores electroquímicos, em colaboração com estações hidropónicas experimentais e comerciais, têm-se dedicado ao desenvolvimento de sensores, alguns dos quais já em plena fase de utilização em estufas.

Além de permitir fornecer às plantas as quantidades correctas de nutrientes durante o seu ciclo evolutivo, e otimizar as condições do meio de cultura, a informação analítica que os sensores permitem recolher constitui, sem dúvida, uma contribuição valiosa para a realização de estudos de Fisiologia e de Nutrição Vegetal.

Os macronutrientes são, no geral, doseados por via potenciométrica com eléctrodos selectivos de iões. A sua resposta pode ser afectada por oscilações de força iónica e por efeitos de interferência de outras espécies presentes, o que normalmente se traduz em instabilidade [9]. No entanto, desenvolvendo relações teóricas e empíricas entre estes efeitos é possível programar um microprocessador de molde a interpretar a resposta dos diferentes eléctrodos em termos de concentrações.

Actualmente, dispõe-se já de um sistema analisador, controlado por microprocessador [10], onde os eléctrodos se encontram dispostos em linha numa célula de fluxo, incluindo o eléctrodo de pH. O analisador é completamente automático na realização de várias operações – calibração, amostragem de solução, medição de f.e.m. e eliminação de interferências – e os resultados são apresentados em termos de concentrações.

O doseamento dos micronutrientes bem como a detecção de matéria orgânica têm sido levados a cabo com métodos amperométricos [11-15], usando novos sensores, com hidrodinâmica controlada, especialmente desenvolvidos para esse fim, sempre com base no eléctrodo «wall-jet» [16].

O eléctrodo «wall-jet», de disco ou de anel e disco, é

considerado, de entre os eléctrodos de fácil inserção em linha de fluxo, o mais adequado para fins analíticos. Comparando-o com o eléctrodo tubular, por exemplo, destacam-se vantagens como maior sensibilidade, manutenção mais acessível e hidrodinâmica bem definida. As suas potencialidades do ponto de vista analítico são ainda favorecidas pela possibilidade de acoplamento de um reactor do tipo «eléctrodo de leito empacotado», colocado na linha de fluxo em posição imediatamente anterior à formação do jacto, não introduzindo, assim, qualquer perturbação na hidrodinâmica do sistema. O reactor pode ser aproveitado ou para produzir um reagente pouco estável cuja presença seja necessária no compartimento de reacção da célula wall-jet [11], ou para reconstituir uma superfície fresca de eléctrodo [17] ou mesmo para servir de suporte a reacções enzimáticas (eléctrodos de enzimas) [18]. A célula wall-jet associada ou não ao eléctrodo de leito empacotado estão representados na Figura 2.

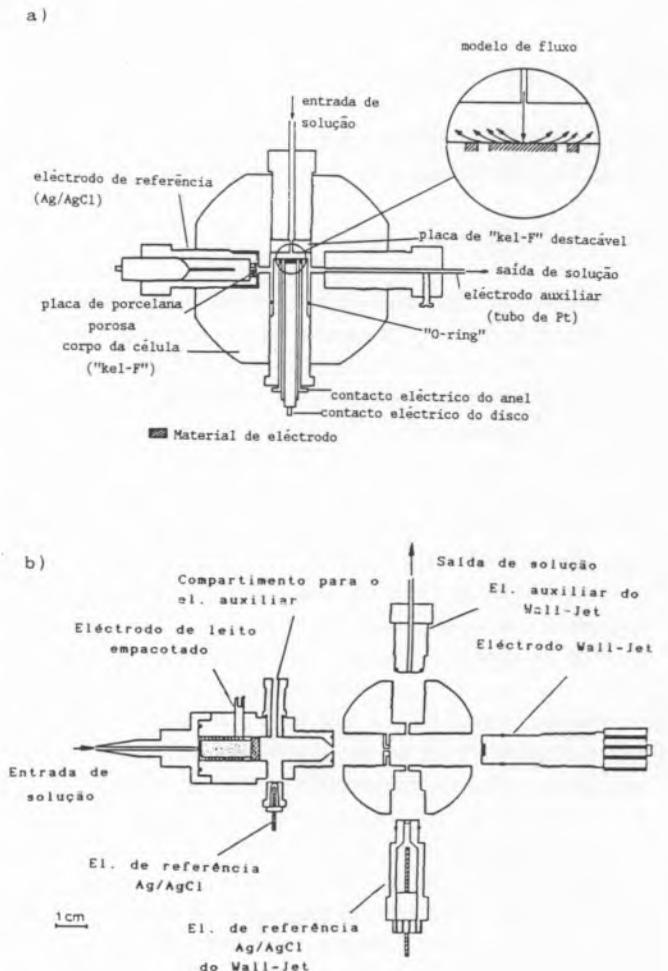


FIGURA 2

- a) Célula "wall-jet" esquema do modelo de fluxo
 b) Célula "wall-jet" com eléctrodo de leito empacotado (da ref. 18)

No wall-jet a solução é forçada, em jacto de cerca de 0,1 mm de diâmetro, a incidir perpendicularmente num pequeno disco (cerca de 3 mm de diâmetro), ou num eléctrodo duplo disco-anel, construídos no material de eléctrodo escolhido. A corrente limite, $i_{D,L}$, observada no eléctrodo está directa-

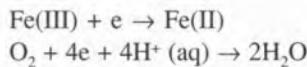
mente relacionada com a concentração, c_{∞} , e outros parâmetros da expressão [16]:

$$i_{D,L} = 1,38 \text{ nF } D^{2/3} v^{-5/12} V_f^{3/4} a^{-1/2} c_{\infty} r^{3/4}$$

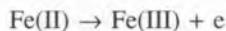
onde D é o coeficiente de difusão da espécie electroactiva, v a viscosidade cinemática da solução, V_f a velocidade de escoamento, a o diâmetro do jacto e r_1 o raio do eléctrodo de disco.

Quando a concentração da espécie a determinar é suficientemente elevada (até cerca de 10^{-4} mol. dm^{-3}) torna-se viável proceder ao seu doseamento por amperometria a potencial constante no eléctrodo de disco. Foi este o método adoptado no desenvolvimento de um sensor para o controlo do ferro total nas soluções nutritivas [11].

Num pre-electrolisador de leite empacotado em carbono vítreo reticulado, contendo um compartimento com fragmentos de platina platinizada, submetido ao valor conveniente de potencial, dão-se as reacções:



A concentração de ferro total é, então, determinada no wall-jet de disco de platina onde se dá a oxidação:



Por se tratar dum nutriente de extraordinária importância, foi proposto [17], para o ião nitrato, um sensor amperométrico em alternativa ao sensor potenciométrico. Uma vez que o material de eléctrodo indicado para a detecção de nitrato é o cobre, mas sendo este muito susceptível a fenómenos de envenenamento, optou-se pela inserção de um eléctrodo de leite empacotado em cobre de cuja redução electroquímica resulta ião cúprico, usado na electrodeposição dum camada fresca deste metal num eléctrodo wall-jet de disco de platina. A concentração de nitrato é, então, determinada amperometricamente neste eléctrodo, a potencial constante.

Quando as espécies ocorrem em concentrações vestigiais, como é o caso, por exemplo, do cobre, zinco, manganês, molibdénio, níquel, há que recorrer a métodos de preconcentração electroquímica no desenvolvimento de sensores que satisfaçam os limites de detecção pretendidos (Tabela 1) [1]. A voltametria de redissolução, quer anódica quer catódica, tem sido a técnica adoptada [12 - 15].

Fundamentalmente, resume-se a duas etapas - electrodeposição prévia no eléctrodo do material a quantificar, seguida da sua redissolução electroquímica a potencial controlado. O problema principal deste método consiste na forma como eliminar a componente não-faradaica de que vem afectada a corrente de redissolução medida.

A via que se tem seguido para resolver este problema do desenvolvimento de sensores para alguns micronutrientes consiste na aplicação da voltametria de redissolução com recolha a eléctrodos wall-jet de disco e anel [19]. Realiza-se a electrodeposição das espécies a analisar no disco, que é depois submetido a saltos de potencial para se dar a redissolução. Durante este passo o anel é mantido a um potencial tal que todas as espécies redissolvidas que o atingem, por

difusão convectiva, se depositam. Sabendo o valor da eficiência de recolha do eléctrodo, ou seja, a fracção da espécie gerada no disco que pode ser detectada no anel, e registando os integrais dos transientes de corrente de anel, é possível determinar a concentração das espécies.

Seguindo este procedimento, desenvolveram-se já os seguintes sensores, para o controlo de micronutrientes em hidroponia:

- eléctrodo de filme de mercúrio electrodepositado *in situ* sobre carbono vítreo para a determinação simultânea de cobre, zinco e manganês, por voltametria de redissolução anódica [12-14];

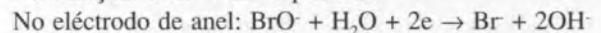
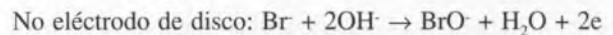
- eléctrodos em carbono vítreo e em platina, para determinação de manganês, por voltametria de redissolução catódica do dióxido de manganês [12 - 15];

- eléctrodo em platina para a determinação de níquel, por voltametria de redissolução anódica [13, 14].

Um sensor para molibdénio encontra-se já em fase adiantada de desenvolvimento, utilizando voltametria de redissolução anódica, com eléctrodo de disco de carbono vítreo com filme de mercúrio. O passo de redissolução é, neste caso, levado a efeito mediante a aplicação de onda quadrada ao eléctrodo, o que reduz também significativamente a componente não-faradaica da corrente.

Para a detecção de matéria orgânica no meio nutritivo foi proposto um autotitulado [13, 20], baseado na técnica de microtitulação na camada de difusão do eléctrodo wall-jet de disco e anel [21].

Geralmente os compostos orgânicos não são electroactivos, excepto a potenciais extraordinariamente elevados. Contudo, as suas moléculas apresentam centros electrofílicos muito reactivos que podem ser titulados, por exemplo, com hipobromito, a pH 9,2. Gerando no disco ião BrO^- que reaja com as espécies orgânicas, X , em solução, uma fracção do hipobromito remanescente é detectada no anel. O esquema do método é o seguinte:



Aplicando este método construiu-se um autotitulado que produz bons resultados na detecção do índice de matéria orgânica presente no meio.

A automatização dos sensores acima descritos tem sido objecto de estudo, nos últimos anos, de projectos que congregam o trabalho de investigadores das Universidades de Londres, Lisboa e Coimbra.

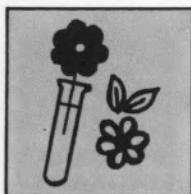
Dispõe-se já de uma interface com microprocessador programável, construída na Unidade de Microprocessadores do Departamento de Química do Imperial College of Science and Technology, Universidade de Londres. O referido equipamento, que actualmente se encontra a ser experimentado no CECUL, está em vias de instalação no Jardim-Museu Agrícola Tropical em Lisboa, onde existe uma estufa com cultura NFT de tomateiro e feijoeiro; o objectivo da sua utilização consiste no controlo automático dos nutrientes. O sistema analisador, que neste caso se aplica ao nível dum meio de cultura de plantas, tem, no entanto, potencialidades

para ser usado noutras matrizes aquosas, mediante a introdução de ajustamentos adequados.

Referências

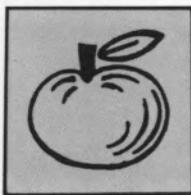
- [1] W.F. Gericke, *The Complete Guide to Soilless Gardening*, Putnam, London, 1940.
- [2] R.C.R. Santos Victor, *A Cor do Substrato e o Número de Regas na Cultura Hidropónica*, IICT, Lisboa, 1986.
- [3] A. Cooper, *The ABC of NFT*, Grower Books, London, 1979.
- [4] A. Cooper, *Commercial Applications of NFT*, Grower Books, London, 1982.
- [5] F.W. Sunderman, Jr., *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 527.
- [6] H. Braun e M. Metzger, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1984, 318, 321.
- [7] M.L. Daughtrey e P.A. Schippers, *Acta Horticulturae*, 1980, 98, 283.
- [8] R.O. Scott, R.L. Mitchell, D. Purves e R.C. Voss, *Spectrochemical Methods for the Analysis of Soils Plants and Other Agricultural Materials*, The Macaulay Institute for Soil Research, Bull. 2, 1971.
- [9] G.S. Weaving e A. Hunter, *An Assesment of Ion Selective Electrodes for Monitoring Nutrient Culture Systems*, National Institute of Agricultural Engineering Divisional Note 1143, 1982.
- [10] L.R. Svanberg, *Ph.D. Thesis*, Imperial College, London, 1984.
- [11] W.J. Albery e M.M.P.M. Neto, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 1985, 3, 67.
- [12] C.M.A. Brett e M.M.P.M. Neto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 1071.
- [13] M.M.P.M. Neto, *Tese de Doutoramento*, F.C.L., Lisboa, 1987.
- [14] C.M.A. Brett e M.M.P.M. Neto, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 1987, 5, 305.
- [15] C.M.A. Brett e M.M.P.M. Neto, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 258, 345.
- [16] W.J. Albery e C.M.A. Brett, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 148, 201.
- [17] W.J. Albery, B.G.D. Haggett, C.P. Jones, M.J. Pritchard e L.R. Svanberg, *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 188, 257.
- [18] W.J. Albery, P.N. Bartlett, A.E.G. Cass, D.H. Craston e B.G.D. Haggett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 1033.
- [19] W.J. Albery e C.M.A. Brett, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 148, 211.
- [20] W.J. Albery, L.R. Svanberg e P. Wood, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 162, 45.
- [21] S. Bruckenstein e D.C. Johnson, *Anal. Chem.*, 1964, 36, 2186.

Nos últimos dois anos este trabalho tem sido subsidiado pela junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica.



A Biotecnologia pode provocar alterações genéticas em plantas tornando-as mais resistentes à doença, o que reduzirá a necessidade de fertilizantes químicos.

G. Merritt, *Time*, Outubro 1989



Maças foram tratadas com "Alar", um regulador químico de crescimento. Em torno deste facto tem-se criado polémica, uma vez que um dos resíduos deste químico é um potencial cancerígeno.

E. Groth III, *Science*, 244, 755 (1989)



A moderna tecnologia protege e aumenta as colheitas, através do uso de insecticidas selectivos, sem prejudicar os pássaros, as abelhas e o ambiente.

M. Ward, *Time*, Outubro 1989



Entre os pesticidas que ingerimos, 99,99% são naturais. A maior parte dos produtos hortícolas produzem toxinas para se protegerem dos fungos, insectos e predadores como o homem.

B.A. Ames e L.S. Gold, *Science*, 244, 756 (1989)



A Protecção das Plantas

O Mundo ainda pode fornecer muito alimento, apesar da população estar sempre a aumentar e da terra arável sempre a diminuir. Mas isto só é possível porque os lavradores usam produtos químicos para defender as culturas dos insectos, fungos e plantas daninhas.

Sem a protecção química às plantas, a produção de cereais na Europa decairia 1/4 no primeiro ano e para quase metade no segundo. Os quentes e húmidos Inverno e Primavera da Europa, seguidos pelo Verão seco de 1989, poderiam ter originado um ano "de fome" se os agricultores não tivessem usado pesticidas.

M. Ward, Time, Outubro 1989

A Importância dos Sedimentos no Ciclo de Poluentes Metálicos no Meio Aquático

Carlos Vale ^a



Carlos Vale

Licenciatura em Engenharia Química (IST).

Investigador (Oceanografia Química).

Membro de grupos de trabalho internacionais no domínio da química marinha.

Trabalhos desenvolvidos nos seguintes temas: estuários, sedimentos, poluentes e nutrientes.

*O rio faz e desenha o seu leito;
a partir daí fica escravo dele.*

Poeta espanhol

A quantidade de sedimentos transportada anualmente pelos rios é estimada em cerca de 15 mil milhões de toneladas (Milliam & Meade, 1983). Contudo, grande parte dos sedimentos nunca atinge o oceano aberto, ficando retidos nas margens dos continentes e formando os depósitos de estuários e zonas costeiras. Para além dos materiais resultantes da erosão natural dos continentes, nas últimas décadas vêm sendo lançados no meio aquático desperdícios resultantes da actividade do Homem. Este acréscimo de materiais de proveniência antropogénica, tem provocado alterações mais acentuadas na composição das partículas em pequenos rios e estuários em cujas margens se encontram instaladas cidades e zonas industriais. Pelo contrário, a composição química dos

sedimentos transportados pelos grandes rios do mundo mantém-se comparável à da crosta terrestre (Martin & Meybeck, 1979).

No passado, o lançamento de desperdícios para os rios e estuários era baseado na hipótese de que estes materiais seriam transportados para o oceano e aí dispersos. Actualmente, pensa-se que a realidade é diferente. Grande parte dos poluentes fica retida nos estuários e zonas costeiras.

O transporte de metais pesados pelos rios é feito principalmente na forma particulada (Gibbs, 1973). Esta associação deve-se à baixa solubilidade dos metais e à sua fácil adsorção às fases particuladas, quer de origem litogénica quer biogénica. Nos estuários a remoção dos metais para a fase particulada é também muito intensa (Liss, 1976). O aumento de salinidade durante a mistura das águas nos estuários leva à floculação de óxidos de ferro, de algumas substâncias húmicas e de outras partículas coloidais, como sejam as argilas (Dyer, 1972). Muitos metais-traço ficam adsorvidos a estas argilas ou coprecitam com o ferro, sendo depositados em conjunto com as partículas formadas no interior dos estuários. A produção de partículas fecais pelos organismos filtradores e a incorporação de metais nos seus tecidos (Goldberg & Martin, 1983) pode também aumentar a sua remoção da fase dissolvida nestes locais.

A hipótese defendida por Turekian (1977), de que alguns estuários se comportam como eficientes ratoeiras retendo os metais no seu interior, começou a ser encarada como válida para diversos tipos de estuários. O destino dos metais nos sistemas fluvio-estuarinos foi, portanto, considerado como estando relacionado com o transporte e destino final dos sedimentos. Serão, no entanto, os elementos de origem antropogénica incorporados nos sedimentos de uma forma «permanente» ou apenas temporária? Serão os poluentes transferidos para a água após a sedimentação, à semelhança dos nutrientes como o azoto e o fósforo? Ou, pelo contrário, serão remobilizados no interior dos sedimentos, como ocorre com a redistribuição de alguns elementos que leva à formação de nódulos polimetálicos no fundo dos oceanos? Face a estas questões o estudo dos ciclos dos poluentes metálicos no meio aquático passou a englobar as trocas ocorridas através da interface sedimento-água (Berner, 1980).

^aInstituto Nacional de Investigação das Pescas, Av. Brasília, 1400 Lisboa.

Sistema sedimento-água

A descrição sumária dum sistema sedimento-água é apresentada na Figura 1. Podem distinguir-se quatro reservatórios abióticos para os micropoluentes: as partículas em suspensão, a água, os sedimentos e a água intersticial dos sedimentos (Salomons, 1985). Estes reservatórios não são independentes e interactuam entre si. Entre as partículas em suspensão e os poluentes em solução têm lugar processos designadamente de adsorção/desadsorção e de coprecipitação. As partículas em suspensão e os sedimentos depositados estão ligados através de processos de erosão e sedimentação. Entre os sedimentos e os metais na água intersticial ocorrem processos de adsorção/desadsorção e de precipitação/dissolução. A elevada concentração de metais na água intersticial dos sedimentos, pode influenciar os níveis destes elementos na água através de processos como a difusão molecular (Berner, 1980).

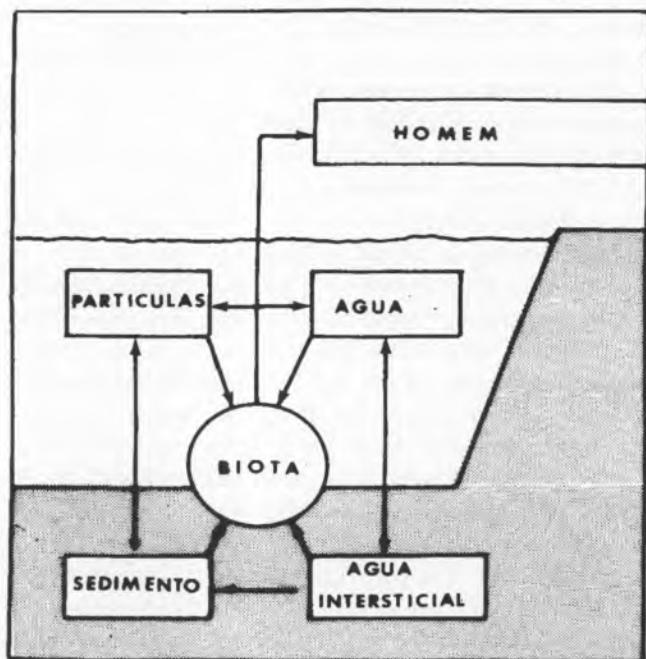


FIGURA 1

Representação esquemática das interações dos poluentes no meio aquático (Salomons, 1985)

Interação poluente-partículas em suspensão

A mobilidade e a toxicidade dos metais estão dependentes da forma em que estes se encontram no meio aquático (fase dissolvida versus fase particulada). A quantidade de partículas em suspensão ao longo dum estuário passa normalmente por um máximo (Postma, 1967) e, portanto, a remoção de metais para a fase particulada pode mudar entre o início e o fim do estuário. No entanto, a concentração de partículas pode flutuar em pequenas escalas de tempo, por exemplo horas (Vale & Sundby, 1987), pelo que a associação de metais às partículas está fortemente relacionada com as condições hidrodinâmicas. A presença, num estuário, de uma zona de turbidez máxima pode induzir uma crescente remoção de metais para a fase particulada. Contudo, o aumento de

clorinidade, levando à formação de cloro-complexos (por exemplo de Cd), reduz a associação destes elementos à fase sólida. O posicionamento da zona de maior turbidez relativamente ao local em que ocorre o aumento de clorinidade pode, de certa forma, determinar o resultado da acção conjunta destes dois factores. Balls (1989) mostrou que, em estuários de elevada turbidez, o coeficiente de distribuição (definido como a razão entre as concentrações de um determinado metal na fase dissolvida e na particulada) varia inversamente com a quantidade de partículas em suspensão. Isto significa que, apesar dos diversos factores que influenciam a interacção poluente-partículas, a quantidade de partículas num estuário desempenha um papel preponderante na remoção dos poluentes da fase dissolvida.

A matéria em suspensão é uma mistura complexa de várias partículas (minerais de argila, carbonatos, quartzo, feldspatos e matéria orgânica) com diferentes capacidades para a adsorção de metais. No entanto, a incorporação de poluentes é principalmente influenciada pelas propriedades da superfície das partículas, que em ambiente salino, tendem a ficar cobertas por um filme orgânico macromolecular (Balistreri et al, 1981). Não é, por isso, fácil distinguir, num estuário a diferente incorporação de metais pelos vários tipos de partículas em suspensão.

As características hidrodinâmicas estuarinas levam a uma deposição fraccionada de partículas. Enquanto que as partículas de maiores dimensões tendem a movimentar-se no interior do estuário de acordo com ciclos periódicos de erosão-sedimentação (Vale & Sundby, 1987), as de dimensões mais reduzidas (ou menos densas) podem atravessar o estuário permanentemente em suspensão (Duinker, 1983). A concentração de metais-traço nestes dois tipos de partículas é normalmente diferente. As que permanecem em suspensão de uma forma mais ou menos permanente, apresentam geralmente um maior conteúdo em metais do que as que são periodicamente ressuspendidas e depositadas (Vale, 1989). Apesar de não ser fácil registar alterações na composição elementar das partículas, devido à repetida erosão-sedimentação, devem ocorrer frequentes mudanças na decomposição da matéria orgânica no decorrer destes ciclos. Morris et al (1982) explicaram as alterações nos níveis de manganês dissolvido registados junto ao fundo, pela destruição dos óxidos de manganês no sedimento e pela difusão de manganês dissolvido.

Processos ocorridos nos sedimentos: diagénese primária

As condições existentes nos sedimentos são drasticamente diferentes das encontradas na água. Enquanto que na água o oxigénio dissolvido existe em quantidade suficiente, para ser consumido nas reacções de oxidação que aqui têm lugar (a quase totalidade dos estuários e zonas costeiras é bem oxigenada), nos sedimentos o oxigénio existe apenas nos primeiros milímetros (Revsbech et al, 1980). Outros oxidantes são portanto utilizados na degradação do material depositado. A oxidação da matéria orgânica nos sedimentos tem lugar segundo uma sequência redox bem conhecida esquematicamente apresentada na Figura 2 (Froelich et al, 1979). À superfície do sedimento o O_2 é utilizado como oxidante. À medida que a sua concentração diminui, com a profundidade,

são utilizados sequencialmente outros oxidantes, o NO_3^- , o MnO_2 , depois o FeOOH , etc. No entanto, nem sempre estas reacções ocorrem em camadas distintas do sedimento e esta sequência vertical é frequentemente mascarada. Contribuem para estas alterações a perturbação do fundo por processos físicos, como a ressuspensão da camada superficial do sedimento e a perfuração do sedimento pelos animais que vivem no seu interior (Aller, 1977).

Os metais-traço associados às partículas em suspensão na água podem ficar «permanentemente» retidos no fundo quando estas depositam. A sedimentação actua, neste caso, como um processo de remoção de poluentes da água. A incorporação no fundo pode resultar do facto de, no interior do sedimento, alguns metais adquirirem formas estáveis. Por exemplo alguns metais existentes na forma de óxidos nas partículas passam a sulfuretos nos sedimentos (Stumm & Morgan, 1981).

Outros elementos são libertados dos sedimentos para a água intersticial, no seguimento da destruição das estruturas que os arrastaram da coluna de água e difundidos de novo para a água. Em consequência destas alterações, desenvolvem-se geralmente fortes gradientes nas concentrações de metais junto à interface sedimento-água (Berner, 1980). O transporte das espécies sensíveis aos gradientes redox faz-se com maior intensidade junto da interface óxica/anóxica (normalmente próxima da superfície do sedimento). Os exemplos clássicos são o manganês e o ferro (Sundby & Silverberg, 1985; Davison & Woof, 1984). A concentração destes elementos na água intersticial dos sedimentos é controlada por reacções de precipitação-dissolução. Isto é, a concentração na água intersticial é independente da existente nos sedimentos. Para outros elementos-traço os mecanismos são menos conhecidos, admitindo-se que a concentração na água intersticial seja determinada por processos de adsorção/desadsorção. Ou seja, as concentrações nos sedimentos e na água intersticial não são independentes. Este relacionamento tem repercussões importantes do ponto de vista ambiental, porque significa que a retenção destes poluentes nos sedimentos tende a ser limitada. Contudo, tem-se verificado que os óxidos de ferro e manganês recentemente formados, adsorvem facilmente muitos metais-traço (Johnson, 1986). O transporte dos metais da água intersticial dos sedimentos para a água de superfície pode, portanto, ser reduzido pela adsorção aos óxidos de ferro e manganês recentemente precipitados na camada superficial do sedimento. Esta retenção no interior do sedimento tende a diminuir o refluxo dos metais para a água. Ao diminuir as trocas entre o sedimento e a coluna de água esta fixação apresenta, por isso, uma acção benéfica para os organismos que aí vivem.

Estes poluentes podem, no entanto permanecer disponíveis para os organismos que habitam o sedimento. A concentração de metais de origem antropogénica em bivalves e plantas do sedimento está correlacionada com a quantidade de metais ligada aos óxidos de ferro e manganês nos sedimentos (Campbell & Tessier, 1989). Isto parece sugerir que apenas os metais que se encontram nesta fracção ficam disponíveis para a biota.

Os organismos podem ter um papel mais activo e serem um factor geoquímico importante. A perfuração e mistura dos sedimentos pelos animais que aí habitam aumenta a penetra-

ção do oxigénio e, portanto, a superfície oxidada do sedimento. Isto origina um incremento das trocas através da interface sedimento-água (Aller, 1977). As plantas dos sapais transportam oxigénio da atmosfera para as raízes e o excesso é expelido para as zonas anóxicas do sedimento. Este processo cria micro-ambientes oxidantes em zonas redutoras do sedimento onde precipitam hidróxidos de ferro e de manganês (Vale et al, 1989). Exemplos do papel desenvolvido pelas bactérias são, a metilação do mercúrio e do estanho, e a redução do sulfato que pode levar à conversão de alguns metais em sulfuretos insolúveis. Os produtos excretados pelas células de algumas microalgas podem aumentar a capacidade de complexação da água intersticial. Os sedimentos podem, pois, desempenhar um papel importante no ciclo dos poluentes e ter uma influência determinante na qualidade da água dos sistemas aquáticos.

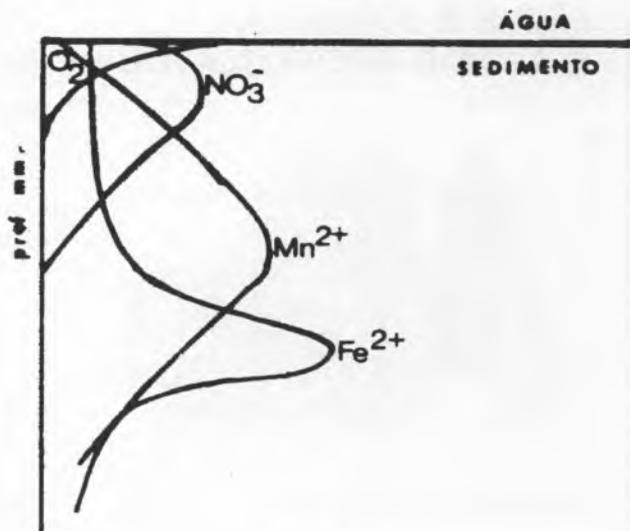
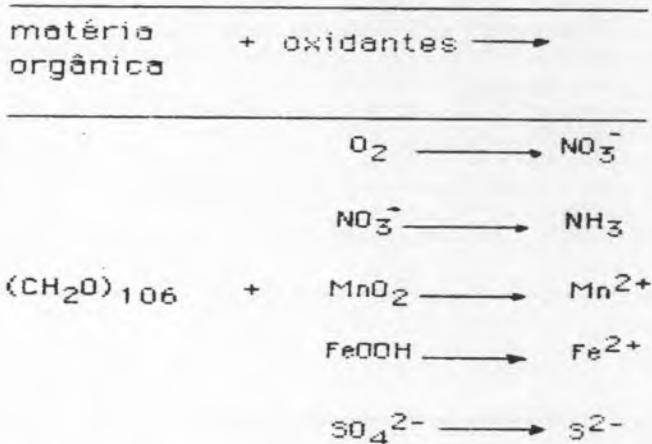


FIGURA 2

Sequência das reacções redox num sedimento não perturbado. $(\text{CH}_2\text{O})_{106}$ é a abreviatura da composição da matéria orgânica marinha $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$ (Froelich et al, 1979)

Referências

- Aller, R. C., 1977. The influence of macrobenthos on chemical diagenesis of marine sediments. Ph. D. dissertation, Yale University, New Haven, Connecticut.
- Balistrieri, L., P. G. Brewer & J. W. Murray, 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. Deep Sea Research, 28A: 101-121.

- Balls, P.W., 1989. The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netherl. J. Sea Research*, 23, 1: 7-14.
- Berner, R. A., 1980. Early diagenese: a theoretical approach. Princeton Univ. Press. Princeton, 241 pp.
- Campbell, P. G. C. & A. Tessier, 1989. Biological availability of metals in sediments: analytical approaches. In: *Heavy metals in the Environment*. Ed. J-P Vernet, 1: 516-525.
- Davison, W. & C. Woof, 1984. A study of the cycling of manganese and other elements in a seasonally anoxic lake, Rostherne Mere, UK. *Wat. Res.* 18, 6: 727-734.
- Duinker, J. C., 1983. Effects of particle size and density on the transport of metals to the Ocean. In: *Trace metals in sea water*. Eds. C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton & E. D. Goldberg, 209-226.
- Dyer, K. R., 1972. Sedimentation in estuaries. In: *The estuarine environment*. Eds. R. S. K. Barnes & J. Green, 10-32.
- Froelich, P.N., G. P. Klinkhammer, M. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman & V. Maynard, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1075-1090.
- Johnson, C. A., 1986. The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 2433-2438.
- Gibbs, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Sci.* 180: 71-73.
- Goldberg, E. D. & J. H. Martin, 1983. Metals in seawater as recorded by mussels. In: *Trace metals in the sea water*, Nato Conf. Serv., Ser IV: Marine Sciences, 9: 811-825.
- Liss, P. S., 1976. Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In: *Estuarine Chemistry*. Eds. J. D. Burton & P. S. Liss. 93-130.
- Martin, J.-M. & M. Meybeck, 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers, *Mar. Chem.* 1: 173-206.
- Milliam, J. D. & R. M. Meade, 1983. World-wide delivery of river sediment to the oceans, *J. Geol.* 91, 1: 1-21.
- Morris, A. W., A. J. Bale & R. J. M. Howland, 1982. The dynamics of estuarine manganese cycling. *Est. Coast. Shelf.* 14: 175-192.
- Postma, H., 1967. Sediment transport and sedimentation in estuarine environment. In: *Estuaries*. Ed. G. Lauff, Am. Assoc. Advanc. Sci., Publ. 83: 158-179.
- Revsbech, N. P., J. Sorensen, T. H. Blackburn 6 J. P. Lomholt, 1980. Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes. *Limnol. Oceanogr.* 25: 403-411.
- Salomons, W. 1985. Sediments and wate quality. *Envir. Tech. Let.*, 6: 315-326.
- Stumm, W. & J. J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry*. J. Wiley & Sons. 780 pp.
- Sundby, B. & N. Silverberg, 1985. Manganese fluxes in the benthic boundary layer. *Limnol. Oceanogr.* 30, 2: 372-381.
- Turekian, K. K. 1977. The fate of metals in estuaries. In: *Estuaries, geophysics and the environment*. Ed. Nat. Acad. Sci. Washington, DC, 121-127.
- Vale, C. & B. Sundby, 1987. Suspended sediment fluctuations in the Tagus estuary on semi-diurnal and fortnightly time scales. *Est. Coast. Shelf Sci.* 25: 495-508.
- Vale, C., 1989. Temporal variations of particulate metals in the Tagus river estuary. *Sci. Tot. Envir.* (in press).
- Vale, C., F. M. Catarino, C. Cortesão & M. I. Caçador, 1989. Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina Maritima* from the salt-marshes of the Tagus estuary (Portugal). *Sci. Tot. Envir.* (in press).

FECHE A TORNEIRA E ABRA O RECIRCULADOR DE ÁGUA FRIA «NESLAB»



NESLAB INSTRUMENTS

FABRICA TAMBÉM:

REFRIGERADORES DE IMERSÃO ATÉ	- 100° C
BANHOS MARIA DE	- 35° C a 120° C
BANHOS CRIOSCÓPICOS	- 80° C a 80° C
E DE ALTA TEMPERATURA	0° C a 250° C

Poupe água e dinheiro com os recirculadores de água refrigerada. Terá uma constante provisão de água refrigerante limpa, e à desejada temperatura e pressão.



**ELIMINE OS PROBLEMAS
DE ÁGUA CORRENTE.**

Representante exclusivo:



Geoequipamentos-importação,lda.

EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO

AV. JOÃO XXI, 20, 1.º ESQ. - 1000 LISBOA - TEL. 88 68 76 - TLX. 60 377 GEO

PARA:

DIFRATÓMETROS
ESPECTROFOTOMETROS
MICRO-SONDAS
LASERS
CROMATÓGRAFOS
ULTRA CENTRÍFUCAS
N₂ LÍQUIDO
CO₂ SÓLIDO
TESTES DE PETRÓLEO
REFRATÓMETROS
CURVAS DE FUSÃO
CRISTALIZAÇÕES
MICROCÓPIO ELECTRÓNICO
ETC...

Convite à Reflexão

A Tecnologia e o Ambiente

O choque do futuro – a doença da mundaça – pode ser evitado, mas para isso será precisa uma drástica acção social e, até, política. Seja como for que os indivíduos tentem regular o ritmo das suas vidas, sejam quais forem as muletas psíquicas que lhes ofereçamos, sejam quais forem as modificações que introduzamos no ensino, a sociedade como um todo não deixará de andar à deriva num turbilhão, até conseguirmos dominar o próprio impulso acelerativo.

A grande velocidade da mudança pode ser atribuída a muitos factores. Explosão demográfica, urbanização, desencontro das proporções de velhos e novos – tudo isto contribui. No entanto, o progresso tecnológico é indubitavelmente um ponto crítico do conjunto de causas. Pode até ser o centro vital que activa todos os outros factores. Portanto, uma táctica importante da luta para evitar o choque do futuro maciço implica a regularização consciente do progresso tecnológico.

Não podemos nem devemos deter esse progresso. Só os idiotas românticos dizem tolices acerca de regressar a um «estado de natureza». Um estado de natureza é aquele em que as crianças definham e morrem à míngua de cuidados médicos elementares, em que a malnutrição entrava o desenvolvimento do cérebro, em que, como Hobbes nos recordou, a vida predominante é «pobre, rude, embrutecedora e breve». Virar as costas à tecnologia seria, além de estúpido, imoral.

Se é verdade que um grande número de homens ainda vive, metaforicamente, no século XII, quem somos nós para encarar, sequer, a ideia de atirmos fora a chave do desenvolvimento económico? Àqueles que lançam pela boca fora idiotices antitecnológicas em nome de vagos «valores humanos», deve-se perguntar: De que humanos? Atrasar deliberadamente o relógio seria condenar milhares de milhões de pessoas a uma miséria permanente e forçada, no momento preciso em que a sua

libertação se está a tornar possível. É evidente que não precisamos de menos tecnologia: precisamos de mais.

Ao mesmo tempo, não deixa de ser verdade que, muitas vezes, aplicamos a nova tecnologia estúpida e egoisticamente. Na nossa pressa de tirar vantagens económicas imediatas da tecnologia, transformámos o nosso ambiente num barril de pólvora físico e social.

A aceleração da difusão; o carácter auto-reforçante do progresso técnico graças ao qual cada passo em frente facilita não um, mas muitos outros passos em frente; a relação íntima entre tecnologia e ordem social – tudo isto cria uma forma de poluição psicológica, uma aceleração aparentemente impossível de deter do ritmo de vida.

À poluição psíquica junta-se o vómito industrial que conspurca os nossos mares e o nosso céu. Pesticidas e herbicidas infiltram-se nos nossos alimentos; carcaças amachucadas de automóveis, latas de alumínio, garrafas, embalagens perdidas e plásticos sintéticos formam uma montureira imensa, à medida que um número cada vez maior dos nossos detritos resiste à decomposição. Ainda não imaginamos, sequer, o que devemos fazer as desperdícios radioactivos: injectá-los no solo, dispará-los para o espaço exterior ou lançá-los nos oceanos?

O nosso poder tecnológico aumenta, mas os seus efeitos secundários e os seus riscos potenciais também aumentam. Arriscamo-nos a provocar a termopoluição dos próprios oceanos, a sobreaquecê-los, a destruir quantidades incomensuráveis de vida marinha e até a fundir, talvez, as calotas polares. Em terra, concentramos massas tão grandes de gente em ilhas urbano-tecnológicas tão pequenas, que corremos o risco de consumirmos o oxigénio do ar mais depressa do que ele possa ser substituído, do que resultaria a possibilidade de surgirem novos Saras onde agora existem cidades. Com tais perturbações da ecologia natural, é possível que, segundo as palavras do biólogo Barry Commoner, estejamos literalmente «a destruir este planeta como lugar adequado para a habitação humana».

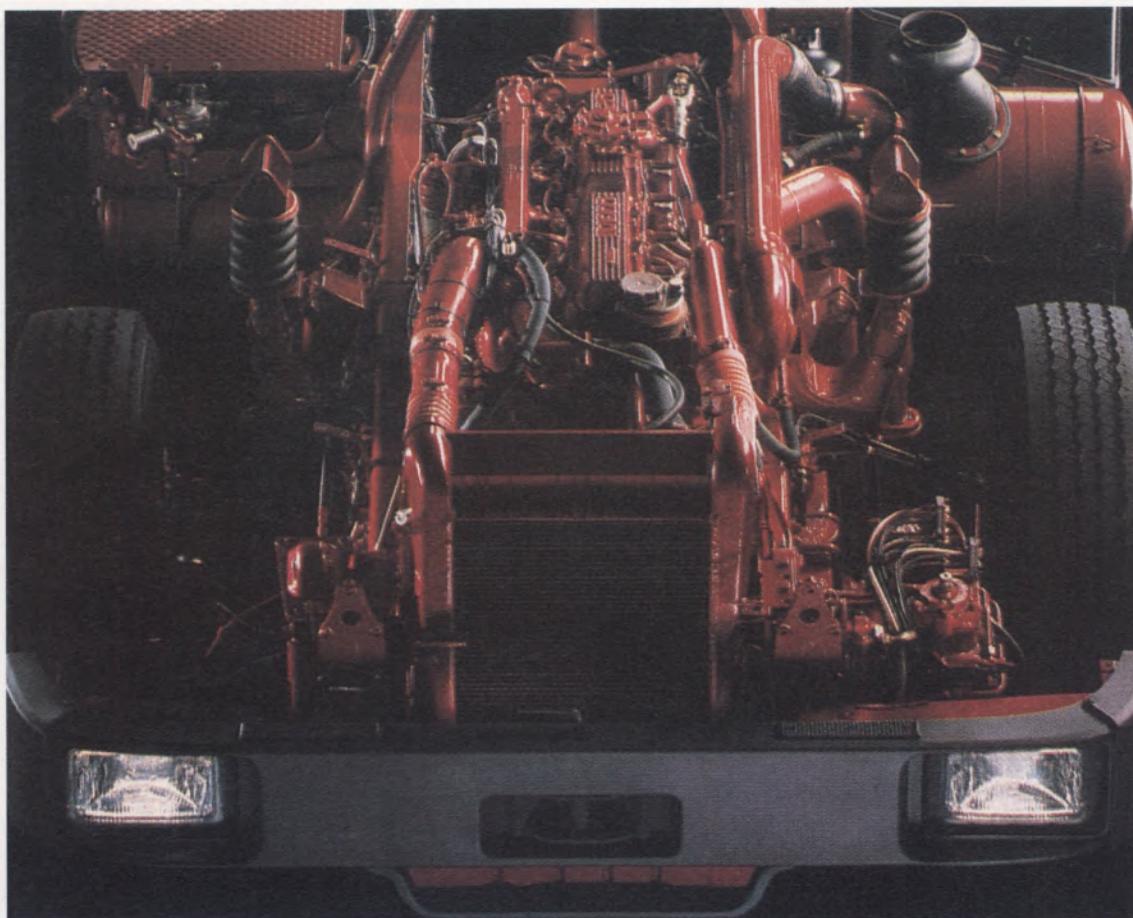
Alvin Toffler, «Choque do Futuro»

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	2500\$00
Estudante	900\$00

BOLETIM

Assinatura (4 números)	1500\$00 (no país) US\$35 (no estrangeiro)
Número avulso	330\$00 (+150\$00 de porte de correio)

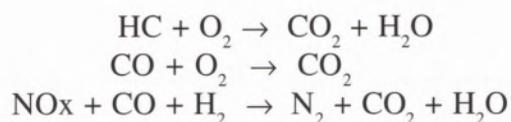


C3V

Entre as reacções catalíticas que se desenvolveram recentemente, a catálise de pós-combustão automóvel ocupa um lugar muito particular. Geralmente, um novo processo resulta de uma pressão económica; pela primeira vez implanta-se um processo à escala mundial por razões puramente ecológicas.

A composição média do gás de escape de um motor de explosão é, em percentagem volumétrica, $\text{CO}_2 - 12,8$; $\text{H}_2\text{O} - 10,5$; $\text{O}_2 - 1,0$; $\text{NO}_x - 0,5$; $\text{CO} - 2,3$; $\text{N}_2 - 76,0$; $\text{H}_2 - 0,4$ e $\text{HC} - 0,1$.

A produção dos gases tóxicos, CO , NO_x e HC , depende da razão ar/carburante. A função do C3V, catalisador três vias, é diminuir as percentagens destes poluentes, através das reacções de oxi-redução



para as recomendadas por normas legais (CEE: $\text{CO} - 1,25$; $\text{NO}_x - 0,05$; $\text{HC} - 0,03$)

A. Cruq, "Nouvelles de la Science et des Technologies", 6, 101 (1988)

Substâncias Químicas, Riscos Industriais e Ambiente

Rui Figueiredo Simões ^a



Rui F. Simões

Engenheiro pelo IST / UTL.

Técnico superior da Direcção Geral da Qualidade do Ambiente.

Ex-docente convidado do IST.

Ex-estagiário da Direcção Geral do Ambiente da Comissão da Comunidade Europeia (Bruxelas), nas áreas de integração europeia, riscos químicos e segurança ambiental.

Actividade profissional na Administração Central no âmbito do controlo técnico-administrativo da actividade industrial e da legislação e regulamentação sobre segurança industrial e controlo da poluição, nas áreas da qualidade industrial, saúde e segurança do trabalho, segurança industrial e qualidade do ambiente.

Trabalhos publicados sobre controlo da poluição atmosférica, gestão de resíduos e riscos tecnológicos graves.

Actividade técnica actual centrada na implementação da política de prevenção de riscos de acidentes ambientais tecnológicos graves / prevenção e controlo de acidentes industriais graves.

Membro da Autoridade Técnica de Riscos Industriais Graves, em representação da Direcção Geral da Qualidade do Ambiente.

Delegado, por Portugal, ao Comité Europeu das Autoridades Nacionais Competentes para a Aplicação da Directiva Comunitária 82/501/CEE (Bruxelas, Direcção Geral XI Ambiente/Substâncias Químicas e Riscos Industriais) e ao Grupo de Peritos sobre Acidentes Envolvendo Substâncias Perigosas (OCDE, Paris).

Introdução

Encontram-se comercializadas mais de 100 000 substâncias químicas.

De entre estas, cerca de 10 000 revestem grande importância do ponto de vista da produção ou utilização a nível industrial. Estes números traduzem a dimensão dos problemas postos pela produção, emprego, transporte, utilização e eliminação das substâncias químicas perigosas.

Até muito recentemente o uso indiscriminado de substâncias químicas era aceite passivamente, muitas vezes sem o conhecimento das suas propriedades e sem a identificação e avaliação, aos diferentes níveis, dos perigos e riscos associados.

Tal tem suscitado situações tão diversas quanto antagónicas: se por um lado se enfatizaram os benefícios decorrentes da sua utilização sem ter em conta as suas consequências, por outro lado, a insuficiência das medidas de prevenção previstas permitiu a ocorrência de acidentes químicos, alguns de consequências extremamente gravosas (Seveso, Bhopal, Basileia).

A tomada de consciência da natureza e da amplitude dos problemas tem levado os governos e as próprias instâncias comunitárias a uma acção mais adequada à especificidade dos perigos e riscos em presença.

Vamos nestas notas explicitar a acção comunitária no domínio do ambiente no âmbito das substâncias químicas perigosas e dos riscos industriais graves e referir o correspondente quadro legislativo nacional.

Comunidade Europeia: acção no domínio das substâncias perigosas

A Comissão da Comunidade Europeia desenvolve, através da sua Direcção Geral do Ambiente, acções no domínio do controlo das substâncias químicas e dos riscos industriais, de entre as quais salientamos:

EINECS: um inventário europeu de substâncias perigosas, elaborado a nível comunitário (já publicada a versão em inglês: «European Inventory of Existing Chemical Substances»);

^a Direcção Geral da Qualidade do Ambiente (DGQA). Autoridade Técnica de Riscos Industriais Graves – ATRIG.

Programa relativo às substâncias químicas existentes: recolha de informações sobre as substâncias comercializadas no mercado europeu e avaliação dos riscos que elas podem apresentar para o homem e o ambiente;

Rotulagem de substâncias perigosas: normalização dos símbolos indicadores de perigos apresentados por cada substância, explicitando todo um conjunto de informação relativa a riscos específicos e a conselhos de prudência (cerca de 1200 substâncias foram já classificadas e etiquetadas a nível comunitário, das quais 80 cancerígenas);

Ensaio e controlo de novas substâncias químicas: um sistema de notificação obriga os produtores a fornecerem às respectivas autoridades nacionais competentes um dossier contendo informações sobre ensaios físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos normalizados, bem como uma adequada avaliação de riscos para o homem e o ambiente de todas as novas substâncias químicas;

Protecção da camada de ozono: a legislação comunitária impõe o controlo da produção e utilização dos CFC's e halons responsáveis pela depleção da camada de ozono;

Cádmio: a Comissão desenvolveu um programa de acção comunitário para combater a poluição ambiental provocada pelo cádmio;

Directiva sobre acidentes industriais graves (aig's): estabelecendo objectivos e metodologias comuns respeitantes à prevenção, controlo e limitação das consequências dos riscos externos graves associados a certas actividades industriais, impondo obrigações tanto para os industriais como para os Estados membros.

Para além da obrigatoriedade de identificação de perigos e avaliação dos riscos de acidentes industriais graves e da adopção das adequadas medidas de prevenção e de mitigação, a Directiva estipula a obrigatoriedade da informação das populações do comportamento a adoptar em caso de ocorrência de um aig.

A estas acções e iniciativas da Comissão corresponde um conjunto de actos de direito comunitário derivados aprovados em Conselho Comunitário de Ministros do Ambiente, dos quais, a título ilustrativo, se apresenta uma selecção no Quadro I.

Portugal: prevenção de riscos químicos ambientais

A Lei de Bases do Ambiente define os princípios da política de ambiente em Portugal. Várias são já as disposições regulamentares particulares publicadas nas várias áreas de preocupação específicas no âmbito do ambiente.

Apresentamos no Quadro II uma listagem das disposições legislativas nacionais mais relevantes, nesta área da prevenção dos riscos químicos versus ambiente.

Referir-nos-emos, em particular, a duas delas:

Decreto-Lei 280-A/87

Este diploma institui um sistema obrigatório de notificação aplicável sempre que uma nova substância vier a ser comercializada, por um produtor nacional ou por um importador. Pretende-se, assim, o conhecimento antecipado das caracte-

rísticas de perigosidade das novas substâncias, de modo a permitir uma adequada avaliação dos riscos.

Neste sistema comunitário, a entidade nacional de notificação é a Direcção Geral da Qualidade do Ambiente, a quem terão de ser submetidos os dossiers de notificação, instruídos com as necessárias informações sobre as propriedades das novas substâncias e propostas de classificação, rotulagem e medidas de segurança.

Por outro lado, o Decreto-Lei 280-A/87, estipula regras comuns para a classificação e rotulagem das substâncias perigosas com vista à protecção dos trabalhadores, consumidores em geral e do ambiente, com indicação da adequada informação sobre os perigos associados.

O diploma estabelece o conteúdo dos rótulos, suas dimensões e outros requisitos.

Em anexo consta uma lista com mais de 1000 substâncias perigosas classificadas, sendo para cada uma delas indicado a respectiva categoria e símbolo gráfico de perigo, as frases relativas aos riscos e as frases respeitantes a conselhos de prudência que devem constar dos rótulos.

Este diploma encontra-se adaptado ao progresso técnico pelo Decreto-Lei nº 124/88, de 1988.04.20.

Decreto-Lei 224/87

O Decreto-Lei 224/87 aplica-se a certas actividades industriais, que requerem que seja dedicada particular atenção aos aspectos de protecção das populações e do ambiente, no que respeita à prevenção e minimização dos potenciais acidentes de consequências graves para o exterior.

O diploma estabelece que os industriais identifiquem os perigos e avaliem os riscos de acidentes industriais graves, prevejam as medidas adequadas ao nível do projecto e da laboração e adoptem as medidas necessárias para minimizar as consequências dos eventuais acidentes associados aos riscos residuais.

Nos casos dos estabelecimentos industriais – laboração ou armazenagem separada – de mais alto risco o industrial é obrigado a evidenciar de forma objectiva, através da submissão à autoridade competente de uma Notificação, que alcançou os desideratos pretendidos.

Esta Notificação da Segurança deve ser constituída por um Estudo de Segurança Aprofundado (contendo a cenarização dos possíveis acidentes graves) e pelo respectivo plano de emergência interno.

Do Estudo de Segurança Aprofundado deve constar a descrição do estabelecimento, a identificação dos perigos internos e externos e caracterização dos riscos e o estudo dos cenários de acidentes industriais graves.

A autoridade nacional criada para o efeito é a Autoridade Técnica de Riscos Industriais Graves (ATRIG), funcionando na dependência do membro do Governo responsável pelo ambiente.

Cabe à ATRIG apreciar as Notificações da Segurança, apreciar tecnicamente os acidentes graves obrigatoriamente comunicados pelos industriais e assegurar que a informação às populações e o respectivo planeamento de emergência é efectuada pelas autoridades competentes de protecção civil.

QUADRO I

Directivas Comunitárias no âmbito das substâncias químicas perigosas e ambiente (listagem indicativa)

67/548/CEE	relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas, e respectivas modificações e adaptações aos progressos técnicos;
73/173/CEE	relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-membros respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem de preparações perigosas (solventes) e respectivas modificações;
75/439/CEE	relativa à eliminação dos óleos usados e respectivas modificações;
76/464/CEE	relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas no meio aquático da Comunidade;
77/228/CEE	relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-membros respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem de tintas, vernizes, tintas de imprensa, colas e produtos conexos e respectivas modificações;
78/319/CEE	relativa aos resíduos tóxicos e perigosos;
78/631/CEE	relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-membros respeitantes à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias perigosas (pesticidas) e respectivas modificações;
80/779/CEE	relativa aos valores-limite e aos valores padrão da qualidade do ar para o dióxido de enxofre e partículas em suspensão e respectivas modificações;
82/176/CEE	relativa aos valores-limite e aos objectivos de qualidade para as descargas de mercúrio do sector da electrólise dos cloretos alcalinos;
82/501/CEE	relativa aos riscos de acidentes graves de certas actividades industriais e respectivas modificações;
83/513/CEE	relativa aos valores-limite e aos objectivos de qualidade para as descargas de cádmio;
84/156/CEE	relativa aos valores-limite e aos objectivos de qualidade para as descargas de mercúrio de sectores que não o da electrólise dos cloretos alcalinos;
84/360/CEE	relativa à luta contra a poluição atmosférica provocada por instalações industriais;
84/419/CEE	relativa aos limites e aos objectivos de qualidade para as descargas de hexaclorociclohexano;
84/613/CEE	relativa à vigilância e ao controlo na Comunidade das transferências transfronteiras de resíduos perigosos e suas modificações;
85/203/CEE	relativa às normas de qualidade do ar para o dióxido de azoto;
86/280/CEE	relativa aos valores-limite e aos objectivos de qualidade para as descargas de certas substâncias perigosas incluídas na Lista I do anexo da Directiva 76/464/CEE;
87/017/CEE	relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à aplicação de princípios de boas práticas de laboratório e ao controlo da sua aplicação para o ensaio sobre substâncias químicas;
88/379/CEE	relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-membros respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das preparações perigosas.

QUADRO II

Principais disposições legislativas e regulamentares no domínio das substâncias químicas perigosas e do ambiente

SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS

- Decreto-Lei nº 280-A/87, de 1987.07.17, que estabelece medidas relativas à notificação de substâncias químicas e à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas.
- Decreto-Lei nº 124/88, de 1988.04.20, que altera e actualiza o Decreto 280-A/87.
- Decreto-Lei nº 46-A/89, de 1989.02.20, que actualiza os anexos do Decreto-Lei 280-A/87.
- Decreto-Lei nº 28/87, de 1987.01.04, que limita a comercialização e utilização do amianto e dos produtos que o contêm.
- Decreto-Lei nº 138/88, de 1988.04.22, que estabelece a proibição da comercialização e da utilização de produtos contendo fibras de amianto.
- Decreto-Lei nº 221/88, de 1988.06.28, que limita a comercialização e utilização de algumas substâncias perigosas (PCBs, PCTs e preparações).
- Decreto-Lei nº 293/88, de 1988.06.28, que proíbe a utilização de determinados produtos fitofarmacêuticos.
- Decreto-Lei nº 294/88, de 1988.08.24, que estabelece normas relativas à classificação, rotulagem e embalagem de pesticidas e adjuvantes.

RISCOS AMBIENTAIS GRAVES (TECNOLÓGICOS)

- Decreto-Lei nº 224/87, de 1987.06.03, que estabelece normas relativas à prevenção dos riscos de acidentes graves que possam ser causados por certas actividades industriais, bem como a limitação das suas consequências para o homem e o ambiente.

RESÍDUOS

- Decreto-Lei nº 216/85, de 1985.06.28, que estabelece normas sobre o enquadramento das actividades de armazenagem, recolha e queima de óleos usados.
- Decreto-Lei nº 488/85, de 1985.11.25, que estabelece normas sobre resíduos.
- Portaria nº 374/87, de 1987.05.04, que aprova o Regulamento sobre Resíduos Originados na Indústria Transformadora.

QUALIDADE DO AR

- Despacho Normativo nº 29/87, de 1987.03.20, que estabelece os limites de concentração de poluentes na atmosfera, adequados à protecção da saúde e do ambiente.

Referências

- ATRIG – Notificação da Segurança – Conteúdo Esquemático de Orientação para a sua Apreciação. Autoridade Técnica de Riscos Industriais Graves. Lisboa, 1989.
- ATRIG – Senhor Industrial: Se a sua empresa está abrangida pelo Decreto-Lei 224/87, de 3 de Junho, Sabe o que fazer em caso de ocorrência de um acidente industrial grave?. ATRIG. Lisboa. 1989.
- COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS – Chemical Risk Control in the European Community. Bruxelas. 1987.
- COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS – La Communauté Européenne Face aux Risques d'Accidents Majeurs. Bruxelas. 1988.
- DIRECÇÃO GERAL DA QUALIDADE DO AMBIENTE – Guia para Industriais, Produtores e Importadores de Produtos Químicos. DGQA. Lisboa, 1988.
- JONHSON, S.; CORCELLE, G. – L'Autre Europe «Verte»: La Politique Communautaire de l'Environnement. Labor. Bruxelas. 1987.
- SIMÕES, R. F. – A Directiva Comunitária Pós Seveso. «Segurança», (88), ano XXII, 3º trimestre, 1987.
- SIMÕES, R. F. – A Directiva Comunitária Pós Seveso: Sua Aplicação em Portugal. In: Livro doas VI Jornadas do Ambiente. 1988.



Exxon teve de dispendir \$1,28 biliões, dez vezes mais do que o previsto, para limpar os 50 milhões de litros de crude que o super-petroleiro "Exxon Valdez" derramou em Prince William Sound, no Alasca, no passado mês de Março.

Time, Agosto 1989



Até às primeiras horas da madrugada do dia 26 de Abril de 1986, Chernobyl foi uma cidade soviética como outra qualquer. Hoje, este nome entrou em todas as línguas: Chernobyl significa catástrofe nuclear.

Seleccões do Reader's Digest, Março 1987



Na noite do incêndio da fábrica de Sandoz, em 31 de Outubro de 1986, toneladas de produtos químicos tóxicos foram derramados no Reno, provocando o maior desastre ecológico da história da Suíça.

Seleccões do Reader's Digest, Outubro 1987



As centrais nucleares podem contribuir para o aumento de incidência de cancro no pulmão; contudo, a geração de energia através dos combustíveis fósseis é muito mais perigosa, podendo conduzir à morte prematura por doença nos brônquios. Mas qual é o político que se atreve a multar mais pesadamente a segunda do que a primeira?

Nature, 340, 579 (1989)



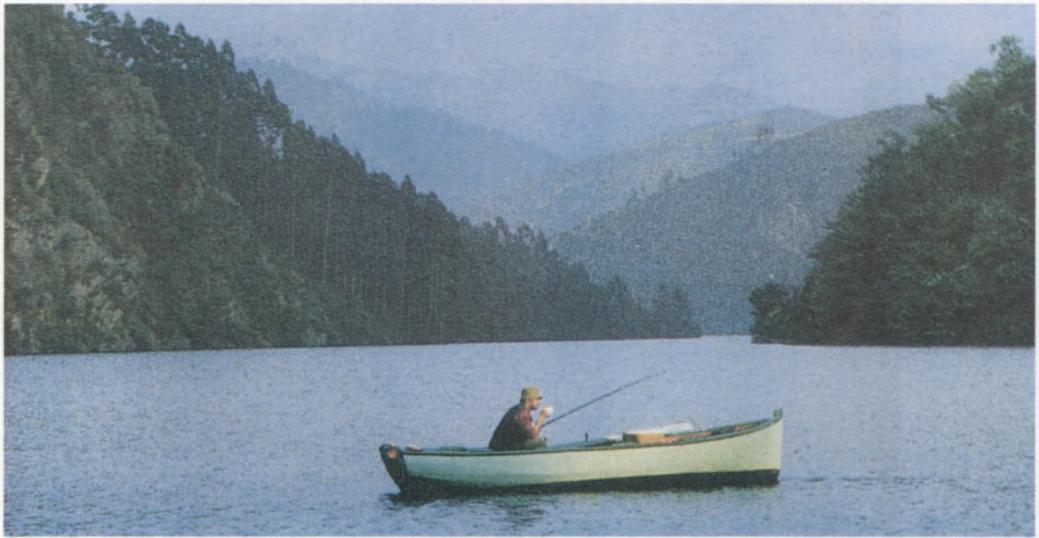
Pequenas bolas de crude, que se presume terem origem num petroleiro que procedia à lavagem dos seus depósitos ao largo da costa algarvia, espalharam-se pela praia de Faro.

Diário de Notícias, 30 Novembro 1989



Acidentes e Legislação

Em termos de população activa, a Indústria Química em Portugal representa 3,5% e em termos de acidentes ronda os 20%. Face a esta situação, a Federação dos Sindicatos da Química e Farmacêutica defende a actualização da legislação existente sobre higiene, segurança e reparação de acidentes no trabalho. A Federação classifica de positiva a legislação em vigor nos restantes países da CEE e considera urgente a sua aplicação em Portugal, através de regulamentação eficaz; considera, ainda, que há falta de informação no sector, designadamente no que respeita à perigosidade na utilização de substâncias químicas.



Tecnologia: o Bem e o Mal

A poluição e a destruição do meio ambiente não são, como poderíamos julgar, fenómenos apenas do século XX. (...) A tecnologia avançada não esteve na origem dos estragos causados ao meio ambiente em anos passados. A tecnologia de hoje, pelo contrário, tem sido utilizada para remediar várias formas de poluição natural e para limpar alguns dos problemas do passado – por exemplo, invertendo a situação em locais como lagos que foram declarados "mortos". Contudo, estes factos não servem para negar a gravidade dos problemas associados à indústria moderna. Segundo a revista "New Scientist", entre 1980 e 1985, só nos Estados Unidos, houve cerca de 7000 acidentes que envolveram produtos químicos tóxicos, incluindo explosões de gás.

"Poluição Química. Soluções", Revista IBM, 1987

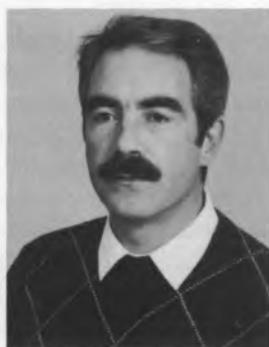
Química e Ambiente

– como de um problema ambiental
se constituiu uma estratégia de ensino
do conceito de reacção química – ensino básico

A. Cachapuz^a

J. Rocha^a

H. Jesus^a



A. Cachapuz

Professor Associado da Universidade de Aveiro onde é responsável pela área de Didáctica da Química.

Licenciado em Química pela Universidade de Toulouse, França, aí obteve o grau de "Docteur 3eme cycle" em química estrutural orgânica.

Em Inglaterra obteve o Mestrado e depois o Doutoramento em Educação em Química.

Tem trabalhos de investigação no domínio da estereoquímica de compostos organo-fosforados, concepções alternativas de aluno sobre conceitos da Química e formação de professores.

É Presidente da Comissão de Gestão do CIFOP da Universidade de Aveiro.

Posição do problema

Um dos aspectos essenciais para que apontam recentes propostas para o ensino das Ciências (14-17 anos) é o de ajudar os alunos a compreenderem o papel e significado da Ciência nas sociedades modernas e, em particular, promover o estudo de problemas reais nas interfaces Ciência/Tecnologia/ Sociedade [1, 2]. O estudo de tais problemas e de seus contextos de realização não deve ser feito de um modo isolado, antes pelo contrário, deve mobilizar de um modo integrado conhecimentos e competências dizendo respeito respectivamente aos conteúdos e métodos das Ciências. No que respeita ao ensino da Química, uma maneira possível dos professores desenvolverem uma tal perspectiva integradora de ensino é dar aos alunos a oportunidade de levarem a cabo

pequenos estudos de casos envolvendo (i) situações com óbvio impacto social (ii) tanto quanto possível familiares (iii) exigindo trabalho de campo de índole experimental.

Tal estratégia de ensino, embora nem sempre fácil de levar a cabo, justifica-se cada vez mais quer em termos da sua dimensão social quer no que respeita à sua dimensão psico-pedagógica. Em particular, o estudo de contextos familiares aos alunos pode tornar-lhes mais fácil a viagem sempre problemática do conhecido para o desconhecido, ajudando-os a promover a mudança conceptual.

Neste estudo, descreve-se uma estratégia usada para introduzir, a nível do 8º ano de escolaridade numa escola da cidade de Aveiro, o conceito de reacção química, uma noção central aos programas de Química em vigor e em relação ao qual são bem conhecidas dificuldades de compreensão por alunos desse nível de ensino [3, 4]. Aproveitou-se o facto de a cidade de Aveiro ser atravessada por um canal (seu «ex-libris») próximo do mar e no qual é fácil detectar sinais visíveis da ocorrência de reacção química, para explorar a nível operacional o ensino deste conceito. Na verdade, confluem no canal esgotos domésticos e industriais libertando-se em consequência nas suas proximidades um cheiro característico e podendo-se observar o desprendimento de bolhas gasosas (H_2S) à superfície da água. O nível de água do canal depende das marés podendo por isso haver exposições do seu leito.

Método

O professor estava no último ano (5º) da sua formação inicial (estágio pedagógico) da Licenciatura em Ensino de Física/Química da Universidade de Aveiro e os alunos ($n=28$, 14/15 anos) pertenciam a uma turma mista do 8º ano de escolaridade. O problema que tinham de investigar era explicar por que é que se faz sentir mau cheiro na vizinhança do canal de Aveiro. Tal questão de investigação foi suscitada durante uma discussão prévia na sala de aula sobre exemplos de substâncias simples e misturas (água do canal) e não foi difícil aos alunos assumirem-na como importante dado o cheiro incomodativo que se desprende do canal e que, para a maior parte deles, faz de há muito parte do seu quotidiano. A estratégia de ensino adoptada foi do tipo descoberta guiada e, após um planeamento prévio, desdobrou-se em três fases (Diagrama 1).

^a Universidade de Aveiro, Portugal.

êxito para uma elevada percentagem dos alunos e o trabalho despertou um maior interesse pela disciplina. Permitiu ainda elevar a consciência dos alunos quanto à sua integração no meio ambiente e social e para a sua intervenção nos problemas da comunidade.

Naturalmente que o sucesso de estratégias inovadoras de ensino do tipo descrito passa pelo grau de adesão dos professores e da sua competência no desempenho de novos papéis: mais do que transmitir conhecimentos, trata-se agora de facilitar uma atmosfera de ensino encorajadora de interações (centradas no aluno) como um problema real. É pois importante que desde a formação inicial dos professores (caso em estudo) se prevejam espaços curriculares em que os

alunos-futuros professores possam desenvolver atitudes e capacidades necessárias à inovação tendo em vista posteriores transferências pedagógicas.

Referências

- [1] Souchon, C., 1985. «Réflexions sur les nouvelles approches dans l'enseignement des sciences». *Perspectives*, vol. XV, nº4, 583-589.
- [2] Orpwood, F. and Souque, J. 1984. «Science Education in Canadian Schools». Ed. Science Council of Canada, Study nº 52, vol. I.
- [3] Andersson, B., 1986. «Pupils' explanations of some aspects of chemical reactions». *Science Education*, 70, p. 549-563.
- [4] Cachapuz, A.F. and Martins, I.P., 1988. «Misconceptions in high school chemistry: how in a chemical reaction some reactants may be more important than others». Paper presented at *The 10th Biennial Conference on Chemical Education*, Purdue University, U.S.A.

COLABORE COM A SOCIEDADE

NÃO ATRASE O PAGAMENTO DAS SUAS QUOTAS



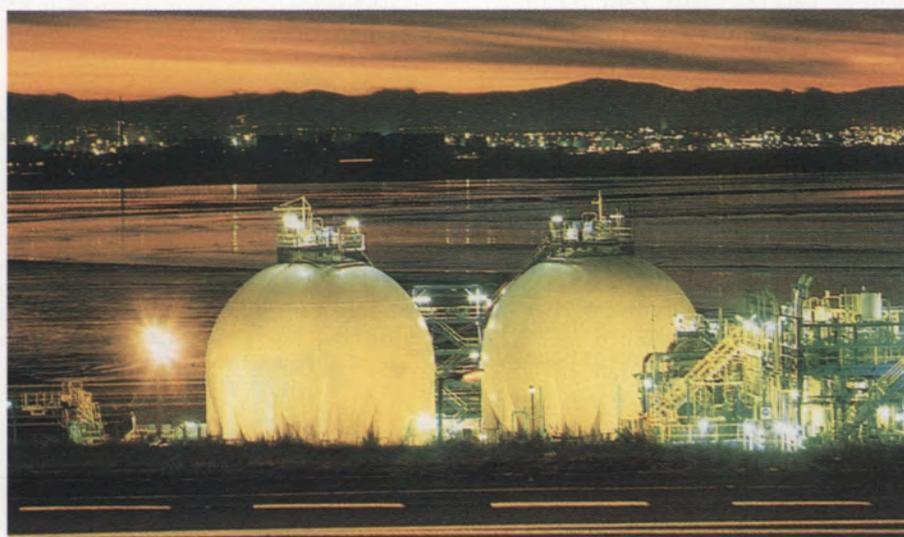
Mock, Ministro Austríaco dos Negócios Estrangeiros, sugeriu a criação de uma força policial do ambiente para zelar pelos recursos naturais do planeta. Aos "Capacetes Azuis", da força de Segurança das Nações Unidas, seguir-se-ão os "Capacetes Verdes", de protecção ao ambiente.

Time, Outubro 1989



Em debate na CEE está a criação da Agência Europeia do Ambiente que terá a seu cargo a recolha e coordenação de informações sobre os níveis de poluição junto dos 12 países da CEE.

MJV, Semanário, 18 Novembro 1989



Petróleo Limpo

Muitas indústrias petrolíferas apresentam hoje exemplos de redução dos seus produtos poluentes, em consequência de regulamentação precisa e do progresso tecnológico induzido por forças comerciais. A Shell, em Roterdão, diminuiu as emissões de cloreto de vinilo de cerca de 500 kg/h, nos anos 70, para 4 kg/h, actualmente; montou, ainda, um sistema de biotratamento do líquido efluente. A BP Chemicals implementou a recolha de vapores, de modo a minimizar as perdas de hidrocarbonetos; entre 1986 e 1988, conseguiu-o em 20%. A ICI Chemicals & Polymers está a dispendir \$3,1 milhões para diminuir as emissões de NO da sua unidade de ácido azótico, na Inglaterra; e mais de \$39 milhões num projecto para recuperar o ácido sulfúrico, habitualmente lançado no Mar do Norte. Na BASF, na Alemanha, as emissões de hidrocarbonetos halogenados reduziram-se de 85%, entre 1979 e 1986. A companhia gasta cerca de DM 200 milhões por ano nas suas unidades de purificação do ar. A Exxon, nos últimos cinco anos, apresenta menos 10% de resíduos sólidos, ao mesmo tempo que a sua produção de petróleo aumenta de 25%.

A. Miller, Time, Outubro 1989

O Hidrogénio, uma Energia Limpa

Laura Garcia ^a



Laura Garcia

Engenheira (ISEL).

Responsável pela Logística das Mercadorias Perigosas na Hoechst Portuguesa.

*Actualmente, qualquer debate relacionado com o futuro energético e suas perspectivas, deve ter em linha de conta a importância do hidrogénio como fonte de energia, e isto porque o hidrogénio pode ser produzido através de energias, ditas renováveis. Por outro lado, o hidrogénio é um dos constituintes da água, estando assim disponível em quantidades praticamente ilimitadas e a sua conversão em energia pode ser realizada sem causar efeitos nocivos sobre o ambiente . **

Desde a sua descoberta em 1766, o hidrogénio tem sido objecto de cada vez mais e mais aplicações. A primeira das suas muitas invulgares propriedades a ser utilizada foi a sua baixa densidade. O primeiro balão movido a hidrogénio remonta ao ano de 1785. O aparecimento e posterior desenvolvimento dos «Zeppelins» por volta de 1900, resultou na aplicação em larga escala.

A sua utilização industrial tem início, quase em simultâneo, com a descoberta do processo de soldadura oxigénio-hidrogénio, por Ernst Wiss na Empresa Griesheim do Grupo Hoechst.

Hoje em dia são produzidos só na RFA 15 a 20 biliões de m³ (PTN) por ano de hidrogénio, na sua maior parte por «steam reforming» do gás natural de fracções de petróleo, incluindo o produzido por electrólise e gaseificação de carvão (este último processo, contribuindo com reduzida participação).

A maior parte do hidrogénio produzido, é utilizada no consumo próprio da indústria química, servindo também de matéria-prima e de fonte energética à indústria petrolífera. Cerca de 100 milhões de m³ por ano, são transportados para indústrias de outros sectores, de onde sobressai a metalomecânica.

Apesar do panorama apresentado, a importância do hidrogénio como fonte energética é ainda relativamente pequena, devido a um conjunto de factores que vamos analisar.

Até agora, o hidrogénio tem-se revelado virtualmente incapaz de competir numa base directa de custos de produção com os seus mais directos adversários, os combustíveis fósseis.

Como exemplo, citaremos o caso de produção do hidrogénio através do gás natural, que comporta custos mais elevados (quando baseados nos valores dos respectivos calores de combustão), do que os do próprio gás natural.

Esta situação de competição desfavorável alarga-se também aos domínios da aplicação, sendo a mais atraente perspectiva de produção a longo prazo, a electrolítica.

De facto, torna-se, no presente, muito difícil superar esta situação, verificando-se que é apenas em países como a Noruega ou o Canadá, onde a electricidade tem custos bastante baixos, que o hidrogénio produzido por electrólise se torna competitivo com outras formas de energia.

Todavia, com o aumento de custos que se perspectiva num futuro próximo para os combustíveis fósseis, a electrólise da água para produção de hidrogénio pode ser apontada como uma via de elevado potencial, a que não será alheio um acelerado desenvolvimento tecnológico no sector.

* Este artigo baseia-se no trabalho do Dr. Rolf Ewald, do Departamento de Investigação de Messer Griesheim.

^a Resiquímica, Apt. 2, Mem Martins.

Uma fonte energética com futuro

De acordo com estimativas publicadas, o hidrogénio obtido por via electrolítica não constituirá fonte energética universal de nível competitivo antes do próximo século. A electrolise (com recurso a excedentes da produção eléctrica), terá provavelmente e em primeiro lugar, maior viabilidade económica, nos países possuidores de substanciais reservas de energia hidroeléctrica ou com elevadas capacidades de energia nuclear instaladas.

As considerações que se seguem, são indícios de que o hidrogénio deve ocupar um lugar importante no planeamento energético do futuro.

Embora das fontes de energia primária da actualidade, em particular o petróleo e o gás natural, existam reservas previsivelmente suficientes para as próximas décadas, não o serão indefinidamente.

Cumulativamente, verifica-se hoje em dia a consciencialização da humanidade para as consequências ecológicas que advêm do consumo dos combustíveis fósseis através da emissão do CO_2 , CO e NO_x . O aumento do teor de CO_2 na atmosfera que se tem verificado nas últimas décadas tem intensificado o «efeito de estufa» e pode, na opinião de alguns cientistas, dar lugar a mudanças climáticas irreversíveis.

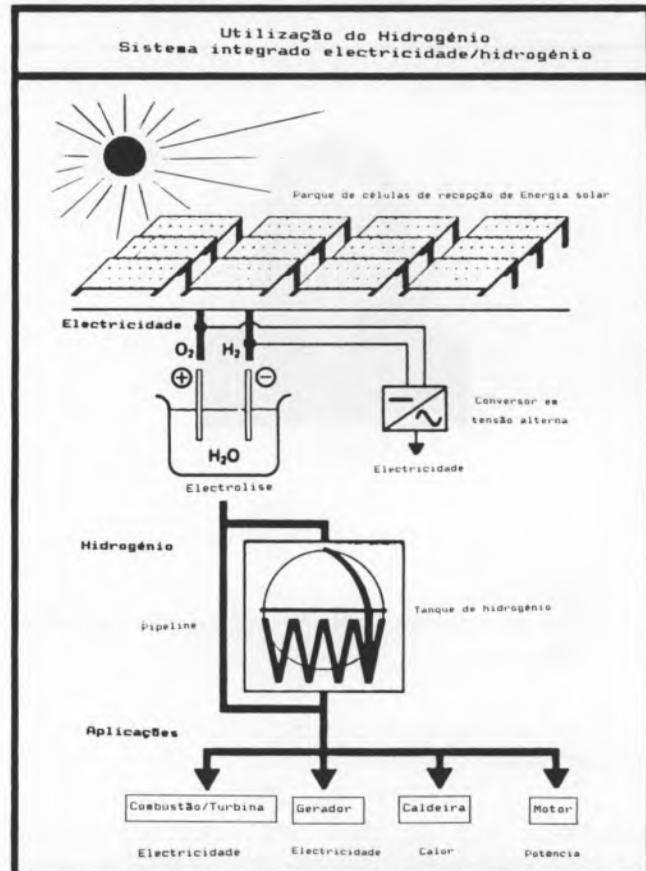
Por esta razão, tem vindo a ser debatida desde os anos 70, uma estratégia energética com base na energia solar e no hidrogénio.

Relativamente à utilização do hidrogénio podem ser apontadas as seguintes vantagens:

O hidrogénio, como fonte de energia secundária, está disponível em quantidades praticamente ilimitadas, dado que é um dos componentes da água. O produto final da sua combustão é ainda a água. Estamos assim na presença de um ciclo fechado que poderá actuar sem a intervenção de energias não renováveis, nem tão pouco polui o ambiente.

Não obstante, esta posição de primazia que o hidrogénio ocupa como fonte de energia, existe um quadro de energias

primárias que se constituem também como fortes candidatas à geração «pós-combustíveis» fósseis! São elas, a energia nuclear, actualmente ainda na forma de cisão nuclear mas, previsivelmente, no futuro sob a forma de fusão; a hidroelectricidade, que deverá sofrer um grande investimento em zonas tais como o Canadá, a Gronelândia e a China; a energia solar obtida através de células fotovoltaicas cujo desenvolvimento tem sido enorme nos últimos anos.

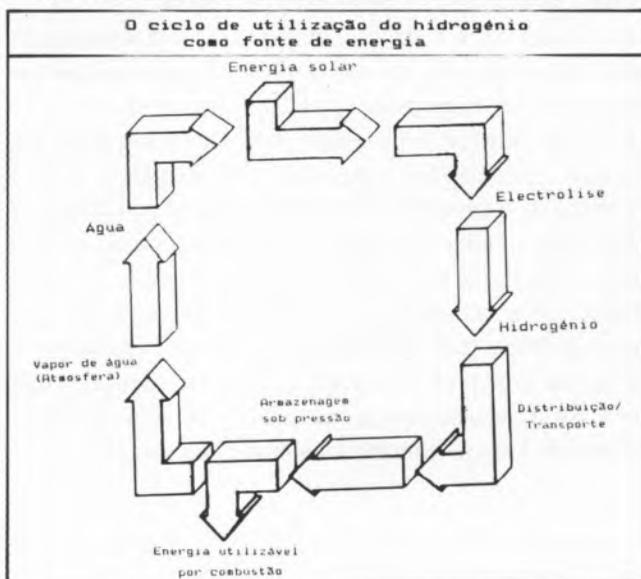


Todas estas formas de energia podem ser convertidas em hidrogénio. Existe já hoje em dia, uma técnica completamente desenvolvida para esta transformação: electrolise alcalina sob pressão. Nos processos tradicionais, a energia necessária é da ordem dos 4,8 kWh por m^3 de hidrogénio que devemos comparar com um valor calorífico de 2,8 kWh por m^3 de hidrogénio.

Independentemente da forma de energia primária que se utiliza, o hidrogénio, como fonte de energia, requer soluções para os problemas de armazenagem e transporte para os consumidores, cuja localização se pode situar a alguns milhares de quilómetros do local de produção.

O transporte a longa distâncias de hidrogénio em pipelines, pode ser feito com uma eficiência energética superior à de transporte de electricidade através de linhas de alta tensão. Por outro lado, o hidrogénio pode ser armazenado em pequenas e médias quantidades já na forma final destinada ao consumidor em geral, quer pressurizado, quer no estado líquido (criogénico).

No aspecto da utilização, quer directa (em motores de combustão), quer indirecta, através da conversão de hidrogénio em electricidade, o hidrogénio assume um papel relevante



pois o processo da sua combustão origina quase exclusivamente vapor de água. Desde que a fracção de ar presente na sua combustão seja aumentada (o que é exequível, dado o intervalo de valores que o hidrogénio apresenta para a sua ignição), os valores resultantes de NOx reduzem-se para limites perfeitamente permissíveis.

Investigação nesta área

De entre os exemplos representativos do que já foi feito para uma reconverção energética baseada na utilização do hidrogénio, destacamos os seguintes:

- Na RFA, dois fabricantes de motores estão a desenvolver veículos movidos a hidrogénio, sendo a forma líquida o tipo de armazenagem escolhida;
- Na Baviera, um consórcio liderado por Bayernwerk AG pretende construir ainda durante este ano uma central solar de 500 kW, em que será produzida não só electricidade mas também hidrogénio que será armazenado para posterior produção de energia;
- Foi estabelecido um acordo entre os governos da RFA e da Arábia Saudita para a construção de uma instalação piloto (HY-SOLAR), que produziria hidrogénio através da energia solar;
- No Canadá existem já estudos para a propulsão de comboios através do hidrogénio líquido;
- Nos Estados Unidos existe já uma iniciativa para o desenvolvimento de um avião supersónico utilizando hidrogénio líquido como combustível.

Logística da indústria do hidrogénio

A armazenagem do hidrogénio e a sua distribuição desempenharão um papel bastante importante no futuro que lhe esteja reservado num contexto de energias alternativas.

As condições de segurança essenciais ao transporte e armazenagem têm sido exaustivamente estudadas e estão já publicadas as normas a que devem obedecer as instalações que operam com hidrogénio.

A Hoechst, por exemplo, através da sua subsidiária Messer Griesheim, opera com mais de 60 cisternas para o transporte e fornecimento de hidrogénio comprimido a clientes industriais.

Até agora, o hidrogénio tem sido armazenado e distribuído na Europa, predominantemente sob a forma de gás pressurizado.

Por exemplo, num reservatório com a capacidade de 4000 m³ de hidrogénio, este encontra-se habitualmente sob a pressão de 200 bar.

Por outro lado, grandes consumidores deverão receber hidrogénio através de pipelines. Já existe uma rede de pipelines com um comprimento de 150 km a ligar fábricas da indústria química na área de Rhine-Ruhr a funcionar desde há perto de 50 anos.

Num futuro de energia distribuída sob a forma de hidrogénio, poderá possibilitar-se, inclusive e em determinadas circunstâncias, a utilização das linhas de distribuição de gás natural e gás da cidade depois de adaptada para a distribuição do hidrogénio.



No início de Outubro foi proposto pela Fundação Goldman para o Ambiente a atribuição de um prémio anual de 360 mil dólares para premiar esforços de preservação e melhoramento do meio, desde a protecção às espécies até ao combate à poluição. Fala-se da sua semelhança com o Nobel. O primeiro prémio Goldman será anunciado no próximo Abril.

Time, Outubro 1989



A indústria química, que emprega em Portugal mais de 70 mil pessoas, foi objecto de um levantamento da situação no sector, durante um debate realizado pela Federação dos Sindicatos da Química e Farmacéutica, a fim de preparar o próximo congresso, marcado para 9 e 10 de Fevereiro de 1990.

Diário de Notícias, 26 Novembro 1989



Foi inventado um detergente-vapor chamado "Aerosolve", com a finalidade de limpar poeiras atmosféricas. Assim, o pó não se deposita sobre os móveis, nem nos pulmões, o mesmo acontecendo com as bactérias, o que pode evitar a pneumonia e outras doenças que afligem os fumadores.

D. Jones, Nature, 340, 602 (1989)



Química: Solução, não Problema

A tecnologia química é, cada vez mais, o centro da luta contra a poluição industrial e ambiental. "A indústria química", segundo G. Metz, Presidente da Federação Europeia da Indústria Química, "é parte da solução e não raiz do problema". Metz tem desenvolvido uma estratégia ambiental que engloba o tratamento de detritos e o desenvolvimento de novas tecnologias de eliminação de certos produtos tóxicos.

O impacto do esforço coordenado por aquela Federação Europeia, que agrupa 15 federações nacionais de indústria química, tem sido impressionante. Metz acredita que a sua mensagem chega não só aos 2 milhões de químicos da Europa, mas também ao público em geral.

G. Merritt, Time, Outubro 1989

A Rede de Medida da Qualidade do Ar do Barreiro

M. J. Cavique dos Santos ^a



M. J. Cavique dos Santos

*Engenheiro Químico-Industrial (IST).
Director do «Departamento de Controlo Industrial» da Quimigal,
SA, que presta serviços de Controlo de Qualidade e de Controlo do
Ambiente.*

A qualidade do ar na região do Barreiro é medida de forma sistemática há aproximadamente 25 anos – com efeito em 1964 foram instalados pela Companhia União Fabril os primeiros postos de medida da poluição do ar.

Com o aparecimento do Grupo de Trabalho sobre a Poluição do Ar (GTPA) em 1966, esta rede de medida passou a ser coordenada no âmbito daquele Grupo de Trabalho, do mesmo modo que as da Siderurgia Nacional, Sacor e da Câmara Municipal de Lisboa.

Nesses primeiros anos da rede do Barreiro eram efectuadas determinações de óxidos de enxofre (método da vela de chumbo) e das partículas em suspensão (método do deposímetro).

Os métodos utilizados na análise do ar foram evoluindo, tendo passado a ser utilizado para análise de dióxido de enxofre o método da «acidez forte», que foi rapidamente abandonado devido às interferências que eram causadas por alguns gases de comportamento alcalino que eram produzidos no Complexo.

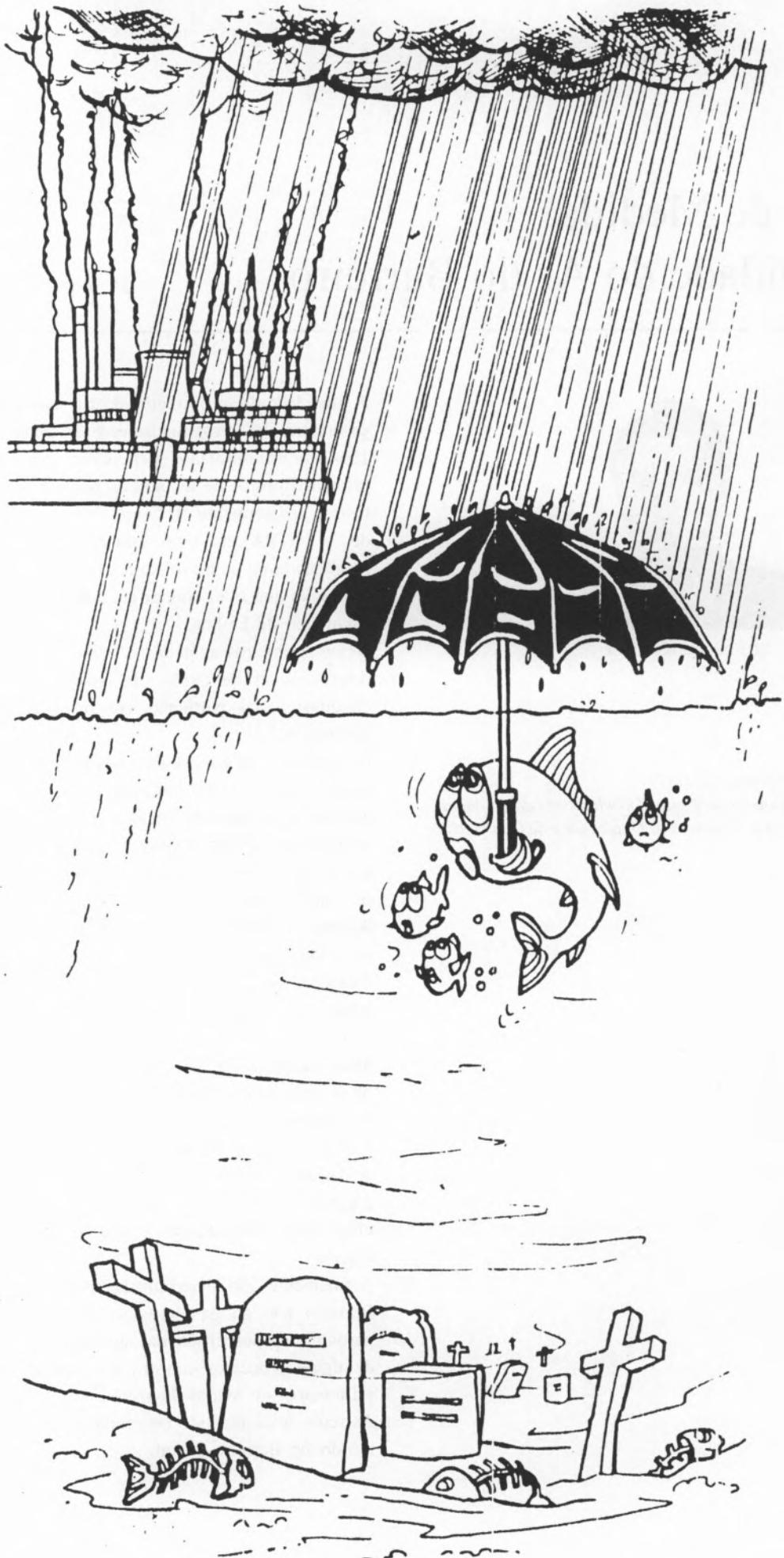
Assim, nos primeiros anos da década de setenta, passou a ser utilizado um método de determinação específico para o dióxido de enxofre – método de West-Gaeke que veio a ser adoptado como método de referência para esta determinação.

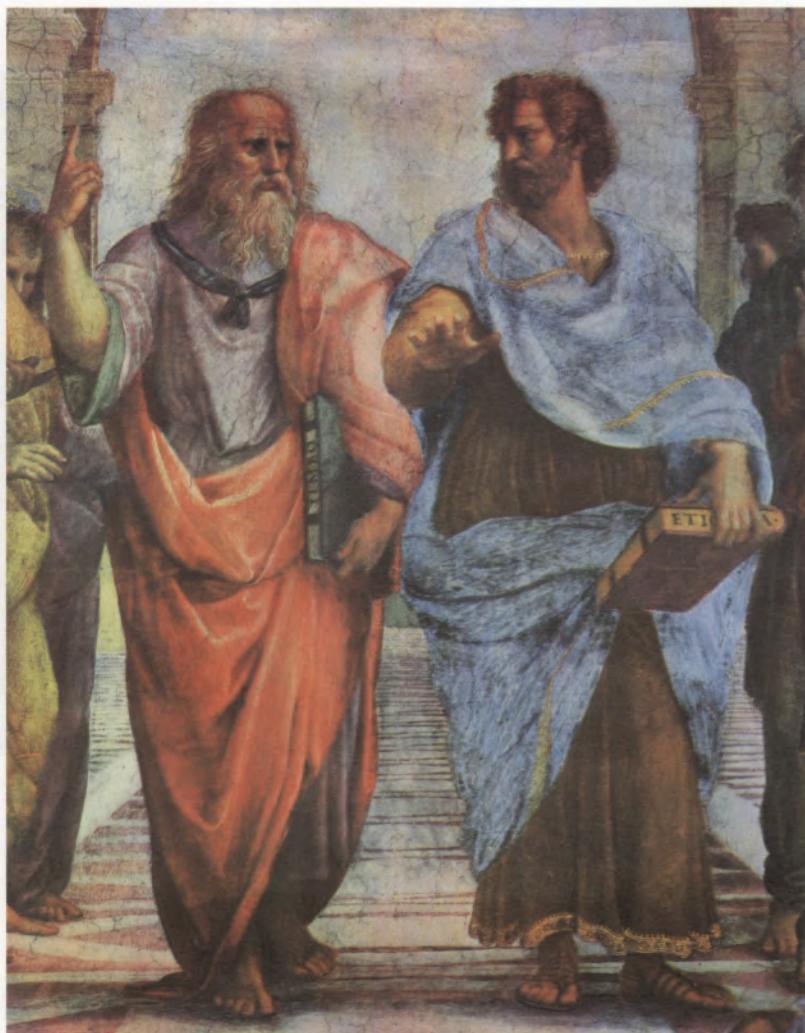
Mais recentemente foi instalada no Barreiro uma nova rede de medida da qualidade do ar, da responsabilidade da EDP, que entretanto tinha construído uma central térmica na área – esta nova rede utilizou inicialmente um método químico – acidez forte – mas pelas razões atrás indicadas abandonou-o e passou a utilizar o método da fluorescência, que permite obter dados instantâneos e não unicamente teores médios diários.

Actualmente são determinadas na atmosfera da zona do Barreiro não só os teores de dióxido de enxofre e das partículas em suspensão mas igualmente poluentes específicos de alguns processos industriais existentes na área – cloretos e fluoretos – e óxidos de azoto.

As redes instaladas são coordenadas pela Comissão de Gestão do Ar Barreiro-Seixal.

^a Quimigal.



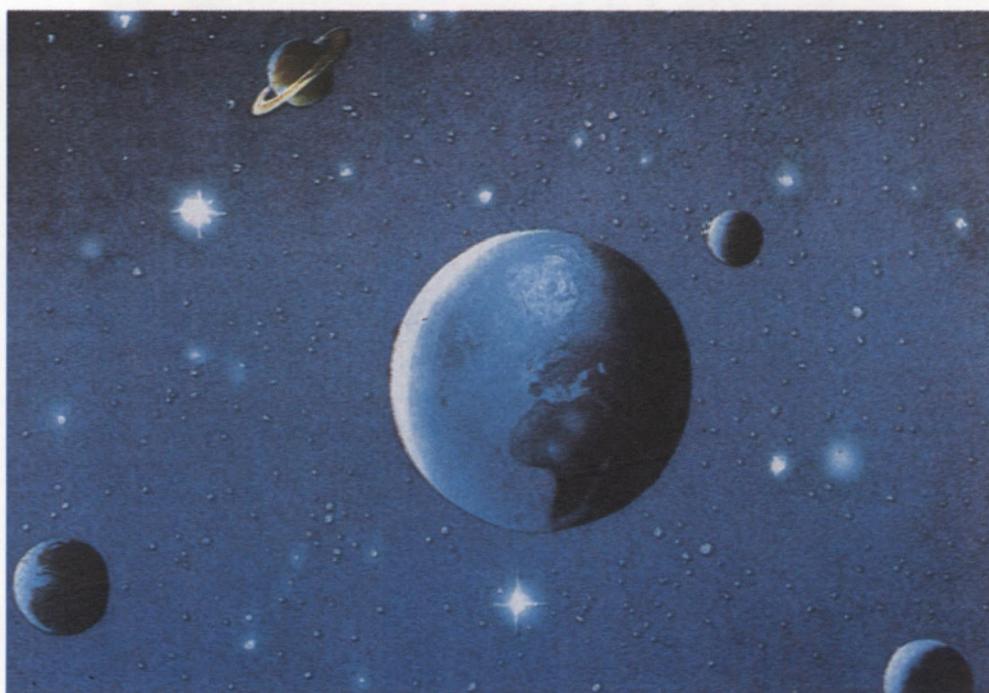


A Natureza, o Químico e os Impulsos Criadores

A riqueza do pensamento químico actual provém sem dúvida do facto de ele ter sabido reunir num único quadro as orientações diferentes dos principais filósofos da Antiguidade. Ele depurou-as, passou-as pelo crivo de uma experimentação, de uma observação modesta das coisas, que Aristóteles, a par de especulações puramente intelectuais, foi um dos primeiros a praticar no seu estudo da natureza.

No plano técnico, a química permitiu ao homem submeter certos mecanismos da matéria ao seu uso. Isto melhorou a sua vida, mas tornou-a também dependente de um progresso frágil, porque necessitado de uma organização complexa da sociedade e porque pesa por vezes de forma não desejada sobre a própria natureza que o rodeia. O químico deve, portanto, passados os entusiasmos arrebatadores dos sécs. XIX e XX, operar com precaução e aprender, como aprendeu, a dominar certas manifestações da matéria, a dominar os seus próprios impulsos criadores.

B. Vidal, "História da Química", ed. 70, 1986



O Planeta do Ano

Em nome do progresso, abateram-se florestas, envenenaram-se lagos com pesticidas, secaram-se lençóis de água subterrâneos. Durante décadas, os cientistas chamaram a atenção para as possíveis consequências de tais depreciações. Ninguém lhes deu muito crédito.

Este ano a terra falou – como Deus avisando Noé do dilúvio – e subitamente as pessoas começaram a escutar.

"O Planeta do Ano", Time, Janeiro 1989

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

Para as suas inserções publicitárias escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º - 1000 Lisboa ou telefone para 73 46 37 (Cristina Silva Macário)

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

1/8 de página.....	5 000\$00
1/4 de página.....	7 000\$00
1/2 página.....	10 000\$00
1 página.....	15 000\$00

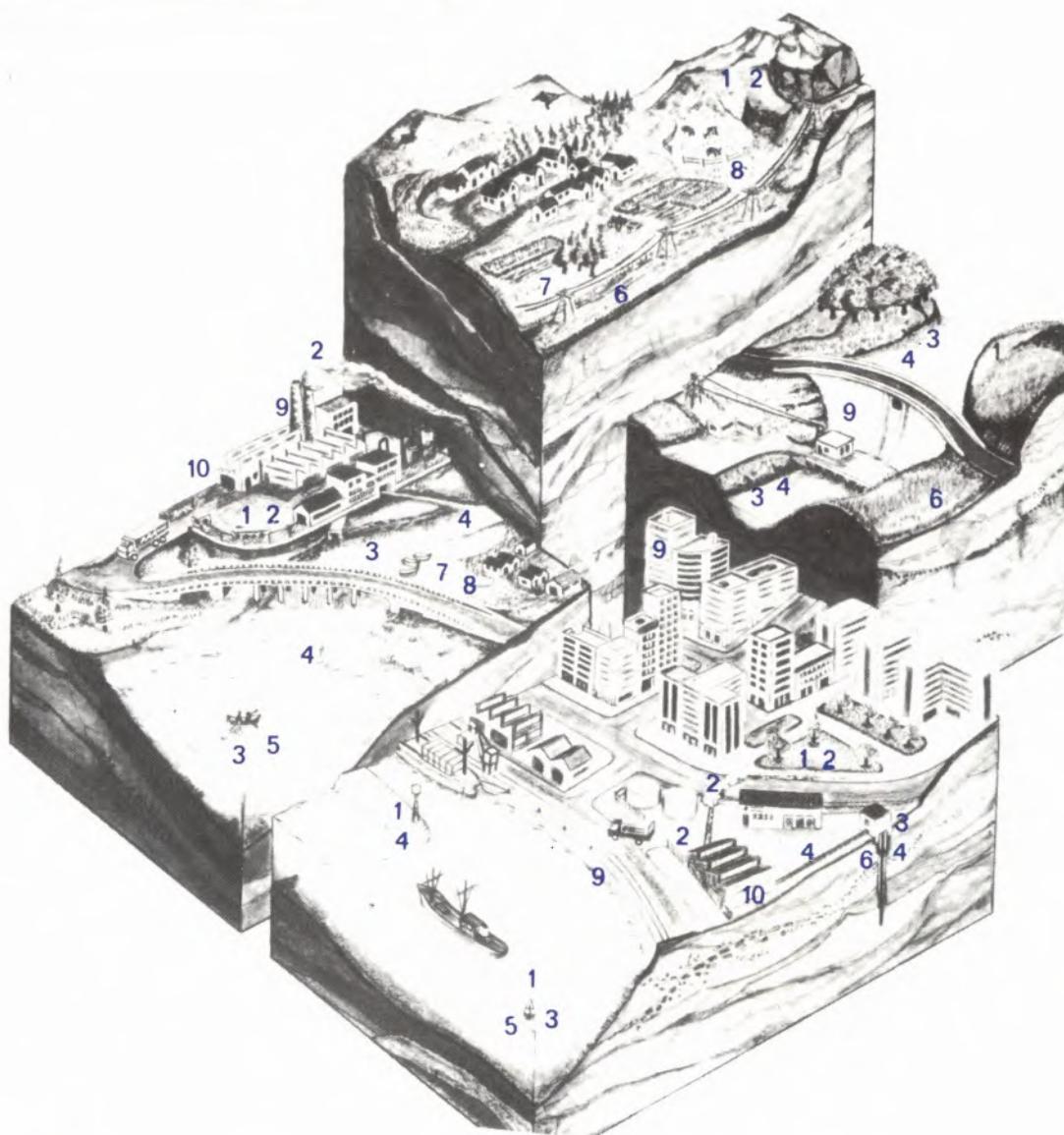
Capa 3 (a duas cores)

1/8 de página.....	7 000\$00
1/4 de página.....	10 000\$00
1/2 página.....	15 000\$00
1 página.....	25 000\$00



vórtice

Equipamentos Científicos, Lda.



- 1 Meteorologia** - Medição da temperatura, humidade, pressão, vento, precipitação, evaporação, etc.
- 2 Poluição do ar** - Ambiente e emissão — Medição da concentração de poeiras e gases (dióxido de enxofre, óxidos de azoto, monóxido de carbono, hidrocarbonetos, ozono, etc.).
- 3 Poluição da água** - Medição de pH, temperatura, oxigénio dissolvido, condutividade, potencial redox, turbidez, caudal, obtenção de amostras, etc.
- 4 Hidrometria** - Medição de níveis, velocidades e caudais.
- 5 Oceanografia** - Medição de correntes, pressões, temperaturas, condutividades, salinidades, níveis de marés, amplitude de ondas, etc.
- 6 Geofísica** - Medição de parâmetros utilizados em prospecção sísmica, geoelectrica, obtenção de diagrfias eléctricas, etc.
- 7 Fisiologia Vegetal** - Equipamentos para medição da porosidade das folhas, medição da área foliar, etc.
- 8 Teste de solos** - Amostradores de solos, penetrómetros, permeâmetros, etc.
- 9 Comportamento estrutural** - Medição de extensões, deslocamentos, vibrações, assentamentos, temperaturas, etc.
- 10 Controlo de Processo Industrial** - Medição de temperatura, humidade, pressão, pH, oxigénio dissolvido, condutividade, potencial redox, turbidez, nível, caudal, etc.