

Compostos Halogenados Voláteis de Origem Natural

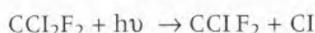
Alguns aspectos da sua interacção com o ozono atmosférico†

M.M. HUMANES* †, C.M. MATOSO **, J.A.L. DA SILVA**, J.J.R.FRAÚSTO DA SILVA**

1. INTRODUÇÃO

A descoberta de uma diminuição considerável da espessura da camada de ozono¹ sobre a Antártica e de uma redução mais lenta, mas numa maior extensão, sobre as regiões povoadas da Europa e da América do Norte, tendo como causa provável a libertação para a atmosfera de halocarbonetos produzidos industrialmente, provocou um interesse crescente nos processos químicos atmosféricos pelas consequências que tal facto pode ter no respeitante à vida na Terra. Na verdade, a camada de ozono na estratosfera filtra (isto é, absorve) a radiação ultra-violeta de alta intensidade impedindo que esta atinja a superfície da Terra e cause aí danos irreversíveis aos organismos biológicos. No caso dos seres humanos, por exemplo, daria lugar, entre outros problemas, a uma maior incidência de cancro da pele. Pensa-se aliás, que a vida só se estendeu à superfície terrestre após a formação de uma camada de ozono suficientemente espessa há cerca de 500 mil milhões de anos.

Em 1974, Rowland e Molina [2] mostraram que grandes quantidades de compostos potenciais geradores de flúor, cloro e bromo no estado atómico poderiam acelerar o desaparecimento do ozono. Molina e Rowland sugeriram então que os clorofluorocarbonetos (CFC) produzidos industrialmente podiam decompor-se por acção fotoquímica, originando um átomo de halogéneo. Por exemplo:

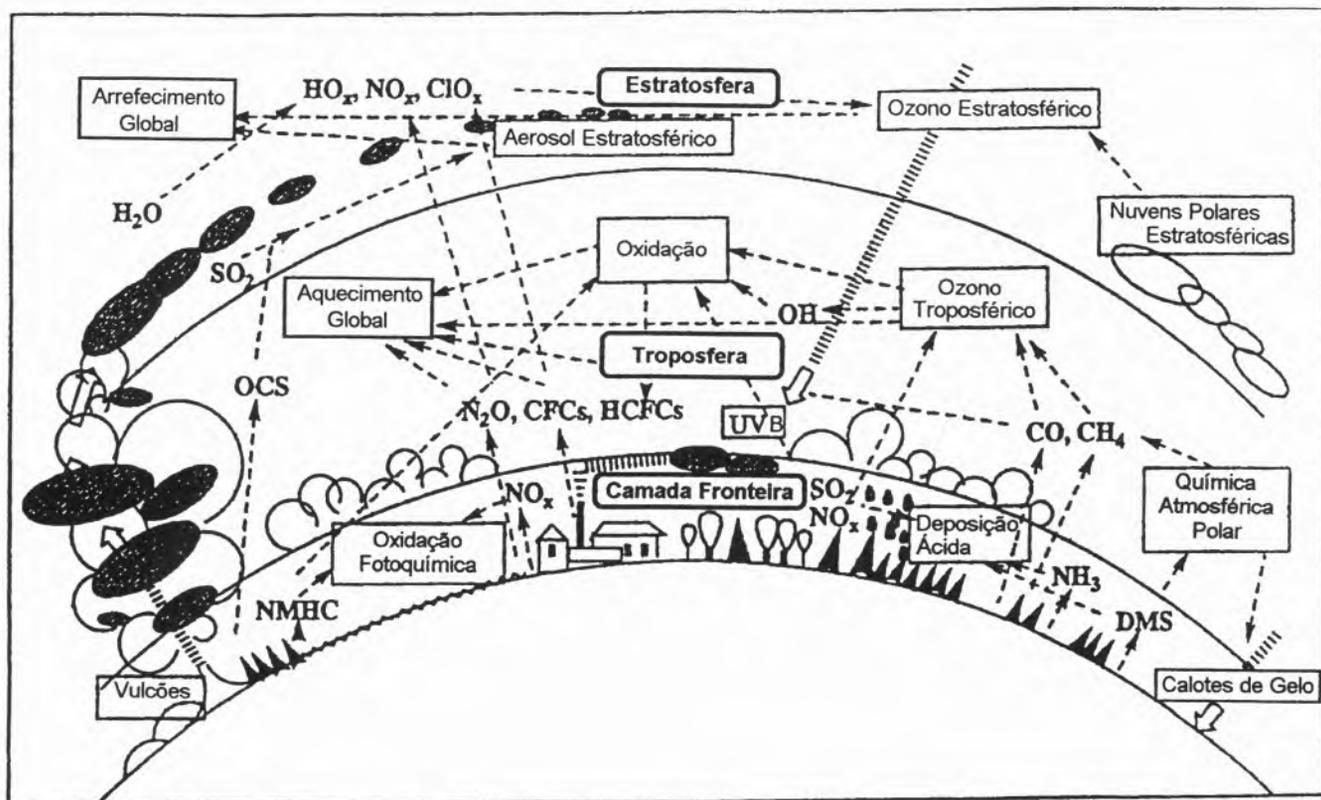


Sendo o tempo médio de vida dos CFC na atmosfera bastante longo, estes compostos poderão atingir a estratosfera onde, por acção de radiação UV de elevada energia, se dá uma sucessão de reacções levando à formação de cloro atómico, que afectam significativamente a quantidade de ozono, modificando o balanço natural das espécies gasosas existentes naquela zona da atmosfera. Além disso, os CFC absorvem fortemente no infravermelho devido às ligações C-Cl e C-F e podem contribuir também para o efeito de estufa [3].

Assim uma avaliação rigorosa dos efeitos ambientais destes compostos terá que incluir o efeito de estufa e a destruição do ozono, mas também outros efeitos independentes, como sejam, o fenómeno da chuva ácida, a eutrofização de ecossistemas e a poluição urbana, o que requer um conhecimento pormenorizado da reactividade de todos os componentes da atmosfera e da inter-relação das suas reacções, ver Figura 1.

A comunidade internacional, consciente dos efeitos adversos resultantes de uma diminuição da concentração de ozono na estratosfera, reuniu esforços na tentativa de reduzir a produção ou mesmo eliminar tais substâncias e descobrir compostos alternativos. Este esforço levou à assinatura de vários acordos, o mais importante dos quais foi o Protocolo de Montreal sobre substâncias que destroem a camada de ozono. Apesar destes acordos as emissões atmosféricas destes compostos vão ainda conti-

Figura 1 - Representação esquemática dos fenómenos atmosféricos [4]



CFCl_3 (Freon 11)	CF_2Cl_2 (Freon 12)	CHF_2Cl	CHFCl_2
CH_2Cl_2	CH_3CCl_3	$\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$	$\text{FCIC} = \text{CF}_2$
$\text{Cl}_2\text{FCClF}_2$ (Freon 13)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CHCl}$	

Figura 2 - Compostos tipo CFC detectados nas emissões vulcânicas [5]

nuar a aumentar nos próximos anos.

No entanto, os compostos halogenados voláteis (de que fazem parte os CFC) não têm como origem apenas a indústria. Alguns destes compostos libertados para a atmosfera são produzidos continuamente pelos ecossistemas ou, esporadicamente, pelas erupções vulcânicas, ver Figura 2.

Todas estas emissões constituem um "fundo" em relação ao qual as resultantes da actividade humana têm de ser comparadas.

É pois importante uma avaliação realista das fontes naturais, a determinação tão aproximada quanto possível das quantidades produzidas, a investigação das razões da sua produção e o estudo da sua interacção com os processos bioquímicos. Os compostos halogenados de origem biológica, ao contrário dos CFC na grande maioria dos casos possuem um tempo médio de vida na atmosfera relativamente curto. Assim, as principais reacções destes compostos dão-se na troposfera, raramente atingindo a estratosfera. Deve, no entanto, referir-se que o bromo atómico, produzido, por exemplo, por uma pequena quantidade de bromometano, tem um maior impacto na destruição do ozono na estratosfera do que o cloro atómico [6].

2. COMPOSTOS HALOGENADOS

2.1. Produção industrial

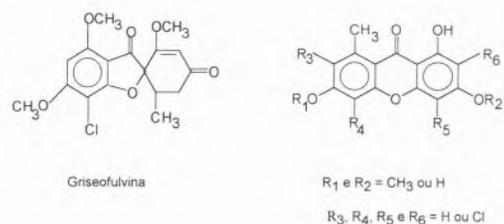
Embora a gama dos compostos halogenados produzidos pela indústria seja vasta, os mais referidos são

os CFC pelo seu efeito sobre o ozono atmosférico, os quais são utilizados desde os anos 50 como refrigerantes, agentes propulsores e solventes em aerossóis (para cosméticos, perfumes, tintas, etc), bem como agentes de sopragem de materiais isolantes térmicos e solventes de limpeza (maquinaria de precisão, componentes electrónicos, produtos plásticos). Além destes, são correntemente produzidos muitos outros compostos halogenados, os quais são utilizados, por exemplo, em extintores de incêndios e em produtos de defesa fito-sanitárias como pesticidas e insecticidas (hoje em quantidade mais reduzida). A larga utilização dos CFC's deve-se ao seu custo reduzido e às suas propriedades físico-químicas, pois não são inflamáveis, a sua toxicidade é baixa, são inertes quimicamente, têm pressão de vapor e volatilidade elevadas, viscosidade e tensão superficial baixas, são termicamente estáveis, comportam-se como solventes selectivos e têm boa capacidade térmica. Estas propriedades são atribuídas à ligação C-F, que é bastante forte e termicamente estável. São estas mesmas características que lhes permitem atingir as camadas elevadas da atmosfera.

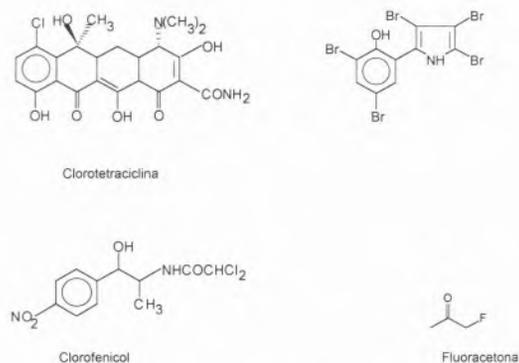
2.2 Compostos halogenados de origem biológica

Até há pouco tempo considerava-se que a ocorrência de halogéneos ligados covalentemente ao carbono produzidos por organismos vivos era um facto bastante invulgar [7]. A primeira substância halogenada de origem natural descoberta foi um aminoácido, isolado no coral *Gorgo-*

nia cuvulinii em 1896 [8]. Até 1968 eram conhecidas apenas cerca de 30 substâncias deste tipo, que suscitaram o interesse dos investigadores devido ao facto de muitas delas serem potentes agentes antimicrobianos, antifúngicos, antitumorais e antivirais. Na figura 3 encontram-se alguns exemplos ilustrativos dos cerca de 2000 compostos halogenados de origem natural que actualmente se conhecem.



A) Clorometabolitos de Fungos e Liqueus



B) Halometabolitos de Bactérias e Plantas Superiores

Figura 3 - Exemplos de compostos halogenados de origem natural [7][8]

Muitos destes compostos não são voláteis, mas outros resultam da incorporação *in vivo* de halogéneos, por oxidação enzimática de halogenetos, em hidrocarbonetos de baixa massa molecular, o que origina compostos voláteis conhecidos pela designação de VHOC's (do inglês, "volatile halogenated organic compounds"). Esta oxidação catalítica de halogenetos, que é fundamental em vários processos biológicos importantes, é referida correntemente como

biohalogenação. É, pois, curioso verificar que enquanto os clorometabolitos e iodometabolitos se encontram, essencialmente, nos organismos terrestres, os bromometabolitos são produzidos, predominantemente, pelos organismos marinhos. Este facto é, aparentemente, anómalo dado que a concentração de cloreto na água do mar é cerca de 0,5M e a do brometo é apenas cerca de 10^{-5} M [9]. A menor percentagem de iodometabolitos deve-se provavelmente à menor concentração do iodeto relativamente ao brometo na água do mar e ainda à relativa instabilidade da ligação C-I face à hidrólise [8]. É, no entanto, provável que algumas das técnicas analíticas utilizadas para o reconhecimento dos compostos com uma ligação C-I os decomponham, o que impede a sua identificação.

Os compostos sintetizados, quer por plantas quer por animais, são classificados como metabolitos primários ou secundários conforme estão ou não directamente envolvidos em funções metabólicas essenciais das espécies que os produzem. Ainda recentemente os metabolitos secundários eram considerados apenas como produtos laterais, resultantes de mecanismos de desintoxicação; actualmente considera-se que a biossíntese destes produtos é um processo mais geral, que aumenta as hipóteses de sobrevivência das espécies, constituindo, pois, um contributo importante para a sua evolução [7].

Os compostos halogenados encontram-se largamente representados na natureza, particularmente como metabolitos secundários de bactérias, fungos e organismos marinhos. O motivo que leva os organismos a sintetizarem este tipo de compostos não é totalmente conhecido; das várias propostas apresentadas destacam-se três, que merecem especial consideração:

1. Muitos compostos orgânicos halogenados são tóxicos e poderão ser utilizados em mecanismos de defesa dos organismos. Esta defesa pode assumir duas formas:

i) os metabolitos halogenados são sintetizados com o objectivo pri-

mário de desintoxicação e expelidos para destruir ou deter inimigos; esta estratégia é, por exemplo, utilizada por algas marinhas que produzem fenóis bromados [10]; são conhecidos também mecanismos de defesa semelhantes mediados por leucócitos [8];

ii) os compostos halogenados podem ser acumulados, deixando o organismo numa forma não comestível para possíveis predadores.

2. Os halometabolitos podem ter um papel regulador em processos fisiológicos importantes. É o caso da tiroxina e da tri-iodotironina, os quais iniciam o desenvolvimento e regulam o metabolismo nos Vertebrados [10]. Esta função pode ser o resultado evolutivo da utilização de substâncias tóxicas que segue, em geral, o esquema [11]: tóxico \rightarrow produção de defesas contra o tóxico \rightarrow agente de sinalização (animais superiores).

3. Estes compostos poderão estar envolvidos na síntese de produtos naturais mais complexos, isto é, podem ser intermediários reaccionais. Com efeito, sabe-se hoje que compostos clorados e bromados estão envolvidos na ciclização de terpenóides na esponja marinha *Pseudaxinyssa pitys* [12] e na alga vermelha *Ochrodes crockeny* [13]. Aparentemente a presença destes átomos de halogéneo torna estas moléculas mais reactivas.

Existem, todavia, muitos outros compostos halogenados cuja função é desconhecida, pelo que não é possível reduzir os objectivos da produção dos compostos halogenados aos três acima referidos.

Muitos dos compostos halogenados de origem natural são produzidos por acção de haloperoxidases, um grupo de enzimas que se encontra largamente distribuído na natureza e que é capaz de catalisar a halogenação de uma vasta gama de substratos orgânicos. Todavia, um outro enzima, a metiltransferase, parece estar envolvido na biossíntese do clorometano (e de outros derivados metilados), em organismos marinhos e também terrestres [14].

Foram já detectados em organis-

mos vivos diversos compostos orgânicos contendo flúor, cuja formação não pode ser explicável pela oxidação directa do fluoreto e sua incorporação no substrato devido ao elevado potencial de oxidação do par $1/2F_2/F^-$ (o maior valor conhecido em solução aquosa). No entanto, a energia da ligação covalente do flúor nos referidos substratos deverá permitir o abaixamento daquele valor e facilitar a oxidação do ião fluoreto.

Como acima se referiu estes processos podem gerar quantidades substanciais de compostos orgânicos halogenados voláteis, que são libertados para a atmosfera². A sua reacção com outras moléculas ou a sua decomposição fotoquímica permite a sua participação em vários processos químicos atmosféricos. Este aspecto, naturalmente importante pelas possíveis repercussões ambientais, é desenvolvido nas secções seguintes.

3. COMPOSTOS HALOGENADOS VOLÁTEIS DE ORIGEM NATURAL

Como se referiu, muitos halometabolitos produzidos pelo metabolismo secundário são voláteis. Há, provavelmente, muitas centenas de milhões de anos que grandes quantidades são produzidas, facto que, como é óbvio, atraiu nos anos recentes o interesse dos cientistas devido ao possível envolvimento dos compostos halogenados voláteis na redução da espessura da camada de ozono [15]. Na verdade, têm-se encontrado concentrações excepcionalmente elevadas de compostos orgânicos halogenados voláteis em diversas amostras de algas marinhas [16], o que constitui uma indicação importante, mas do ponto de vista de interacção com a atmosfera os dados referentes aos halometanos dissolvidos na água do mar são muito mais relevantes (ver ponto 3.4).

3.1 Biossíntese de compostos halogenados

A quantidade de compostos halogenados voláteis libertados para o

Tabela 1 - Gama de concentrações de compostos halogenados voláteis encontrados em algas (expresso em nanogramas/grama de peso seco) [15]

Composto	ALGAS				
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	<i>Fucus vesiculosus</i>	<i>Enteromorpha linza</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Gigartina stellata</i>
CHBr ₃	28-520	24-62	nd	19-43	3-19
CHBr ₂ Cl	14-550	nd-890	150-460	nd-590	nd-330
CHBrCl ₂	nd-13	nd-33	7-10	7-22	5-13
CH ₂ Br ₂	nd-98	nd	nd	nd	nd
CH ₂ I ₂	nd-11	nd	nd	nd	14-28
Iodoetano	1-31	57-100	5-13	41-45	6-46
2-Iodopropano	6-59	79-160	nd	10-20	nd
1-Iodopropano	74-570	440-730	nd	nd-3	2-4
1-Iodobutano	nd-7	nd-10	nd	nd-9	2-23
1-Iodopentano	5-66	11-140	nd	nd-38	nd
1-bromopropano	nd-18	12-20	5-9	nd-9	nd-3
1-bromopentano	nd	nd-28	nd	nd	nd

nd - não detectado

meio exterior foi determinada para as algas castanhas *Ascophyllum nodosum* e *Fucus vesiculosus*, para a alga verde *Ulva lactuca* e para a alga vermelha *Gigartina Stellata*. Detectaram-se vários compostos halogenados, em especial tribromometano, bromometano e dibromoclorometano [15] - Tabela 1.

Em estudos realizados por Class *et al.* [17] detectou-se na alga castanha *Fucus sargassum* colhida perto das ilhas Bermudas, em algas do género *Laminaria* colhidas no Cabo da Boa Esperança e para as algas vermelhas *Bonnemaisonia hamifera* [18,19] e *Asparagopsis taxiformis* [20,21], a existência de derivados bromados de metano, bem como de outros compostos contendo bromo, embora não haja referência à libertação destes compostos na água do mar para as algas do género *Bonnemaisonia*.

Investigando a concentração de tribromometano em Svalbard, no Oceano Ártico, em Idefjonden na fronteira entre Noruega e Suécia e em Skagerrak, Dyrssen e Fogelqvist [22] demonstraram que o tribromometano só poderia ter origem natural se fosse produzido directa ou indirectamente por algas marinhas. A

fonte da sua produção seriam as algas, ou organismos a elas associados, existentes em grande quantidade nessas águas. Todavia, as pesquisas de Fogelqvist *et al.* [23] indicam outra fonte possível para a produção deste composto - o fitoplancton. Kryssel [24] confirmou esta hipótese com uma investigação pormenorizada em Nansen Basin no Oceano Ártico.

A concentração de tribromometano na água do mar da Antárctica é consideravelmente inferior à indicada para o Ártico. As algas dominantes na Antárctica são, predominantemente, membros da família das Desmarestiales, cuja presença está limitada a estas águas. Realmente, algas castanhas *Lessonia flavicans*, *Desmarestia anceps*, *Desmarestia choudalis*, *Himantothallus guandifolius* - recolhidas nestas águas (mar de Wedell), assim como outras colhidas na ilha de Signy, na Antárctica Britânica [25], não apresentaram actividade de haloperoxidase. É, no entanto, imprescindível referir que a actividade destas enzimas é sazonal [15].

Detectada a presença de haloperoxidasas em tais organismos, tudo leva a crer que estes enzimas estão envolvidos na biossíntese de com-

postos halogenados voláteis, embora existam outras possibilidades (ver adiante ponto 3.3). Examinar-se-á assim, em maior pormenor, a natureza e mecanismo de acção destes enzimas.

3.2 Haloperoxidasas

As haloperoxidasas são enzimas que catalisam a oxidação peroxidativa do iodeto, brometo e/ou cloreto a espécies electrofílicas halogenantes, as quais, na presença de aceitadores nucleófilos de halogéneos produzem produtos halogenados [8], ver Figura 4.

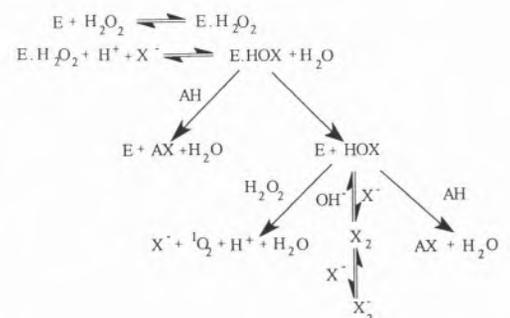
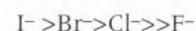


Figura 4 - Mecanismo de acção das haloperoxidasas

As haloperoxidasas podem classificar-se em três grupos, baseados na sua capacidade de halogenação:

- cloroperoxidasas - podem oxidar Cl⁻, Br⁻ e I⁻
- bromoperoxidasas - podem oxidar Br⁻ e I⁻
- iodoperoxidasas - podem oxidar apenas I⁻

Este padrão de reactividade reflecte a facilidade de oxidação dos halogenetos que segue a ordem:



Isto significa que iodeto e brometo podem ser oxidados por uma cloroperoxidase, mas uma iodoperoxidase pode apenas oxidar o ião iodeto.

A maioria das haloperoxidasas são constituídas por glicoproteínas. Não há um padrão definido no que

diz respeito a massas moleculares e subunidades características das várias haloperoxidasas, assim como não há correlação entre a massa molecular e a especificidade do halogeneto.

Quanto ao centro activo, conhecem-se haloperoxidasas contendo ferro na forma hémica (cloroperoxidase do fungo *C. fumago*, ovoperoxidase, peroxidase do rábano-HPO, bromoperoxidase da alga *Penicillus capitatus*), mas há também haloperoxidasas que não possuem grupo hémico. Na verdade, existe um número apreciável de exemplos em que o vanádio é necessário para que estes enzimas apresentem actividade. Incluem-se neste caso as bromoperoxidasas de várias algas castanhas, vermelhas e verde, do líquen *Xanthoria parietina*, iodoperoxidasas de algumas Laminárias e cloroperoxidasas de fungos terrestres.

Existem ainda outras haloperoxidasas, como a bromoperoxidase do actinomicete *S. aureofaciens* que não é hémica mas também não é reactivada por vanádio. A natureza do seu centro activo é, por enquanto, desconhecida.

Em anos recentes foram extraídas e caracterizadas muitas haloperoxidasas de diversos organismos marinhos, tais como algas verdes, vermelhas e castanhas, cianobactérias e vermes. Estas haloperoxidasas são tanto hémicas como não-hémicas, contendo neste caso vanádio no centro activo [25]. Na tabela 2 apresentam-se, de um modo resumido, as várias espécies que demonstraram actividade de haloperoxidasas e contêm vanádio no centro activo, bem como as áreas onde foram colhidas.

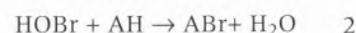
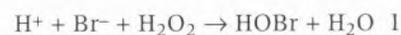
Pela análise desta tabela observa-se que estes enzimas se encon-

tram em algas de todas as partes do mundo, desde a Grande Barreira de Coral na Austrália até ao Atlântico Norte.

3.3 Mecanismos de produção de compostos halogenados voláteis

Foram propostas três vias para a produção biossintética do iodo-metano. Sabe-se que muitas algas e o fitoplancton marinhos contêm compostos derivados do dimetilsulfónio, e, como muitos destes organismos concentram iodeto, foi sugerido que a reacção deste ião com aqueles derivados poderia levar à formação de iodometano [28]. Uma segunda possibilidade seria resultante da acção das iodoperoxidasas sobre o ião iodeto [29]. Finalmente o iodeto pode ser metilado por acção do enzima metiltransferase [14].

Para a produção de derivados bromados do metano pelas algas marinhas foram propostos dois processos, ambos envolvendo haloperoxidasas. Um deles [18] consiste na bromação de cetos-ácidos presentes na alga, obtendo-se um certo número de intermediários instáveis que se decompõem originando bromometano e tribromometano. Na verdade, as bromoperoxidasas catalisam *in vitro* reacções de bromação que levam à reacção de ácido hipobromoso, o qual numa reacção subsequente com um aceitador nucleófilo dá origem a um produto bromado (ABr):

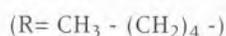
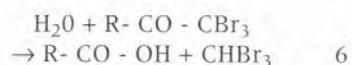
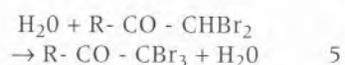
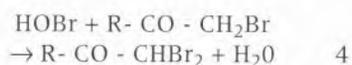
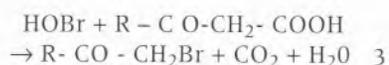


Para as algas vermelhas do género *Bonnemaisonia* Theiler *et al* [18] demonstraram que os aceitadores nucleófilos são, de facto, cetonas presentes na alga, as quais, após bromação se decompõem dando origem a derivados bromados do metano. Um exemplo é a bromação do ácido 3-oxo-octanóico:

Tabela 2 - Distribuição geográfica de algas com actividade de haloperoxidase de vanádio[25,26,27]

ALGA	LOCAL DE COLHEITA
Algas vermelhas	
<i>Ceramium rubrum</i>	Oosterschelde, Países Baixos
<i>Corallina pilulifera</i>	Shirahama, Takahama, Japão
<i>Corallina vancouverensis</i>	Califórnia EUA
<i>Corallina officinalis</i>	Woods Hole, EUA
<i>Plocamium hamatum</i>	Grande Barreira de Coral, Austrália
Algas castanhas	
<i>Macrocystis pyrifera</i>	Califórnia, EUA
<i>Chorda filum</i>	Vlieland, Países Baixos
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Países Baixos, Islandia, França, Noruega, Portugal*
<i>Laminana saccharina</i>	Noruega, Islandia, Países Baixos Portugal*
<i>Laminaria hyperborea</i>	Ramso, Suécia; Portugal*
<i>Laminana digitata</i>	Oban, Escócia; Roscoff, França
<i>Fucus vesiculosus</i>	Oosterschelde, Países Baixos
<i>Fucus distichus</i>	Califórnia, EUA; Islandia
<i>Pelvetia canaliculata</i>	Portugal*
<i>Saccorhiza polyschides</i>	Portugal*
<i>Alana esculenta</i>	Islandia
Algas verdes	
<i>Halimeda sp</i>	Califórnia, EUA(?)

* Os estudos de algas referentes a Portugal foram efectuados por uma equipa de investigadores da qual os signatários fazem parte [27]



Os compostos di- e tri-bromados são instáveis e decompõem-se por hidrólise, dando origem a dibromometano e tribromometano.

O processo alternativo para a formação do tribromometano foi proposto por Wever *et al.* [30]. Para a alga castanha *Ascophyllum nodosum*, que ocorre em grandes quantidades no Atlântico Norte e no mar Polar do Oeste da Rússia, estes autores verificaram que a produção de bromo e/ou ácido hipobromoso é induzida pela luz, o que não se verifica nas outras algas investigadas. O ácido hipobromoso, HOBr, forma-se à velocidade de 68 mmol de HOBr/g/h, estimando-se para a sua emissão na biosfera o valor de 2×10^9 g/ano, tendo em consideração apenas a quantidade produzida por esta alga, já que, como se verificou, a indução da produção de HOBr, pela luz, não foi verificada noutras algas testadas.

Tal como anteriormente o ácido hipobromoso pode reagir com matéria orgânica dissolvida na água do mar, conduzindo à formação de compostos bromados instáveis que originam tribromometano. Esta conclusão é apoiada pela observação de que a cloração de material orgânico dissolvido em água doce conduz à formação de triclorometano e outros metabolitos voláteis [31].

Foi também demonstrado que as bromoperoxidasas contendo vanádio participam em reacções de cloração *in vitro* [32], embora estas tenham uma velocidade muito menor quando comparadas com as reacções de bromação. Esta activida-

de enzimática pode ser responsável pela formação de clorobromometano que é libertado por algumas algas. As taxas de halogenação encontradas variam entre 1 e 10 µg de composto por grama de alga por dia.

O clorometano é produzido naturalmente em maior quantidade que os outros halogenetos orgânicos voláteis (ver tabela 4) e parece ser, contrariamente aos outros halometanos, tanto de origem terrestre como de origem marinha. Pesquisas realizadas por Harper *et al.* [33,34] e Turner *et al.* [35] mostraram que diversos fungos, entre eles muitas espécies da família Hymenochaetaceae produzem aquele composto como metabolito secundário. Investigando 63 espécies desta família Harper *et al.* [36] observaram que mais de 50% daquelas espécies eram susceptíveis de sintetizar clorometano. Este facto sugere que os *habitats* terrestres poderão ser também uma fonte de produção deste composto. Esta hipótese é apoiada pelo aumento dos teores atmosféricos de clorometano quando se verificam incêndios nas florestas³. Todavia, Wuosmaa e Hagen [14] mostraram que algas marinhas produzem halometanos via metiltransferase, enzima que catalisa a metilação de iões cloreto, brometo e iodeto na presença de δ - adenosil - metionina (doador do grupo metilo). A actividade deste enzima foi detectada em extractos de células preparados a partir do fungo *Phellinus promaceus*, da alga marinha *Endocladia muriceta* e do *Mesembryanthemum crystallium*, designado usualmente por planta do gelo. A reactividade deste enzima em relação aos diferentes halogenetos segue, por ordem decrescente, a maior electronegatividade, não sendo o ião fluoreto sequer substrato. Estes factos podem ser explicados com base no facto de a velocidade de reacção de um carbocatião com o ião halogeneto depender do carácter nucleófilo do anião aceitador. Foi também proposto que o clorometano e o bromometano atmosféricos seriam produzidos através de uma biossíntese interméd-

dia de iodometano [38]. Segundo esta ideia, algas marinhas e/ou o fitoplancton sintetizariam iodometano, o qual sofre uma reacção de substituição com iões cloreto ou brometo na água do mar para produzir o respectivo halometano. Todavia, experiências com *E. muriceta* não apoiaram esta teoria. Na verdade, quando células ou extractos de células da *E. muriceta* são incubados em mistura reaccional com água do mar apenas se forma clorometano; a síntese enzimática do iodometano e bromometano requer uma quantidade suplementar do respectivo ião, na mistura reaccional.

Conforme se referiu, antes, ponto 2.2, a função fisiológica dos halometabolitos não é bem conhecida, tendo sido referidas três possibilidades. No que se refere ao clorometano Harper *et al.* [39-41] demonstraram, porém, que este composto poderia agir como doador do grupo metilo na biossíntese dos ésteres metílicos dos ácidos benzóico e furóico, e na metilação de fenol e de butirato no fungo *P. promaceus*. Em fungos que não libertam clorometano foi também observada a metilação via clorometano. Esta observação sugere que o clorometano é um intermediário na biossíntese de produtos não halogenados, o que corresponde à terceira função fisiológica referida no ponto 2.2. De facto, este composto actua como doador de grupos metilo na síntese do álcool veratrílico nos fungos *Phanerochaete cheyscoporium*, *Phlebia radiata* e *Coriolus versicolor* que decompõem a lenhina [42]. O álcool veratrílico tem de facto um papel chave na degradação da lenhina, um dos componentes fundamentais da biomassa da Terra. Foi assim proposto [42] que os fungos que decompõem a lenhina possuem um sistema multi-enzimático, no qual a biossíntese do clorometano está acoplada com a sua utilização para a metilação do precursor do álcool veratrílico, sem qualquer libertação significativa de clorometano para o meio exterior. Resultados posteriores de Harper *et al.* [43] apoiam esta hipótese.

3.4 Compostos halogenados voláteis na água do mar e sua libertação para a troposfera

Foram realizadas várias determinações do teor de compostos halogenados voláteis na água do mar, mas os dados foram obtidos em condições diferentes e apresentam uma elevada dispersão.

Para o oceano Ártico, considerando uma concentração média de 5,5ng/l na superfície das águas, foi estimado um fluxo anual de 10⁹g de tribromometano para a atmosfera [18]. É de notar que este valor constitui um limite superior, podendo ser afectado por variações sazonais, pela cobertura de gelo e intensidade da luz. Dados sistematizados relativos às quantidades de tribromometano na Antártica são escassos. A concentração de tribromometano nestas águas é, no entanto, inferior à indicada para o oceano Ártico. Refira-se ainda, o facto de a concentração de tribromometano na zona costeira ser superior à encontrada em mar aberto [18].

O valor anual global, de tribromometano, produzido em todos os oceanos é estimado em cerca de 10²⁹, isto é, 1 milhão de toneladas/ano [44]. Na água do mar este composto é hidrolizado muito lentamente. A determinação das concentrações de vários compostos bromados voláteis entre 40°N e 75°S por Perkett *et al.* [44], sugere que o tribromometano é a maior fonte natural de bromo na atmosfera. Na atmosfera o seu tempo de vida é reduzido, podendo ter uma duração de apenas duas semanas [43]. Devido a este facto, é improvável que quantidades significativas de tribromometano atinjam a estratosfera.

Outros compostos bromados (bromometano, clorodibromometano, dibromometano), foram também detectados nas águas superficiais do Atlântico, tanto Norte como Sul. Em amostras de água colhidas no Atlântico Norte estes compostos encontram-se em concentrações bastante elevadas (>6ng/l) [17].

Nas determinações pioneiras feitas por Lovelock [45] durante os primeiros meses de 1975 ao largo de Kimmeridge (Inglaterra) obtiveram-se maiores valores de clorometano, seguidos dos de bromometano e finalmente de iodometano na água do mar.

Um estudo quantitativo pormenorizado da distribuição dos valores de concentração para três halometanos - clorometano, bromometano e iodometano - na superfície das águas da zona leste do Oceano Pacífico foi levado a cabo por Singh *et al.* [46]. Esses valores estão representados na tabela 3.

Com base nestes valores, verifica-se que existe uma boa correlação entre os valores de concentração do clorometano e do bromometano. Este facto sugere a existência de uma fonte de produção comum para estes dois halometanos. Curiosamente, não se observa qualquer relação entre os valores de concentração do iodometano e os outros halometanos.

No mesmo estudo realizado por Singh *et al.* [46], determinaram-se variações de concentração de halometanos na troposfera, na zona leste do Pacífico entre as latitudes 40°N e 32°S, ver figura 5.

Tabela 3 - Halometanos na superfície da água no Oceano Pacífico (Este) Dezembro de 1981 [46] (concentrações em ng/l)

Latitude	Temperatura Água (superfície) (°c)	Profundidade (m)	Halometano		
			CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
29.21	17.8	3.6	6.3	0.5	0.7
23.71	22.0	3.1	9.9	0.7	1.0
22.68	22.2	3.1	41.8	3.7	0.9
20.19	27.4	3.0	18.1	1.5	1.0
19.59	27.3	3.2	14.7	1.0	0.9
17.12	28.3	3.0	10.8	1.2	1.2
16.29	28.8	3.1	10.6	1.2	1.2
13.49	28.7	3.0	9.4	0.9	1.2
12.62	27.3	3.4	9.9	0.7	0.7
10.55	27.4	3.9	10.3	1.0	0.4
9.67	26.5	3.8	10.8	0.5	0.6
6.85	26.9	3.7	8.4	1.0	0.8
5.76	26.0	3.4	6.8	1.0	0.7
3.13	26.0	2.2	10.0	0.6	0.7
1.88	25.5	1.7	6.5	0.7	0.6
4.99	23.9	0.5	6.4	1.0	0.7
-3.96	22.2	3.5	14.6	2.6	0.7
-5.11	20.9	4.2	7.6	0.7	1.2
-7.67	22.0	4.1	6.4	1.0	1.8
-8.68	21.2	5.4	10.6	1.5	3.2
-8.99	21.0	1.8	22.5	2.9	2.4
-9.50	21.5	3.8	9.8	1.2	6.8
-11.70	19.4	0.4	8.7	1.9	4.2
-12.83	19.0	0.6	10.6	1.1	3.7
-16.93	21.0	3.2	26.7	—	3.5
-18.23	20.2	4.3	8.6	0.8	1.3
-22.35	19.0	4.5	6.6	0.5	1.6
-23.61	19.3	1.5	8.1	0.6	1.8
-27.60	16.3	3.6	7.2	0.9	0.9
-28.95	16.0	4.2	7.7	0.8	0.9

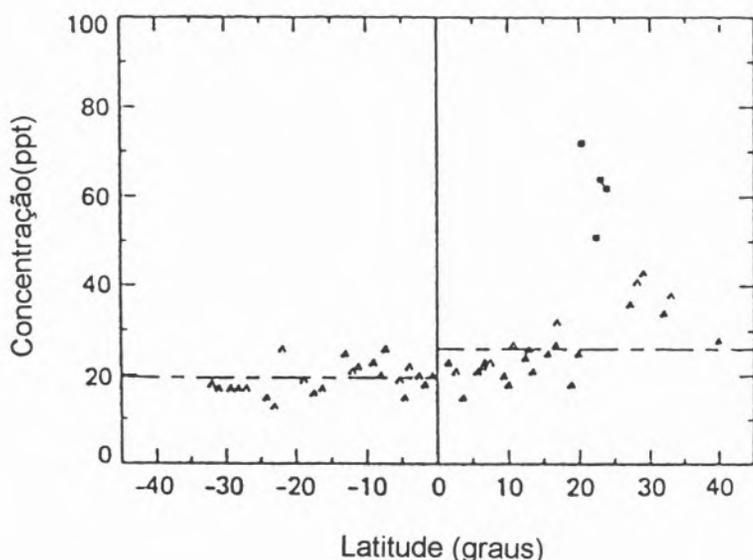


Figura 5 - Distribuição em latitude dos halometanos [46]

Esta figura mostra uma concentração média de clorometano de 630ppt (1:10¹²) na atmosfera sobre a região estudada. Este valor médio é quase idêntico nos dois hemisférios. Contrariamente ao verificado por Rasmussen *et al.* [47], não se observou qualquer elevação nos níveis de clorometano próximo do Equador. Este comportamento uniforme está em concordância com os resultados obtidos anteriormente por Singh *et al.* [48] numa região diferente do Oceano Pacífico. A semelhança do que ocorre com o tribromometano, também neste caso foi observada emissão de clorometano para a atmosfera. De acordo com as estimativas este composto parece contribuir em cerca de 25% para o total do cloro atmosférico, sendo 75% provenientes de compostos sintetizados industrialmente [49]. Como a produção natural é muito elevada e processa-se há centenas de milhões de anos, este facto poderá resultar da retenção dos compostos halogenados na água do mar e do seu menor tempo de vida médio na atmosfera. É, no entanto, de referir que nestas determinações nem

sempre é fácil distinguir a componente natural da antropogénica.

Na tabela 4 resumem-se os teores estimados, actualmente aceites, da produção anual de diversos halometanos, tanto os de proveniência natural, como antropogénica (adaptada de [50]), podendo verificar-se que a produção anual de clorometano de origem natural é de facto muito maior do que a de origem antropogénica, o que constitui uma observação cuja importância não se pode ignorar.

Após estas considerações sobre a produção natural de compostos halogenados e sua distribuição na atmosfera, vai ver-se qual o efeito que estes poderão ter no ozono atmosférico.

Tabela 4 - Produção global de alguns halometanos, sua proveniência e valores estimados [50]

Composto	Fonte	Quantidades (g/Ano)
CH ₃ I	Natural (oceanos)	0.3 – 2.0 x 10 ¹²
CH ₃ Br	Natural (oceanos)	0.3 x 10 ¹²
	Antropogénica	0.05 – 0.08 x 10 ¹²
CH ₃ Cl	Natural (oceanos)	2.5 – 5 x 10 ¹²
		0.03 – 0.3 x 10 ¹²
CHBr ₃	Natural (oceanos)	10 ¹²
	Natural (macroalgas)	cerca de 10 ¹⁰
	Antropogénica	0.6 – 6 x 10 ⁹

4.0 PAPEL DO OZONO NO BALANÇO ECOLÓGICO DA TERRA

4.1 Distribuição do ozono na atmosfera e mecanismos da sua formação e sua destruição

O ozono tem um papel crítico no balanço ecológico da Terra. É produzido continuamente na estratosfera, a altitudes acima dos 30Km da superfície terrestre, onde a radiação solar induz a sua formação após a fotodissociação do dióxigénio na seguinte reacção global:



Embora a maior formação de ozono se verifique nas zonas tropicais, os seus teores mais elevados encontram-se nos pólos. Provavelmente este facto está associado, como se referiu no ponto 3.4, com as maiores percentagens de halometanos nas latitudes mais baixas. Na realidade, foram observadas variações significativas no teor de ozono tanto em ciclos temporais como na sua distribuição espacial.

A concentração máxima de ozono encontra-se entre as altitudes de 20-27 km, com uma concentração média que varia entre os 4-8 p.p.m., em unidades de volume, mas pode atingir o valor de 10 p.p.m., contribuindo para essa variação factores como a temperatura e o grau de iluminação solar [51]. Cerca de

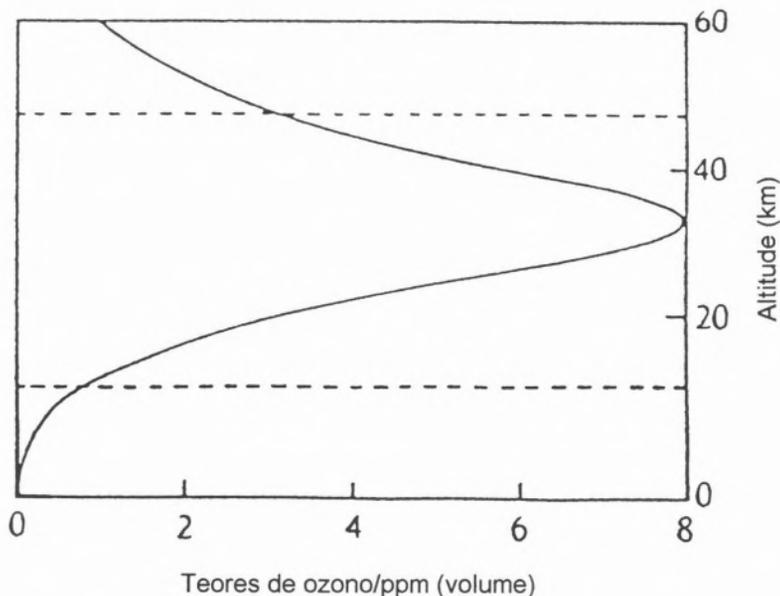


Figura 6 - Distribuição do ozono em altitude [1]

90% do teor total de ozono da Terra está localizado na estratosfera, ver Figura 6 [1].

Para se verificar estacionaridade cinética no teor global de ozono é necessário que se verifique a sua destruição de modo a que o balanço global se mantenha. Nessa destruição estão envolvidos óxidos de azoto, de enxofre e de halogéneos, espécies muito reactivas contendo hidrogénio e oxigénio, e mesmo o próprio dióxigénio [52]. Por outro lado, substâncias oxidáveis contribuem também para as reacções de destruição do ozono, designadamente na troposfera, entre as quais os VOCH's, o monóxido de carbono e o metano têm um papel significativo.

4.2 O buraco do ozono na estratosfera - observações e hipóteses explicativas

O chamado "buraco" de ozono foi observado pela primeira vez na Antárctica, o que permitiu concluir que a química desta região é bastante invulgar, em especial por causa das baixas temperaturas que aí ocorrem.

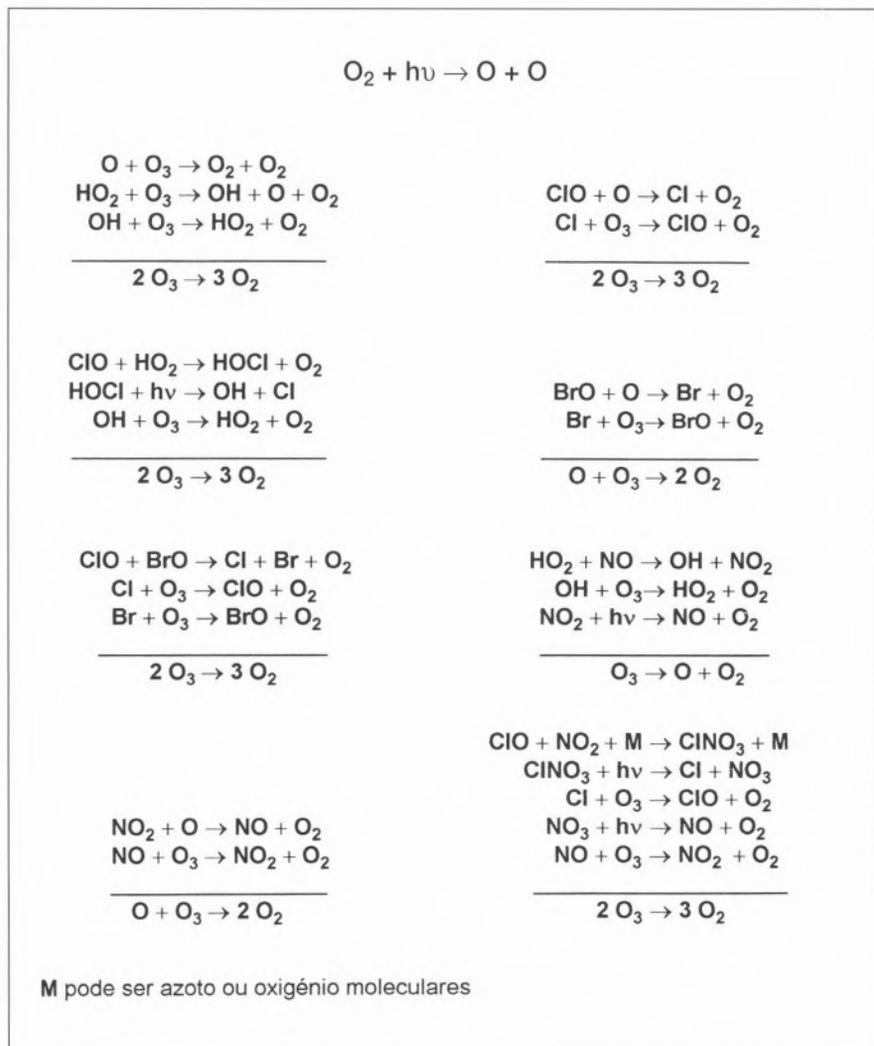
Estudos posteriores permitiram concluir que a natureza da estratos-

fera polar Ártica era semelhante, em muitos aspectos, a estratosfera polar Antártica; no entanto a perda de ozono sobre o Ártico ocorre numa escala muito menor do que sobre a Antártica [53].

As reacções que têm sido indicadas como responsáveis pela destruição apresentam-se no esquema 1 (adaptado de [54]).

Aparentemente, porém, estas reacções necessitam de uma superfície reactiva, que pode ser constituída por cristais de gelo de ácido nítrico tri-hidratados [55], o qual pode ser proveniente dos óxidos de azoto.

Esquema 1- Algumas reacções envolvendo oxigénio na atmosfera (adaptado de[54])



Daqui o facto de se darem sobretudo nas regiões polares onde tais cristais se podem formar a grandes altitudes. Pesquisas em laboratório confirmaram que o ácido nítrico tri-hidratado forma um sólido a uma temperatura mais elevada que a de formação do gelo, o que aumenta a frequência de ocorrência de superfícies reactivas na estratosfera. Aí dão-se reacções envolvendo compostos contendo azoto e cloro, que levam a formação de espécies mais reactivas em relação ao ozono, de que resulta a diminuição deste na estratosfera. Estes fenómenos ocorrem logo após o Inverno, podendo a sua acção máxima levar semanas a meses porque a radiação U.V. é rapidamente atenuada na grande massa de ar presente devido aos baixos ângulos de elevação do Sol.

No Ártico, o fenómeno de diminuição da camada de ozono ocorre em menor escala. Isto deve-se ao facto das temperaturas nesta região serem mais elevadas e o clima mais variável, não permitindo assim a formação e/ou manutenção das nuvens estratosféricas polares.

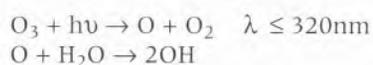
Foram, contudo, propostos outros mecanismos de destruição do ozono baseados em observações na atmosfera do Ártico. Por exemplo, Barrie *et al.* [56], notaram que o fenómeno de diminuição do ozono naquela região estava também relacionado com o aumento de espécies atmosféricas contendo bromo o qual teria origem na fotólise do tribromometano. No entanto, o bromo produzido por esta via encontra-se em quantidades que são insuficientes para provocar tal diminuição do ozono. Foram sugeridas outras possibilidades, tais como que o radical bromo seria resultado da decomposição fotoquímica de BrNO_2 [57]. No entanto, a formação de BrNO_2 e a sua existência em quantidades apropriadas requer também um tempo de residência deste composto na atmosfera superior ao observado. Foram também propostos mecanismos envolvendo mais do que uma espécie, por exemplo os óxidos de cloro e bromo (ver esquema 1). Todavia, estas espécies só são activas na pre-

sença de radiação solar no visível ou no ultravioleta próximo, para concentrações maiores do que 1200 e 5ppt (1:10¹²) de ClO e BrO, respectivamente, e se a concentração de NO_x (soma de espécies como NO, NO_2 e N_2O_5) for muito reduzida [53].

Uma outra causa importante da destruição da camada de ozono estratosférico poderá ser o fenómeno das erupções de energia solar (jactos electrónicos) com origem nas manchas solares que incidem periodicamente e causam os fenómenos da "aurora boreal". Foi sugerido que estes jactos podem danificar a camada de ozono estratosférico apresentando-se como prova a distribuição da sua energia nas zonas mais afectadas que coincide exactamente com a destruição observada [58]. De tudo isto pode concluir-se que o fenómeno da destruição da camada de ozono é bastante mais complexo do que poderá julgar-se e necessita de uma correcta avaliação de todos os factores que nele influem, sua origem, reactividade e dinâmica na atmosfera.

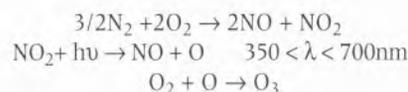
4.3 A manutenção do teor do ozono na troposfera: acção antropogénica e papel dos organismos biológicos

Se a presença do ozono estratosférico é essencial para a vida na Terra por servir de filtro às radiações ultravioletas de maior energia (ver Introdução) já a sua presença na troposfera é nociva para os seres vivos dado o seu elevado poder oxidante (e, pela mesma razão, afecta também directa e indirectamente as actividades económicas). Na verdade é conhecido o papel do ozono no envelhecimento (peroxidação) do tecido epitelial (epiderme), o seu efeito na maior incidência de afecções respiratórias, por exemplo a asma, e a sua possível influência na seca e consequente destruição de árvores. Deve pois recordar-se as reacções



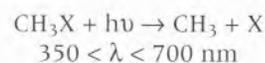
que conduzem à formação do radical OH, extremamente reactivo e perigoso para os seres vivos. É, aliás, este radical que reage com o dióxido de enxofre para dar o trióxido, o qual na presença de água se transforma em ácido sulfúrico e dá origem ao fenómeno das chuvas ácidas.

Muito do ozono que se encontra na troposfera deriva de reacções provocadas por poluentes derivados da acção antropogénica. Verificou-se assim, nos últimos anos, um aumento dos teores de ozono especialmente nas zonas urbanas e industrializadas. Por exemplo, quando oxigénio e azoto são aquecidos, formam uma mistura de óxidos que pode produzir ozono:



Como antes se referiu, outras reacções que envolvem, por exemplo, monóxido de carbono, hidrocarbonetos como o metano (produzido naturalmente por bactérias metanogénicas) e compostos orgânicos halogenados voláteis destroem o ozono. As variações do ozono na troposfera seguem assim ciclos extremamente complexos tendo sido registados variações muito acentuadas ao longo de períodos curtos, mesmo em regiões distantes de zonas urbanas, por exemplo no Ártico (Svalbard na Europa [4] e Alert no Canadá [56]). Foi mesmo observada uma variação inversa entre os teores de bromo na troposfera (que se julga proveniente de origem biológica) e os teores de ozono na mesma zona, como se mostra na fig. 7 [56]

Na verdade, tal como os CFC, os compostos halogenados voláteis, em especial os iodo- e bromometanos, podem sofrer uma reacção de fotólise por acção da absorção de radiação solar produzindo o halogéneo no estado atómico:



Como se viu no esquema 1, os átomos de halogéneo reagem com o ozono de forma catalítica, podendo

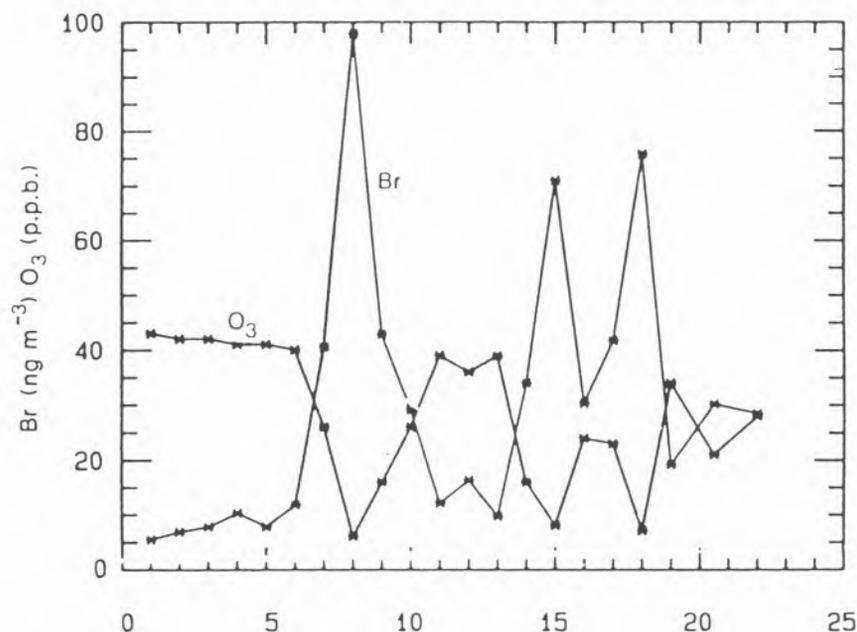


Figura 7 - Comparação dos níveis médios diários de Br e O₃ em Alert, Canadá, em Abril de 1986 [56]

haver ainda a participação de outras espécies. Em contraste com os iodo-metanos e os bromometanos, o clorometano e outros hidrocarbonetos clorados parecem não sofrer fotólise na troposfera, pelo menos no mesmo grau. Assim o seu tempo de vida é suficientemente longo para poderem atingir a estratosfera e aí, por reacção fotoquímica, dar origem a Cl atómico estimando-se que cada átomo de Cl possa destruir até 100000 moléculas de ozono [59]. Deste modo, a destruição do ozono da estratosfera não pode atribuir-se exclusivamente a cloro proveniente dos CFC's, tal como correntemente se julga por incorrecta informação.

Pode assim concluir-se que, na troposfera, os compostos halogenados, sobretudo de origem natural, mas também outras substâncias oxidáveis, em especial o metano têm um papel regulador essencial na manutenção do teor de ozono em níveis baixos. Isto é, cingindo-nos apenas ao caso dos compostos halogenados nos quais se concentrou a atenção, os seus efeitos do ponto de vista biológico são opostos na estratosfera (prejudicial) e na troposfera (benéfico).

5. CONCLUSÃO

Nos últimos anos foram observadas várias alterações nos sistemas atmosféricos. Não restam dúvidas que a actividade humana criou uma rede complexa de novos fenómenos como sejam o efeito estufa, as chuvas ácidas, o nevoeiro fotoquímico, e a destruição da camada de ozono, cujos efeitos certamente dramáticos a longo prazo são ainda imprevisíveis. Na verdade, estes fenómenos podem provocar mudanças importantes na química da atmosfera a nível global ou regional pelo que se torna necessário compreender a origem e os mecanismos de formação/destruição das espécies envolvidas. Como se viu, se os compostos do tipo CFC reagem com o ozono estratosférico, também os compostos halogenados voláteis de origem biológica devem ser tomados em linha de conta na complexa química atmosférica, pois são produzidos em quantidades elevadas há muitas centenas de milhões de anos.

Um melhor conhecimento do papel dos organismos vivos na regulação dos teores de ozono atmosférico implicará estudos mais aprofundados, sendo interessante, por exemplo, investigar nas algas as associa-

ções entre o seu período reprodutor, a sua produção de compostos halogenados voláteis e os seus conteúdos em polifenóis (que levam à formação dos ácidos húmicos), fenómenos que acontecem na mesma altura do ano, mas que nunca foram verdadeiramente correlacionados [15][60].

Não podem, por outro lado, ignorar-se diversos fenómenos que podem provocar, pelo seu carácter irregular, efeitos bastante complexos na química global da atmosfera. Por exemplo os incêndios e a actividade vulcânica produzem diversos produtos, voláteis que provocam alterações acentuadas na composição da atmosfera. Por seu lado, as cinzas expelidas pelos vulcões podem actuar como catalizadores de reacções daqueles produtos causando, desta forma, situações imprevisíveis. Para dar um exemplo de diferente natureza, o dimetilssulfureto produzido pelo fitoplancton marinho está na base da formação do núcleo de condensação das nuvens [61] e é conhecido o papel destas em muitos processos dinâmicos da atmosfera. Foi também já referido que muitas algas produzem grandes quantidades de compostos halogenados voláteis (aumentando essa produção em estado de grandes carências de nutrientes) [62], os quais têm um papel importante na regulação do ozono atmosférico. Significa, portanto que são diversos os factores que actuam no equilíbrio global do planeta.

Neste trabalho pretendeu-se chamar a atenção para algumas das múltiplas causas e complexas relações entre a actividade natural dos organismos vivos e a atmosfera envolvente da Terra, que podem ter consequências na dinâmica global do planeta. É possível concluir que apenas com o conhecimento mais aprofundado sobre a produção natural de diversos compostos, bem como sobre a sua difusão, comportamento termodinâmico e reactividade na atmosfera, e ainda um melhor conhecimento desta e da sua interacção com as radiações solares, se poderá ter uma atitude mais ponderada sobre os equilíbrios dinâmicos entre

as formas vivas e a Terra. Parece confirmar este facto a recente determinação experimental sobre a menor intensidade do fenómeno de redução da espessura da camada de ozono, embora nenhuma das projecções apresentadas o tivesse previsto a tão curto prazo [63]. O sistema de interacções ambientais é, de facto, extremamente complexo e tem de ser olhado de uma forma holística. Deste modo, sem pôr em causa, antes pelo contrário, as fundadas preocupações a ter com os efeitos da acção do Homem sobre o equilíbrio ambiental, há que evitar o estabelecimento de relações directas, redutoras e simplistas, frequentemente especulativas e nem sempre desintressadas.

† Este trabalho corresponde a uma adaptação parcial do Seminário I da Licenciatura de C. M. Matoso

Agradecimentos

O apoio dado no ponto de vista bibliográfico pelo Professor Carlos Nieto Castro da Faculdade de Ciências de Lisboa e à Doutora Maria de Fátima Guedes da Silva na elaboração da figura 1.

As investigações próprias referidas no presente artigo são suportadas pelo programa PRAXIS, contrato PRAXIS/2/2./QU1/14/94.

* Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa - Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa no Instituto Rocha Cabral

** Centro de Química Estrutural - Instituto Superior Técnico

NOTAS

¹ A medição do teor de ozono na atmosfera é feita considerando uma coluna contendo todo o ozono correspondente. À pressão de 1 atm a altura correspondente a todo o ozono seria de 3mm, mas a sua distribuição varia com a altura [1].

² O cheiro a "maresia" que é mais intenso nas praias de elevada população de algas parece ser devido, essencialmente, à presença de iodometano.

³ Calculou-se que os incêndios contribuem com cerca de 5% dos compostos que são potenciais destruidores do ozono da troposfera [37].

REFERÊNCIAS

1. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications, 2nd Ed., 1991.
2. J. M. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **249** (1974) 810-812.
3. R. E. Dickinson, R. J. Cicerone, *Nature* **319** (1986) 109-115.
4. Comissão das Comunidades Europeias *Chemistry in the Atmosphere* (EUR15351 EN), Bruxelas, 1993.
5. G. W. Gribble, *J. Chem. Ed.* **71** (1994) 907-911.
6. M. J. Prather, R. T. Watson, *Nature* **344** (1990) 729-734.
7. K. L. Kirk, *Biochemistry of the elemental halogens and inorganic halides*, Plenum Press, Nova Iorque, 1991.
8. S. L. Neidleman, J. Geigert, *BIOHALOGENATION: principles, basic roles and applications*, Ellis Horwood pubi, Chichester, 1986.
9. E. de Boer, Tese de Doutoramento, Universidade de Amesterdão, 1988.
10. J. W. Van Schijndel, Tese de Doutoramento, Universidade de Amesterdão, 1994.
11. R. J. P. Williams, J. J. R. Fraústo da Silva, *The Natural Selection of the Chemical Elements*, Oxford University Press, Oxford, 1995 (no prelo).
12. S. J. Wratten, D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1977) 7367-7368
13. P. J. Valerie, J. Oliver, W. Fenical, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3401-3407
14. A. M. Wuosmaa, L. P. Hagen, *Science* **249** (1990) 160-162.
15. R. Wever, *Nature* **335** (1988) 501.
16. P. M. Gschwend, J. K. MacFarland, K. A. Newman, *Science* **227** (1985) 1033-1036.
17. Th. Class, R. Kohnle, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **4** (1986) 429436, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
18. R. Theiler, J. C. Cook, L. P. Hager, J. F. Siuda, *Science* **202** (1978) 1094-1096.
19. W. Fenical, *Recent Adv. Phytochem.* **13** (1982) 219-239, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
20. J. A. Bureson, R. E. Moore, P. P. Rohler, *J. Agric. Food Chem.* **24** (1976) 856-861, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
21. W. Fenical, *Tetrahedron Lett.* **51** (1974) 4463-4466.
22. D. Dyrssen, E. Fogelqvist, *Oceanol. Acta* **4** (1981) 313-317, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
23. E. Fogelqvist, B. Josefsson, C. Roos, *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 479-482.
24. M. Kryssel, *Mar. Chem.* **33** (1991) 187-197, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
25. R. Wever, M. G. M. Tromp, J. W. P. M. van Schijndel, E. M. Vollenbroek, R. L. Olsen, E. Fogelqvist, *The biogeochemistry of global change: radiative trace gases* (Oremland Eds.), Chapman & Hall, Nova Iorque, s. d., 811-824.
26. A. Butler, J. V. Walker, *Chem. Rev.* **93** (1993) 1937-1944.
27. J. J. R. Fraústo da Silva *et al.*, em preparação.
28. R. N. White, *Arch. Microbiol.* **132** (1982) 100-102, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
29. R. Wever, *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halometanes*, (Ed. J. E. Rogers, W. B. Whitman) American Society for Microbiology, Washington, DC (1991) 277-285.
30. R. Wever, M. G. M. Tromp, B. E. Krenn, A. Marjani, M. Van Tol, *Environm. Sci. Technol.* **25** (1991) 446-449.
31. F. E. Scully, G. D. Howell, R. Kravitz, J. T. Jewell, V. Hahn, M. Speed, *Environm. Sci. Technol.* **22** (1988) 537-542, citado de R. Wever, M. G. M. Tromp, B. E. Krenn, A. Marjani, M. Van Tol, *Environm. Sci. Technol.* **25** (1991) 446-449.

32. H. S. Soedjack; A. Butler, *Inorg. Chem.* **29** (1980) 5015-5017.
33. D. B. Harper, *Nature* **315** (1985) 55-57.
34. D. B. Harper, J. T. Kennedy, *J. Gen. Microbiol.* **132** (1986) 1231-1246, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
35. E. M. Turner, M. Wright, T. Ward, D. J. Osborne, R. Self, *J. Gen. Microbiol.* **91** (1975) 167-176, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
36. D. B. Harper, J. T. Kennedy, J. T. G. Hamilton, *Phyfochemistry* **27** (1988) 3147-3153, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
37. C. Anderson, *Nature* **348** (1985) 377.
38. O. C. Zafiriou, *J. Mar. Res.* **33** (1975) 75-80, citado de R. Wever, *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halometanes*, (Ed. J. E. Rogers, W. B. Whitman) American Society for Microbiology, Washington, DC (1991) 277-285.
39. D. B. Harper, J. T. G. Hamilton, J. T. Kennedy, K. J. McNally, *Appl. Env. Microbiol.* **55** (1989) 1981-1989, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
40. K. J. McNally, J. T. G. Hamilton, D. B. Harper, *J. Gen. Microbiol.* **136** (1990) 1509-1515, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
41. K. J. McNally, D. B. Harper, *J. Gen. Microbiol.* **137** (1991) 1029-1032, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
42. D. B. Harper, J. A. Buswell, J. T. Kennedy, J. T. G. Hamilton, *Appl. Env. Microbiol.* **56** (1990) 3450-3457, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
43. D. B. Harper, J. A. Buswell, J. T. Kennedy, *J. Gen. Microbiol.* **137** (1991) 2867-2872, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C₁ Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
44. S. A. Penkett, B. M. R. Jones, M. J. Rycroft, D. A. Simmons, *Nature* **318** (1985) 550-553.
45. J. E. Lovelock, *Nature* **256** (1975) 193-144.
46. H. B. Singh, L. J. Salas, R. E. Stiles, *J. Geophys. Res.* **88(C6)** (1983) 3684-3690.
47. R. A. Rasmussen, L. E. Rasmussen, M. A. K. Khalil, R. W. Dalluge, *J. Geophys. Res.* **85(C12)** (1980) 7350-7356.
48. H. B. Singh, L. J. Salas, H. Smigeishi, E. Scribnik, *Science* **203** (1979) 899-903.
49. World Meteorological Organization, *The stratosphere 1981: Theory and measurements*, Rep. 11, Genebra, 1982, citado de H. B. Singh, L. J. Salas, R. E. Stiles, *J. Geophys. Res.* **88(C6)** (1983) 3684-3690.
50. R. Wever, *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halometanes*, (Ed. J. E. Rogers, W. B. Whitman) American Society for Microbiology, Washington, DC (1991) 277-285.
51. J. E. Frederick, F. T. Huang, A. R. Douglass, C. A. Reber, *J. Geophys. Res.* **88(C6)** (1983) 3819-3828.
52. G. Mégie, *Northern Hemisphere Ozone Depletion: A Review in The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change* (Ed. Jack G. Calvert) Blackwell Scientific Publications, (1993?), 13.
53. W. H. Brune, J. G. Anderson, D. W. Toohey, D. W. Fahey, S. R. Kawa, R. L. Jones, D. S. McKenna, L. R. Poole, *Science* **252** (1990) 1260-1265.
54. M. J. Prather, M. B. McElroy, S. C. Wofsy, *Nature* **312** (1984) 227-231.
55. P. J. Crutzen, F. Arnold, *Nature* **324** (1986) 651-655.
56. L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, R. A. Rasmussen, *Nature* **334** (1988) 138-141.
57. B. L. Finlayson-Pitts, F. E. Livingstone, H. N. Berko, *Nature* **343** (1990) 622-625.
58. *New Scientist* (12 de Junho de 1993) 5.
59. *Chemistry in Britain* (Junho 1985) 513-514.
60. M. A. Ragan, A. Jensen, *J. exp. mar. Biol. Ecol.* **34** (1978) 245-258.
61. A. T. Jacob, *Chlorocarbons and the Hole in Ozone Layer*, Institute for Chemical Education University of Wisconsin-Madison, (1991).
62. R. J. Charlson, *Biogenic Dimethyl Sulide, Marine Aerosol and Climate: Evidence For and Against The Existence of a Climate-Stabilizing Feedback Mechanism in The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change* (Ed. Jack G. Calvert) Blackwell Scientific Publications, (1993?), 223.
63. *New Scientist* (3 de Dezembro de 1994) 12.



Equipamento de Laboratório
 Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
 Condutímetros - Agitadores - Espectrofotômetros
 Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório
 Distribuidores NORMAX

Material Didático
 Ensino Secundário e Superior
 Representantes exclusivos SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

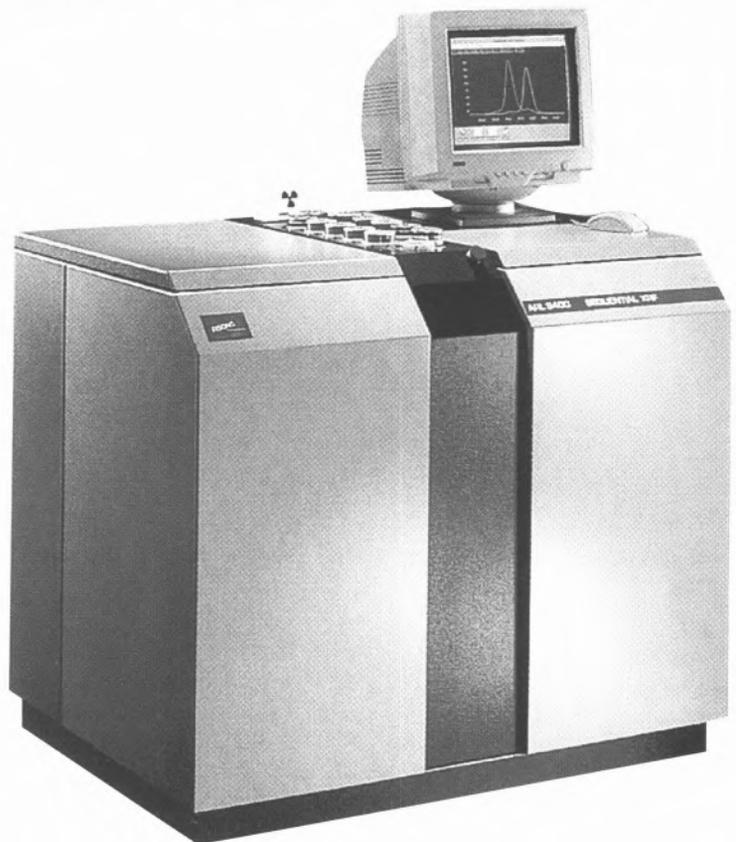
Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente
 Bom Sucesso - 2615 Alverca
 Telef. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal



O NOVO ESPECTRÓMETRO SEQUENCIAL DE FLUORESCÊNCIA DE RX POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF) DA "A.R.L." MODELO 9400 XRF INTRODUZ NOVAS DIMENSÕES NA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RX!

O novo espectrómetro da "A.R.L." foi apresentado pela primeira vez na **PITTSBURGH CONFERENCE** (Março 1995) substituindo o modelo 8410 XRF da (ARL) que deixa de se fabricar. Fundamentalmente, o novo modelo é muito semelhante a este último, mas apresenta vantagens de grande interesse para o utilizador.

- Novo tubo de raios-x com janela de 75 μ m em que o ânodo está mais próximo da janela e portanto da amostra, o que melhora a sensibilidade do instrumento e os limites de detecção.
- O Equipamento pode efectuar determinações de elementos no intervalo Be (Nr4) -u(Nr92)
- Possibilidades de aumento até 4 do número de colimadores no goniómetro de base que por sua vez tem 2 colimadores.
- Muito mais rápido na análise de amostras líquidas, uma vez que a mudança do sistema de análise de amostras para líquidas toma cerca de 1 minuto, enquanto que no modelo antigo, esta operação levava várias horas.
- O novo modelo é muito mais compacto ocupando um espaço muito menor.
- A electrónica do novo modelo é mais simples, dado que existe somente uma carta electrónica e assim as reparações são mais fáceis e mais baratas.
- O amostrador do novo modelo permite operar com 12 amostras.
- Menor consumo de energia.



Para mais informações, contactar **DIAS de SOUSA, LDA.**, Núcleo de RX

Telef. 01/ 9592316/9594462 - Fax: 01/ 9590813