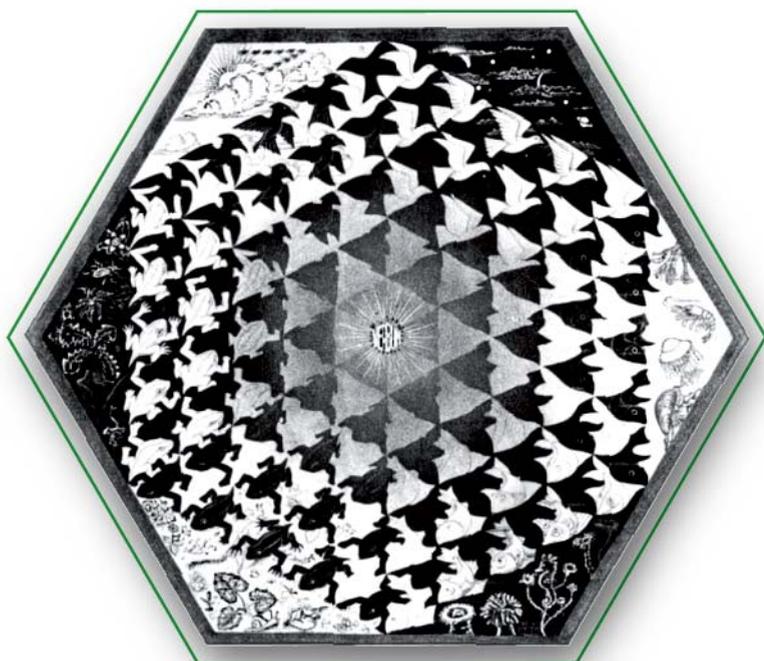


# Henrique E. Toma

# 5

Coleção de  
**Química Conceitual**

## **Química Bioinorgânica e Ambiental**



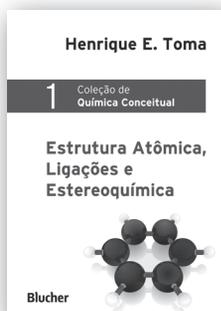
**Blucher**

**COLEÇÃO de QUÍMICA CONCEITUAL**

volume cinco

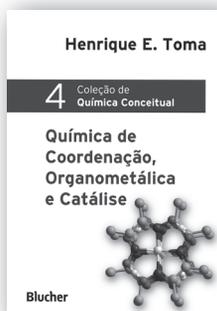
**QUÍMICA  
BIOINORGÂNICA  
E AMBIENTAL**

# Coleção de Química Conceitual



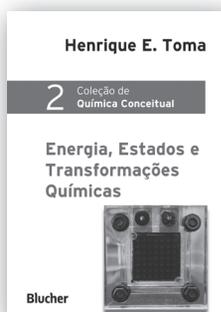
Volume 1  
**Estrutura Atômica,  
Ligações e  
Estereoquímica**

ISBN: 978-85-212-0729-0  
144 páginas



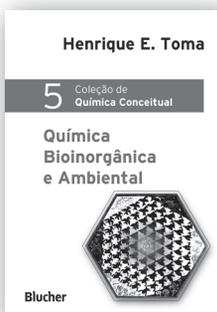
Volume 4  
**Química de Coordenação,  
Organometálica e  
Catálise**

ISBN: 978-85-212-0786-3  
338 páginas



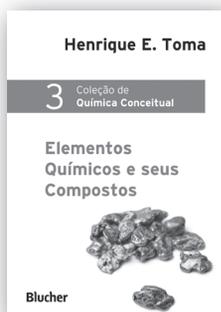
Volume 2  
**Energia, Estados e  
Transformações  
Químicas**

ISBN: 978-85-212-0731-3  
148 páginas



Volume 5  
**Química  
Bioinorgânica  
e Ambiental**

ISBN: 978-85-212-0900-3  
270 páginas



Volume 3  
**Elementos  
Químicos e seus  
Compostos**

ISBN: 978-85-212-0733-7  
168 páginas

**Blucher**

[www.blucher.com.br](http://www.blucher.com.br)

HENRIQUE E. TOMA

**QUÍMICA  
BIOINORGÂNICA  
E AMBIENTAL**

Coleção de Química Conceitual – volume cinco

*Química bioinorgânica e ambiental*

© 2015 Henrique Eisi Toma

Editora Edgard Blücher Ltda.

Imagem da capa: *Verbum* – M. C. Escher works © 2014 The M. C. Escher

Company – the Netherlands.

All rights reserved. Used by permission. <www.mcescher.com>

# Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 - São Paulo - SP - Brasil

Tel 55 11 3078-5366

**contato@blucher.com.br**

**www.blucher.com.br**

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios, sem autorização escrita da Editora

Todos os direitos reservados a Editora Edgard Blücher Ltda.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Toma, Henrique E.  
Química bioinorgânica e ambiental / Henrique E. Toma – São Paulo: Blucher, 2015.  
(Coleção de Química conceitual; v. 5)

ISBN 978-85-212-0900-3

1. Química inorgânica 2. Bioquímica inorgânica  
3. Química ambiental I. Título

15-0240

CDD 546

Índice para catálogo sistemático:  
1. Química inorgânica

À minha família,

Gustavo, Henry e Cris

A Maurits Cornelis Escher (1898-1972), brilhante artista gráfico que soube trabalhar a simetria e a dinâmica das formas, pela ilustração do tema que foi a inspiração deste livro.

Um agradecimento especial à M. C. Escher Company, pela permissão de reprodução de *Verbum* (na capa).



## PREFÁCIO

O mundo está mudando rapidamente. A natureza, cada vez mais exposta à ação do homem, com o desflorestamento crescente, a exploração desenfreada dos recursos minerais e fósseis, a contaminação das águas e do solo e a crescente liberação dos gases de efeito estufa, tem sinalizado sua resposta. Mais do que nunca, é importante entender as relações químicas com o meio ambiente e perceber como a Vida depende do delicado balanço que a sustenta no planeta. O mundo primitivo era essencialmente inorgânico. Suas impressões estão marcadas nas trilhas da Vida, moldadas pela água, o fluido inorgânico em que tudo começou.

De fato, a água privilegiou os elementos inorgânicos na seleção natural das espécies que deram origem à Vida. Hoje, o ar atmosférico proporciona o oxigênio produzido e reciclado pela Vida, aproveitando melhor os processos energéticos em conjunto com a luz, a grande dádiva do sol. A litosfera exposta no solo e em suas reservas mais profundas tem sido a fonte principal dos elementos inorgânicos e também de riquezas do planeta. Da união dos três ambientes inorgânicos primordiais, hidrosfera, atmosfera e litosfera, aconteceu a Vida. Hoje eles integram a Biosfera. Por isso, a linguagem inorgânica da Vida precisa ser compreendida, em busca da sustentabilidade. Decifrar seus segredos é o propósito deste livro.

Henrique E. Toma



# CONTEÚDO

## 1 A BIOSFERA, 13

### A constituição da biosfera, 17

Atmosfera, 18

CO<sub>2</sub> e efeito estufa, 23

CO, 26

Metano, 27

Ozônio, 27

Litosfera, 29

O ar existente no solo, 30

A água do solo, 30

A fixação do nitrogênio no solo, 31

Os nutrientes do solo, 33

Hidrosfera, 34

Água dura, 35

Água do mar, 35

Bioinorgânica: os elementos inorgânicos da vida, 37

## 2 BIOMOLÉCULAS E CONSTITUINTES CELULARES, 43

### Mono, oligo e polissacarídeos, 44

Dissacarídeos, 46

Polissacarídeos, 46

### Aminoácidos e proteínas, 48

Síntese de Merrifield, 50

### Ácidos nucleicos, 52

Síntese de proteínas, 56

### Ácidos graxos e lipídios, 57

### Digestão, 60

Polissacarídeos, 60

Proteínas, 62

Lipídios, 62

### Metabolismo, 63

### Membranas e transporte iônico, 65

O papel do magnésio, 70

O papel do cálcio, 71

- 3 ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS, 73**  
Química de coordenação biológica, 73  
Grupos prostéticos, 85  
Ionóforos, 86  
Sideróforos, 87  
Ácidos húmicos e fúlvicos, 90
- 4 METALOPROTEÍNAS E METALOENZIMAS, 93**  
Reatividade substitucional e hidrolítica de complexos, 93  
Enzimas, 98  
Metaloenzimas de zinco, 101  
    Anidrase carbônica, 102  
    Carboxipeptidase, 103  
    Fosfatases, 104  
    Álcool e formaldeído-desidrogenases, 105  
    Os dedos de zinco: fatores de transcrição genética, 106  
    Tioneínas, 106  
    Captura e transporte do oxigênio molecular, 107  
    Transporte de oxigênio pela hemocianina e hemeritrina, 115  
Vitamina B<sub>12</sub>, 116  
    Vanádio em sistemas biológicos, 120
- 5 CADEIA RESPIRATÓRIA MITOCONDRIAL E METALOENZIMAS REDOX, 123**  
Mecanismos de transferência de elétrons em complexos, 123  
    Mecanismo de esfera interna, 130  
Cadeia respiratória, 131  
    ATP-sintase, 137  
    Bloqueio da cadeia respiratória, 138  
Oxidoredutases e espécies reativas de oxigênio, 138  
    Catalase, 141  
    Peroxidases e oxigenases, 143  
    Citocromo P450, 143  
    Oxidases não hêmicas, 144  
    Xantina-oxidase, 146
- 6 FIXAÇÃO DO NITROGÊNIO MOLECULAR E METAGÊNESE, 149**  
Nitrogenase, 151  
Nitratorredutase, 153  
Nitritorredutase, 153  
Metanogênese e redução do gás carbônico, 154  
Uma ferro-hidrogenase não hêmica, 156

## 7 FOTOSSÍNTESE, 159

- Estados excitados e transferência de energia, 159
- Cadeia de transporte de elétrons na fotossíntese, 161
- PSII: sistema fotossintético II, 163
- A decomposição da água, 166

## 8 QUÍMICA BIOMIMÉTICA E SUPRAMOLECULAR, 169

- Reconhecimento molecular, 171
- Sistemas inorgânicos biomiméticos, 174
  - Compostos ionóforos-modelo, 174
  - Complexos-modelo do heme, 175
  - Complexos-modelo transportadores de oxigênio, 177
  - Complexos-modelo do citocromo P450, 180
  - Complexos-modelo para decomposição da água (*water splitting*), 181
  - Complexos-modelo da vitamina B<sub>12</sub>, 183
  - Complexos-modelo de enzimas de cobre: tirosinase, 184
  - Complexos-modelo da fosfatase, 185
  - Complexos-modelo para a fixação do N<sub>2</sub>, 185
  - Complexos-modelo para a redução do CO<sub>2</sub>, 187
- Sistemas supramoleculares, 188
- Fotossíntese artificial, 192
- Células solares fotoeletroquímicas, 194
- Alosterismo, 196

## 9 SAÚDE, NUTRIÇÃO E BIOINORGÂNICA MEDICINAL, 199

- Aditivos químicos nos alimentos, 202
- Produtos naturais, 205
- Moléculas mensageiras em sistemas biológicos, 207
  - Semioquímica, 207
- Tranquilizantes e estimulantes, 208
  - Hormônios, 210
- Moléculas que atuam no sistema cardiovascular, 213
  - Monóxido de nitrogênio, 214
  - Betabloqueadores e bloqueadores de canais de cálcio, 217
- Bactericidas e antibióticos, 218
- Bioinorgânica medicinal: metalofármacos, 220
  - EDTA: um complexante universal, 223
  - Complexantes diuréticos, 224
  - Droga de combate ao alcoolismo, 224
  - Ferro: hemocromatose, 225
  - Cobre: doença de Wilson, 226
  - Substâncias anticancerígenas, 227

- Cisplatina e análogos, 228
- Complexos de rutênio anticancerígenos, 229
- Fármacos fotoquimioterápicos, 230
- Drogas antimicrobianas e antiparasíticas, 231
- Drogas com bismuto, 233
- Compostos de ouro no tratamento da artrite reumatoide, 234
- Radiofármacos, 235
- Agentes de contraste em ressonância nuclear magnética, 238

## **10 TOXICOLOGIA, MEIO AMBIENTE E QUÍMICA VERDE, 239**

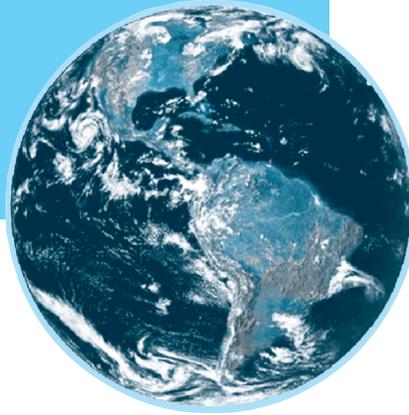
- A contaminação pela atividade agrícola, 244
  - Defensivos agrícolas, 245
- Princípios da Química verde, 247
  - O papel da prevenção, 248
  - A economia de átomos, 249
- Aspectos toxicológicos, 249
  - Toxicidade de contaminantes metálicos, 251
    - Mercúrio, 251
    - Cádmio, 254
    - Chumbo, 255
    - Arsênio, 256
- A questão do descarte das substâncias e o meio ambiente, 256
  - O problema do lixo urbano, 256
- A roda do desenvolvimento e da sustentabilidade, 258

## **11 CONVERSA COM O LEITOR, 261**

- Questões provocativas, 263

## **TABELA PERIÓDICA DA VIDA, 269**

# A BIOSFERA



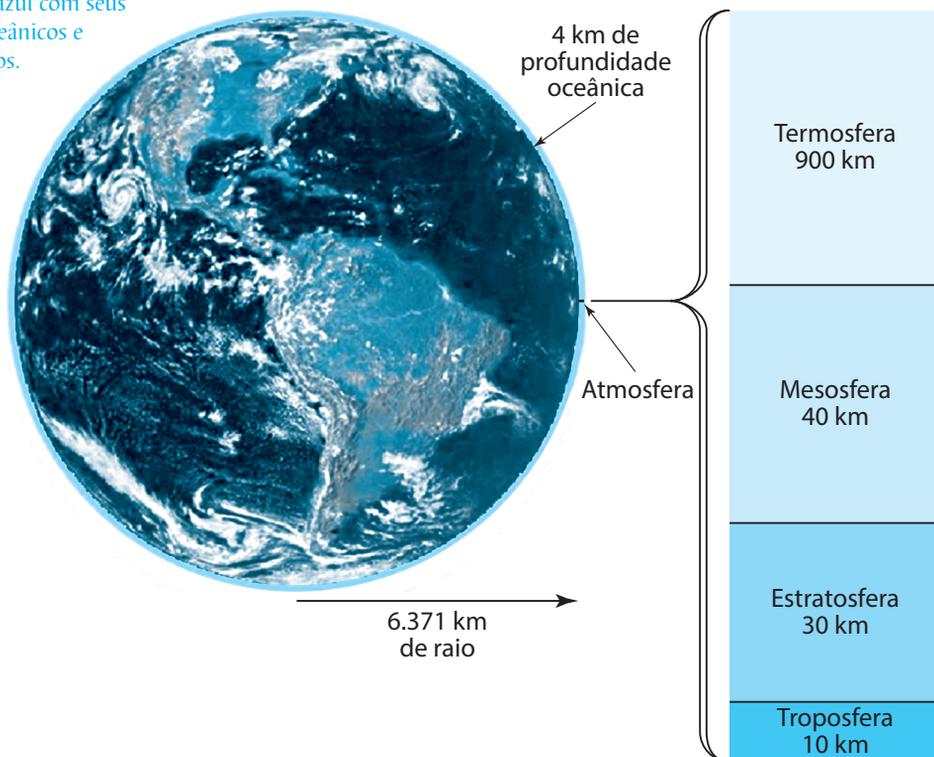
No planeta azul em que vivemos, tudo é muito especial. Por ter posição privilegiada no sistema solar, a Terra não é tão quente como Vênus, onde a temperatura média é de 462 °C, nem tão fria, como Marte ou Júpiter, onde predominam temperaturas de -50 °C e -108 °C, respectivamente.

Na realidade, a temperatura média de nosso planeta, em torno de 15 °C, também depende da composição química de seu revestimento externo, o qual absorve grande parte da luz solar, e também a reflete para o espaço universal. Seu núcleo massivo tem se mantido sempre quente por causa da enorme compressão provocada pela força gravitacional e em virtude do decaimento dos isótopos radioativos menos estáveis em seu interior. No centro do planeta, que fica a 6.371 km da superfície, a temperatura chega a 5.000 °C. O centro é composto por ferro metálico no estado sólido, e é envolvido por uma camada que vai de 2.900 km até 5.100 km de profundidade, formada por uma mistura de Fe e Ni no estado de fusão. O movimento rotacional do planeta faz com que essa camada se movimente, produzindo um campo magnético bastante intenso. Esse campo protege o planeta das partículas ionizantes, provenientes do Sol, cujo efeito seria devastador para a vida. Também serve de guia para a navegação, e até para a orientação de alguns microrganismos aquáticos e peixes, assim como de aves.

Nosso planeta ainda conta com a Lua, que, com seu movimento orbital, estabiliza a rotação da própria Terra em torno de seu eixo, além de comandar as marés e até muitos fenômenos biológicos.

**Figura 1.1**

O planeta azul com seus “filmes” oceânicos e atmosféricos.



A composição da nossa atmosfera ainda não tem paralelo em todo o Universo. A atmosfera mais parece uma fina camada de gases, quase imperceptível na escala dimensional do planeta (vide Figura 1.1). Nela, encontramos 78,1% de nitrogênio molecular ( $N_2$ ), 20,9% de oxigênio molecular ( $O_2$ ) e 0,93% de argônio (Ar), ao lado de quantidades aparentemente desprezíveis de dióxido de carbono ( $CO_2$ ; 0,031%), neônio (Ne; 0,0018%), hélio (He; 0,0005%) e hidrogênio molecular ( $H_2$ ; 0,00005%). Também encontramos vapor d'água em quantidades que chegam a 4%. Mas nem sempre foi assim. Há dois bilhões de anos, o  $O_2$  era praticamente inexistente, e o  $N_2$  imperava de forma absoluta.

Como pode ser visto na Figura 1.1, a atmosfera terrestre é dividida em quatro camadas, denominadas troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera, que se comportam como faixas, com temperaturas relativamente constantes, o que dificulta sua mistura. A primeira camada é a troposfera, com cerca de 10 km de espessura. Por estar diretamente em contato com a superfície terrestre, ela está mais sujeita aos gradientes de temperatura e às turbulências decorrentes, refletindo diretamente no clima do planeta.

Em Vênus, o  $\text{CO}_2$  compõe 96,5% da atmosfera e o  $\text{N}_2$  preenche os 3,5% restantes. O  $\text{O}_2$  é menos abundante que o Ar (0,007%). Em Marte, a situação também não é muito diferente: 95,3% de  $\text{CO}_2$  e 2,7% de  $\text{N}_2$ . O  $\text{O}_2$  representa apenas 0,13%, menos que o argônio (Ar; 1,6%). Curiosamente, 89,8% da atmosfera de Júpiter é formada por  $\text{H}_2$ , e 10,2%, He. O nitrogênio e o carbono são encontrados em quantidades muito baixas, sob a forma de amônia ( $\text{NH}_3$ ; 0,26%) e metano ( $\text{CH}_4$ ; 0,3%). Portanto, cada planeta tem características químicas próprias, bem distintas.

A composição química da litosfera é outro aspecto interessante para ser analisado. Gravuras que datam dos primórdios da Química, como a ilustrada na Figura 1.2, retratam Deus semeando a Terra com metais, e sua colheita e refino pelos homens. Essa concepção artística chama atenção para a distribuição dos elementos na crosta terrestre, embora o padrão que conhecemos seja bastante complexo, com muitas considerações a serem feitas<sup>1</sup>.

No período de formação do planeta Terra, há 4,5 bilhões de anos, os elementos abundantes, como o carbono, o magnésio, o silício, o ferro, o alumínio e o fósforo, com alta afinidade pelo oxigênio, reagiram sob temperaturas elevadas, formando uma camada de óxidos. Assim, todo o oxigênio disponível foi consumido. Essa camada tem um efeito isolante, que diminui o resfriamento do núcleo metálico. Quando a temperatura externa do núcleo foi se aproximando de 2.300 °C, os óxidos se condensaram para formar a superfície do planeta. Abaixo de 1.200 °C, elementos naturais, como o enxofre e o cloro, deram origem aos respectivos compostos com os elementos metálicos abundantes.

<sup>1</sup> O leitor poderá encontrar mais informações a esse respeito no Volume 4 desta coleção.

**Figura 1.2**

Deus semeando os metais na Terra, com sua colheita e transformação pelo homem.

Fonte: Gravura extraída do livro *Aula Subterrânea* de Lazarus Ercker, Frankfurt, 1736, reproduzida em *Uma breve história da química*, por Arthur Greenberg, São Paulo: Blucher, 2009.



Formaram-se dessa forma os sulfetos e os cloretos mine-rais encontrados na natureza. Contudo, o  $N_2$ , que é muito menos reativo, permaneceu livre na atmosfera. A natureza ainda não dispunha de meios eficientes para romper a tripla ligação ( $945 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que confere enorme estabilidade à molécula de  $N_2$ .

A origem da água em nosso planeta continua sendo um grande mistério. Se houvesse água nos primórdios da formação, ela teria reagido prontamente com os elementos metálicos, formando óxidos e produzindo hidrogênio molecular, que é abundante em planetas como Júpiter, porém é raro na atmosfera terrestre. Por isso é preciso formular outras hipóteses, até a da captura de gelo dos asteroides ou da liberação de água durante a condensação dos hidroxissilicatos existentes na crosta terrestre. O fato é que a água existe em abundância, formando um imenso lençol que cobre a maior parte da superfície terrestre. Apesar da imensidão dos oceanos, com profundidades típicas de 4 km, a espessura da camada aquosa praticamente desaparece na escala dimensional do planeta (Figura 1.1). A água,

como excelente solvente polar, acabou dissolvendo e concentrando os sais solúveis, como os cloretos de elementos metálicos, principalmente Na, K, Mg e Ca, além de nitratos e fosfatos. Por isso, atualmente, 97% da água existente é salgada, e da água doce restante, apenas 1/3 é utilizável; a maior parte se encontra congelada nos polos.

## A constituição da biosfera

Assim como o próprio Universo, as transformações no planeta continuam seguindo um fluxo incessante, sem nunca atingir o equilíbrio. Como bem retratado por M. C. Escher, na Figura 1.3, nesse quadro dinâmico em que interagem a terra, a água e o ar, aconteceu o inimaginável. Surgiu a vida.

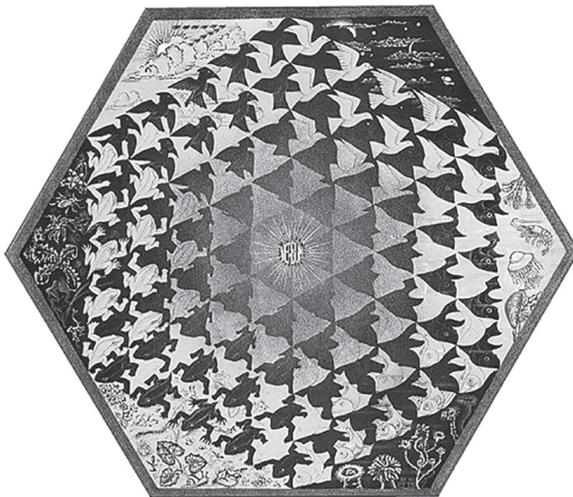


Figura 1.3  
*Verbum*, o ato da criação na concepção de M. C. Escher (1898-1972).  
Fonte: M. C. Escher works © 2014 The M. C. Escher Company – Holanda. Todos os direitos reservados. Usado com permissão.

A vida mudou o planeta, gerando a biosfera, com seus três domínios dinâmicos: a litosfera, a hidrosfera e a atmosfera. As trocas entre elas são constantes, impelidas pelo fluxo de energia que vem da luz do sol e da própria Terra. Tudo está em mudança, longe do equilíbrio, impulsionando as transformações que norteiam a evolução dos seres no planeta. No quadro de Escher, a evolução é bem perceptível, com os seres se transformando constantemente, da água para a terra, e desta para o ar, tanto no claro como no escuro, porém sem nunca chegar ao fim.

Na escala cósmica, o tempo é uma variável infinita. As transformações podem ocorrer de forma rápida demais para serem detectadas visualmente, ou, então, muito lentamente para serem percebidas em nossa efêmera existência. Contudo, no planeta, os registros de tempos não muito distantes ainda estão bem marcados nas camadas estratificadas dos solos e das rochas, nas geleiras e nos círculos concêntricos nos troncos de árvores centenárias. Eles nos levam a crer que a Natureza tem seu ritmo próprio, às vezes, perturbado por acontecimentos isolados e cataclismas. Contudo, a ação do homem, que passou a crescer exponencialmente desde o século passado, vem afetando esse cenário. A resposta da Natureza já está aparente nas mudanças globais que afetam o clima e a sustentabilidade do planeta.

## Atmosfera

Com o surgimento de vida, apareceram as algas verde-azuladas há cerca de 2,5 bilhões de anos. Estas foram dotadas de capacidade fotossintética, isto é, de decompor a água sob a ação da luz, para produzir o oxigênio molecular ( $O_2$ ) e possibilitar a síntese de carboidratos. Com isso, o oxigênio passou a se acumular na atmosfera, atingindo cerca de 1% após 1,3 bilhão de anos, período em que os organismos evoluíram para formas multicelulares e os organismos anaeróbicos primitivos desapareceram. A concentração de oxigênio na atmosfera só chegou ao nível de 10% há 500 milhões de anos, possibilitando a formação da camada de ozônio. O efeito da proteção contra radiações solares de maior energia permitiu que a vida se estendesse do mar para a terra. Ao mesmo tempo, o oxigênio passou a suportar novas formas de vida. Os primatas marcaram presença há 65 milhões de anos. O registro do homem data de apenas 5 milhões de anos, período em que o nível de oxigênio na atmosfera chegou ao patamar de hoje, de 21%.

Atualmente, na atmosfera, predominam dois elementos: o nitrogênio e o oxigênio, ao lado de 1% de vários outros constituintes, como pode ser visto na Tabela 1.1.

A atmosfera sofre a ação dos elementos naturais, como os vulcões, e das trocas gasosas na biosfera. Também sofre influência da atividade humana, principalmente na zona urbana, nas áreas de mineração e nas zonas de desmatamento

**Tabela 1.1 – Composição da atmosfera (% V), excluindo o vapor d'água**

Constituinte	Quantidade	Constituinte	Quantidade
N <sub>2</sub>	78,08	Kr	$1,14 \times 10^{-4}$
O <sub>2</sub>	20,95	H <sub>2</sub>	$5 \times 10^{-5}$
Ar	0,934	N <sub>2</sub> O	$3 \times 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	0,031	CO	$1 \times 10^{-5}$
Ne	$1,82 \times 10^{-3}$	Xe	$8,7 \times 10^{-6}$
CH <sub>4</sub>	$1,5 \times 10^{-4}$	NH <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-6}$
He	$5,2 \times 10^{-4}$	NO <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-7}$

e queimadas. Os vulcões lançam grandes quantidades de cinzas e vapores na atmosfera, enquanto as plantas emanam essências orgânicas e particulados, como os pólenes, proporcionando o odor ou o aroma característico dos campos, das matas e das florestas. A atividade microbiana, que leva à degradação dos substratos orgânicos, produz gás metano em quantidades apreciáveis. A poluição urbana é a que causa mais incômodo, pelos efeitos imediatos que provocam sobre a saúde e a qualidade de vida.

Os poluentes podem ocorrer sob a forma molecular, diluídos na atmosfera ou na forma de aerossóis ou de sólidos finamente divididos, constituindo os particulados. Os aerossóis apresentam partículas ou gotículas com diâmetros típicos na faixa de 1 a 10.000 nm (ou 10 microns, sendo  $1 \mu\text{m} = 1.000 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ m}$ ) e ocorrem sob a forma de fumaça e neblina (*smog*). Entre os particulados estão a poeira, constituída por silicatos e óxidos metálicos provenientes do solo; os sais, principalmente em regiões litorâneas; além das cinzas e da fuligem, expelidas por indústrias e queimadas. As partículas, na escala de microns, também provocam acentuada diminuição de visibilidade nas regiões urbanas.

Os particulados emanados pelos vulcões podem permanecer por muito tempo na atmosfera, cobrindo imensas regiões do planeta e diminuindo a incidência dos raios solares na superfície, com consequências climáticas bastante graves.

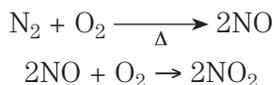
Um dos perigos associados aos poluentes em suspensão na atmosfera é o fato de serem facilmente inalados,

podendo provocar doenças de pulmão. Outro ponto está relacionado com a alta área superficial das partículas, que propicia a adsorção de moléculas e sua transformação catalítica em outras espécies. O mesmo ocorre com os aerossóis, pois a camada líquida das partículas pode servir de meio para absorção e transformação de muitas substâncias químicas. Por exemplo, o  $\text{SO}_2$  em contato com aerossóis ou particulados pode formar ácido sulfúrico, o  $\text{NO}_2$  pode formar ácido nítrico, e assim por diante.

A natureza dispõe de mecanismos eficientes, como a chuva e a neve, para a remoção dos particulados em suspensão na atmosfera. Na indústria, a emissão de particulados na atmosfera pode ser diminuída por meio de filtração, centrifugação ou precipitação eletrostática. Essa última consiste na passagem do fluxo gasoso através de redes eletrizadas que transferem carga negativa às partículas, fazendo com que sejam atraídas pelas paredes do recipiente, positivamente carregadas. Dessa forma, as partículas acabam se depositando, e podem ser removidas com facilidade.

A névoa, mais conhecida como *smog*, representa um caso especial e, ao mesmo tempo, bastante frequente de poluição, no qual vários elementos, por exemplo, fumaça, neblina e agentes químicos, interagem, formando uma manta sobre a região urbana. O *smog* é facilmente visível por quem está fora dele; por exemplo, no alto de uma montanha ou em um avião. Quem está envolvido pelo *smog* vê o horizonte com um halo marrom acinzentado.

Dois tipos de *smog* podem ser identificados. O primeiro tipo tem características oxidantes e é de natureza fotoquímica. Sua origem vem dos gases de combustão de veículos que contêm quantidades apreciáveis de óxidos de nitrogênio, formados a partir do ar superaquecido:



Na troposfera (baixa atmosfera), quando o  $\text{NO}_2$  sofre ação da luz ultravioleta com comprimento de onda na faixa de 280 nm a 430 nm, ele se dissocia, formando radicais de oxigênio:



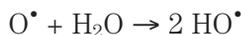
Esses radicais reagem com oxigênio molecular e formam ozônio:



Sob a ação da luz com comprimentos de onda inferiores a 320 nm, o ozônio se dissocia, formando novamente radicais de oxigênio:



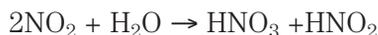
Os radicais de oxigênio formados ainda podem reagir com as moléculas de água, dando origem a radicais hidroxil, que são extremamente reativos:



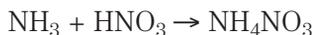
Na presença de  $\text{NO}_2$  esses radicais produzem ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ :



Ao mesmo tempo, o  $\text{NO}_2$  reage com  $\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\text{HNO}_3$ , além de ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ ; esse último, bastante instável, decompõe-se imediatamente em  $\text{NO}$  e  $\text{HNO}_3$ .

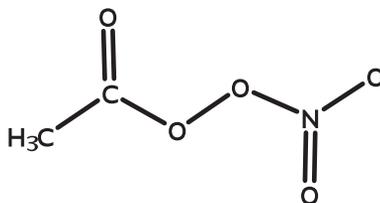


Na presença de  $\text{NH}_3$ , o ácido nítrico dá origem ao sal nitrato de amônio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :



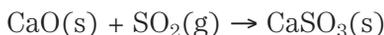
Os sais, como o nitrato de amônio, são particulados e formam aerossóis, em contato com a umidade. As partículas de aerossol acabam incorporando outras espécies geradas na atmosfera urbana, contribuindo para o *smog*.

A presença de hidrocarbonetos na atmosfera é devida tanto a fontes naturais como artificiais. Os hidrocarbonetos, como o etano, reagem com radicais OH, oxigênio molecular e NO, em uma sequência de reações, que levam à formação de espécies como o PAN (peroxyacetylnitrate = peroxinitrato de acetila).



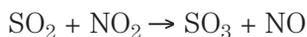
O PAN é um poluente formado a partir do acetaldeído, e atua como transportador ou armazenador de  $\text{NO}_2$ , intensificando os efeitos dos óxidos de nitrogênio na atmosfera. É particularmente crítico em nosso país, onde grandes quantidades de acetaldeído são lançadas na atmosfera pelos veículos movidos a etanol.

Um segundo tipo de *smog* é induzido pelo dióxido de enxofre (gás sulfuroso)  $\text{SO}_2$  na presença de óxidos de nitrogênio. O  $\text{SO}_2$  entra na atmosfera por meio da oxidação do enxofre e de seus compostos, tanto por via natural como artificial. Os gases vulcânicos e as águas sulfurosas de estâncias minerais apresentam alto teor de  $\text{SO}_2$ . Tanto o carvão como o petróleo apresentam teores apreciáveis de enxofre, que se convertem em  $\text{SO}_2$  no processo de combustão. No laboratório, a eliminação do  $\text{SO}_2$  pode ser feita por meio de absorção em óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , formando sulfito de cálcio,  $\text{CaSO}_3$ .



No caso do petróleo, a remoção do enxofre é feita por meio de catalisadores de dessulfurização. Esses catalisadores atuam sobre os compostos de enxofre, principalmente mercaptanas, formando enxofre elementar, que pode ser removido por deposição.

Quando lançado na atmosfera, o  $\text{SO}_2$  sofre conversão catalítica na presença de óxidos de nitrogênio e água, formando ácido sulfúrico.

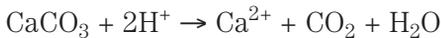


Dessa forma, o *smog* formado se apresenta extremamente irritante para o sistema respiratório.

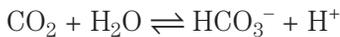
O  $\text{SO}_2$  é capaz de atacar o mármore ( $\text{CaCO}_3$ ), formando sulfito de cálcio, que é menos resistente à ação da água.



O efeito do  $\text{SO}_2$  também se faz sentir pela acidez produzida em contato com a água, contribuindo para a chuva ácida, que vem ameaçando esculturas e monumentos históricos pela ação sobre o mármore ( $\text{CaCO}_3$ ), além de prejudicar a qualidade do ar e do solo.



Embora o pH da água pura seja igual a 7, os valores encontrados nas águas naturais e reservatórios situam-se geralmente em torno de 5,6; em razão do equilíbrio



Assim, a água da chuva, com pH em torno desse valor é considerada normal. Valores bem inferiores de pH, que chegam a 2, têm sido observados em regiões altamente industrializadas. Nesses casos, a chuva é considerada ácida, e geralmente a acidez é decorrente dos óxidos de enxofre e de nitrogênio lançados na atmosfera.

O problema da chuva ácida não se restringe aos efeitos corrosivos sobre o meio urbano, porém se estende para regiões bem distantes, incluindo florestas e lagos, afetando diretamente o ecossistema. A lixiviação ácida do solo pode modificar drasticamente o transporte de nutrientes para as águas, com consequências das mais diversas para a vegetação e a vida aquática. A pulverização das áreas afetadas com cal hidratada,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ou calcário,  $\text{CaCO}_3$ , em países desenvolvidos, tem dado bons resultados, diminuindo os efeitos da chuva ácida sobre o ecossistema.

## **CO<sub>2</sub> e efeito estufa**

O  $\text{CO}_2$  é um constituinte da atmosfera considerado essencial para a existência da biosfera, pelo fato de participar da cadeia fotossintética. Entretanto, sua concentração na

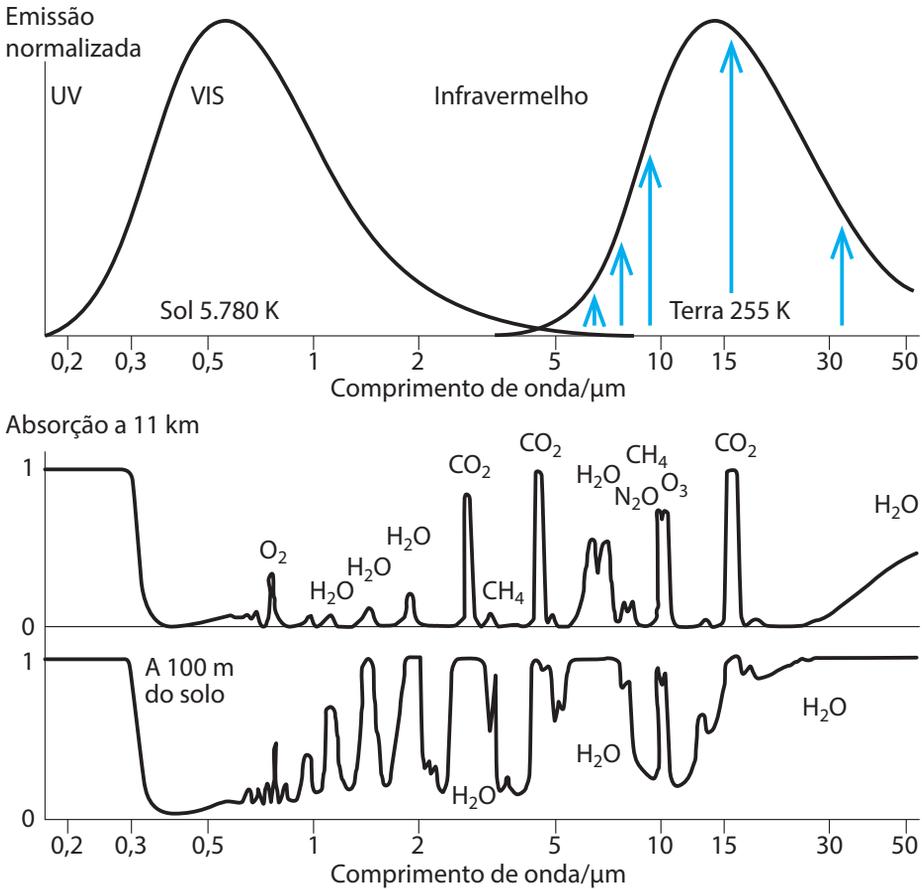
atmosfera vem aumentando acentuadamente nas últimas décadas, passando de 296 ppm, em 1900, para 320 ppm, em 1965, e 399 ppm, em 2014 (1 ppm = uma parte por milhão) acompanhando a expansão populacional e os efeitos da influência humana sobre o meio ambiente, envolvendo principalmente a queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e o carvão) e da vegetação cultivada ou natural.

O aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera reflete um desequilíbrio entre a velocidade de produção, e as velocidades de utilização na fotossíntese e de absorção pela água dos rios e oceanos, convertendo-se em  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . Essas espécies acabam se combinando com os íons de cálcio, formando  $\text{CaCO}_3$ . A maior quantidade de  $\text{CO}_2$  na atmosfera é um fator favorável para a fotossíntese, contudo existem indícios de que ela possa alterar a qualidade dos alimentos, aumentando o teor de açúcar em detrimento ao teor de proteínas.

Considerando que o  $\text{CO}_2$  não tem características tóxicas, a preocupação maior está no chamado efeito estufa. A denominação provém do fato de que, em uma estufa para cultivo de plantas, a luz que penetra pelo teto transparente, de vidro ou plástico, leva ao aquecimento do ar, que fica aprisionado em seu interior. O  $\text{CO}_2$ , bem como o vapor de água, absorve grande parte da radiação infravermelha irradiada pela superfície, após a incidência da luz do Sol, sendo dissipada sob a forma de calor.

Para compreender melhor esse efeito, é interessante comparar as curvas de emissão do Sol e da Terra com os picos de absorção dos gases de efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ) medidos a 100 m e a 11 km do solo, mostrados na Figura 1.4.

A luz solar que atinge a superfície do planeta, incluindo a atmosfera mais próxima, é absorvida, promovendo o aquecimento e os processos fotossintéticos. Em virtude do aquecimento, parte dessa energia é irradiada pelo planeta para o espaço, como se fosse um corpo negro a 255 K. A radiação emitida tem uma distribuição espectral bastante larga, centrada em torno de 15  $\mu\text{m}$ , como pode ser visto na Figura 1.4. Em baixas altitudes, a água está presente em maior concentração (0,4%) do que o  $\text{CO}_2$  (0,031%), e tem maior capacidade de absorção da radiação no infravermelho (vide Figura 1.4). Dessa forma, o  $\text{CO}_2$  deveria ser praticamente o único



**Figura 1.4** Curvas de emissão do Sol e da Terra, equivalente a corpos negros aquecidos a 5.780 e 255 K, respectivamente, e espectros de absorção dos gases de efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), medidos a 100 m e 11 km de distância do solo. As setas indicam a reabsorção da radiação emitida pela superfície, pelos gases de efeito estufa localizados na alta troposfera (11 km).

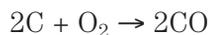
responsável pelo efeito estufa, o que, na realidade, não é verdade. O efeito estufa provocado pelos gases próximos da superfície é pouco relevante, pois eles irradiam com a mesma temperatura local, como se fosse um único corpo negro.

À medida que nos distanciamos da superfície, a temperatura entra em declínio, e os gases de efeito estufa, como o  $\text{CO}_2$ , passam a irradiar cada vez menos, embora continuem absorvendo a radiação que vem da superfície. Por isso, a maior contribuição para o efeito estufa vem da parte mais alta da troposfera. Nessas regiões, a água praticamente deixa de existir na forma de vapor, embora ainda contribua com 70% do efeito estufa. O  $\text{CO}_2$  presente na troposfera retém parte da energia irradiada pela superfície, por meio do pico de absorção em 16  $\mu\text{m}$  (ou  $625 \text{ cm}^{-1}$ ). Assim, o  $\text{CO}_2$  passa a bloquear uma fração significativa da radiação infravermelha que deveria ser refletida para o espaço cósmico.

O aumento da concentração do  $\text{CO}_2$  ao longo de várias décadas tem sido acompanhado por um aumento da temperatura. As previsões sugerem que, quando o teor de  $\text{CO}_2$  chegar a 600 ppm, haverá um aumento de 1,5 a 4,5 °C na temperatura global da atmosfera, acarretando mudanças climáticas cujas consequências serão drásticas para várias regiões do planeta. O aumento da temperatura também provoca a diminuição da solubilidade do  $\text{CO}_2$  nos oceanos, e sua consequente liberação para a atmosfera, sem interferência humana. Por outro lado, o aumento da concentração do  $\text{CO}_2$  na atmosfera irá potencializar o efeito estufa, elevando a temperatura, e assim por diante, estabelecendo um ciclo perverso, em que a elevação do  $\text{CO}_2$  se apresenta como causa e consequência, ao mesmo tempo.

## CO

O monóxido de carbono é produzido na combustão de carvão e materiais orgânicos em atmosfera deficiente de oxigênio.



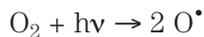
Em termos globais, a produção de CO pelo homem não chega a um décimo do que é normalmente produzido na natureza, principalmente pela oxidação de matéria orgânica na superfície do planeta. Entretanto, nas regiões urbanas, o CO é produzido principalmente pelos motores a combustão dos veículos, e atinge concentrações acima de 50 ppm, contrastando com 0,1 ppm na zona rural. Dessa forma, o CO é considerado um sério poluente atmosférico, concentrado em regiões com alta densidade populacional. O convívio por longos períodos em atmosfera com altos teores de CO pode prejudicar seriamente o organismo, provocando deficiência no sistema respiratório, visto que a molécula se combina preferencialmente com a hemoglobina do sangue, bloqueando os sítios de transporte de oxigênio. A solução tem sido empregar conversores catalíticos de CO em  $\text{CO}_2$  nos escapamentos de veículos, para diminuir a emissão desse poluente na atmosfera.

## Metano

O  $\text{CH}_4$  está presente na atmosfera em teores relativamente baixos ( $1,5 \times 10^{-4}\%$ ) e é um dos gases que contribuem para o efeito estufa. Na biosfera, o  $\text{CH}_4$  é formado constantemente pela ação das bactérias metanogênicas que usam como substrato o  $\text{CO}_2$ , conforme será visto mais adiante. Grandes depósitos são encontrados na natureza, viabilizando a exploração econômica como combustível fóssil. No fundo dos oceanos e em regiões congeladas do ártico, existem camadas de solo conhecidas como *permafrost*, formadas essencialmente por rochas, gelo e metano. Essas camadas ainda não são exploradas comercialmente, porém podem representar uma ameaça para o aquecimento global caso o  $\text{CH}_4$  seja liberado para a atmosfera, visto que a capacidade de aquecimento do metano é 30 vezes maior em relação ao  $\text{CO}_2$ . Na busca por fontes renováveis de energia, a produção do  $\text{CH}_4$  a partir da reação do  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  e sua utilização em células de combustíveis será um dos desafios importantes a ser enfrentado pela ciência nas próximas décadas.

## Ozônio

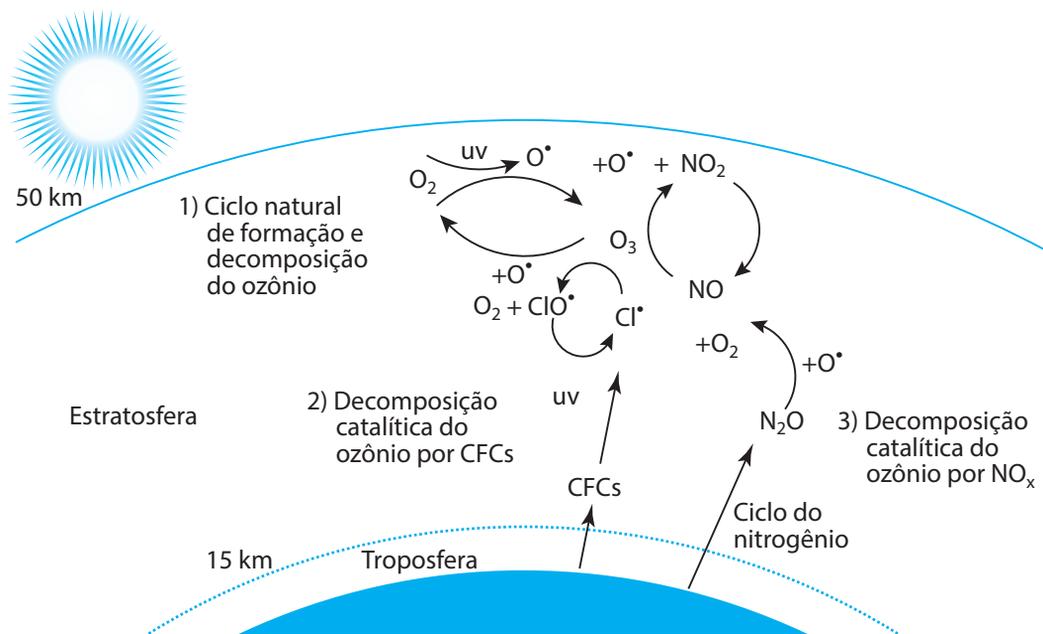
O oxigênio molecular na estratosfera sofre ação direta da radiação ultravioleta do Sol, com comprimentos de onda abaixo de 280 nm. Os fótons ultravioletas são absorvidos pelo  $\text{O}_2$ , provocando sua dissociação em átomos:



Os átomos de oxigênio combinam-se com as moléculas de  $\text{O}_2$ , formando ozônio:



O ozônio estratosférico alcança concentrações da ordem de 10 ppm, o suficiente para bloquear quase totalmente a luz ultravioleta na faixa de 200 nm a 300 nm, que atinge o planeta (Figura 1.5). As radiações nessa faixa de comprimentos de onda são extremamente nocivas, pelos efeitos destrutivos em nível molecular, afetando diretamente todos os organismos vivos.



**Figura 1.5**

Ciclos importantes na camada de ozônio:

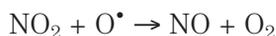
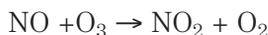
1) formação em equilíbrio dinâmico; 2) decomposição pelos óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>; 3) decomposição pelos clorofluorocarbonos, CFCs.

A presença do ozônio na estratosfera é responsável pela denominação “camada de ozônio”, como se O<sub>3</sub> fosse a espécie dominante. Os trabalhos de monitoração atmosférica têm demonstrado uma diminuição da concentração de ozônio na atmosfera global, estimada em 2,5% só na última década. A ameaça é grave, pelo fato de a diminuição no teor de ozônio ocorrer de forma localizada, principalmente sobre as regiões polares.

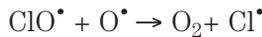
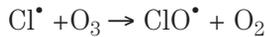
Várias reações podem contribuir para a destruição da camada de ozônio. A espécie que teria maior participação seria o óxido nítrico, NO, formado a partir do N<sub>2</sub>O lançado na atmosfera, pela ação microbiana sobre os nitrocompostos do solo (vide ciclo de desnitrificação), e que poderia reagir com radicais de oxigênio,



O ciclo catalítico baseado no NO pode ser equacionado da seguinte maneira:



A descoberta desse ciclo levantou fortes temores, nos anos 1970, de que os óxidos de nitrogênio produzidos pelos aviões supersônicos acabariam destruindo a camada de ozônio em pouco tempo, o que felizmente não aconteceu. Outro ciclo catalítico que vem crescendo em importância envolve os gases organoclorados, conhecidos como CFCs (clorofluorocarbonos), tais como o  $\text{CFCl}_3$  e o  $\text{CHFCl}_2$ , usados como propelentes gasosos em produtos domésticos de higiene e de refrigeração. Os compostos organo-bromados, como o  $\text{CF}_2\text{BrCl}$  e o  $\text{CF}_3\text{Br}$ , são usados em extintores de incêndio, e têm ação catalítica semelhante à dos CFCs, atuando como fontes de radicais de halogênio:



A descoberta desse ciclo motivou esforços em escala mundial para reduzir o uso dos CFCs, e iniciar sua substituição por gases sem cloro, como o 1,1,1-trifluoro-2-fluoroetano,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , que não são capazes de promover a fotodecomposição da camada de ozônio.

## Litosfera

A parte da litosfera que tem maior participação na composição da biosfera se restringe a uma faixa de poucos metros de profundidade da superfície, que constitui o solo. Essa camada apresenta composição, porosidade e teor de água adequados para a sustentação de plantas, fornecendo os micronutrientes essenciais e abrigando diversas formas de vida que atuam diretamente no ciclo dos elementos na biosfera. A quantidade de ar no solo depende do seu grau de porosidade e do tamanho das partículas. As argilas, por exemplo, apresentam partículas da ordem de microns ( $\mu\text{m}$ ), e formam empacotamentos bastante compactos, que dificultam o aprisionamento de ar em seu interior e o sustento da vida.

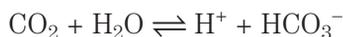
O húmus cobre a superfície do solo com teores que chegam a 5% de matéria orgânica em estado de decomposição.

Concentrando nutrientes e melhorando a qualidade do solo, o húmus constitui o meio mais fértil para o cultivo de plantas.

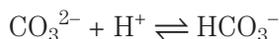
Assim como a atmosfera, o solo é bastante suscetível à ação do homem. A exploração inadequada das reservas naturais do subsolo e a ocupação desordenada da terra, têm levado a desmatamento, queimadas e destruição da fertilidade do solo. Por outro lado, a população mundial continua crescendo rapidamente, ultrapassando a escala de 6 bilhões de habitantes nesse novo milênio. A necessidade de aumentar a produção de alimentos já não permite dispensar o emprego de produtos agroquímicos, como fertilizantes e defensivos agrícolas, consumidos em larga escala, em virtude da vastidão das áreas de cultivo e pastagem. Sua utilização de forma adequada não deveria comprometer a qualidade do solo ou os ecossistemas, porém os procedimentos empregados atualmente ainda deixam muito a desejar.

### **O ar existente no solo**

A composição do ar no solo apresenta geralmente 15% de  $O_2$  e pode conter mais que 5% de  $CO_2$ , em razão da decomposição dos materiais orgânicos, sendo, portanto, bastante diferente da composição do ar atmosférico. O aumento no teor de gás carbônico tende a tornar o solo ligeiramente ácido, em razão do equilíbrio



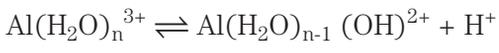
A adição controlada de calcário,  $CaCO_3$ , permite diminuir a acidez do solo, visto que o íon carbonato se combina facilmente com íons  $H^+$ , formando bicarbonato:



### **A água do solo**

O solo retém água por meio de sua absorção no interior das partículas ou por meio da adsorção superficial. A água do solo se desloca pelo efeito da evaporação, da captação

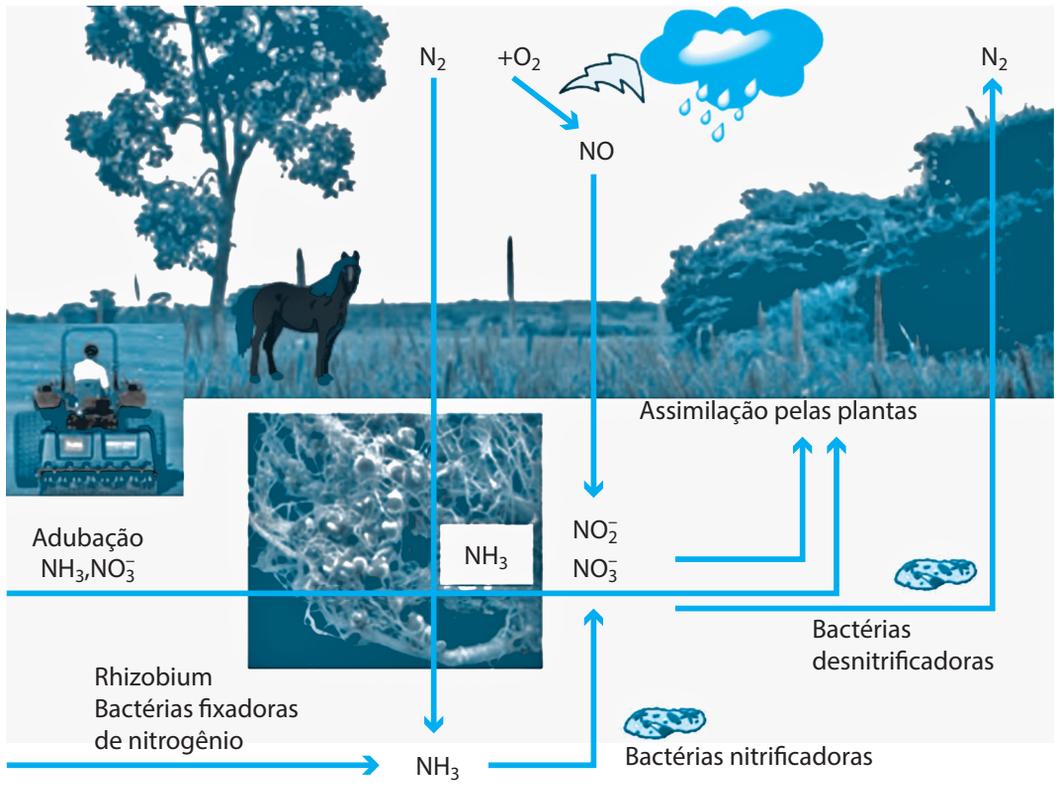
pelas raízes ou da drenagem natural para o subsolo, realizando um processo de **percolação**. Esse processo, que consiste na passagem do líquido por entre as partículas sólidas, pode provocar a **lixiviação dos** nutrientes solúveis, empobrecendo o solo. Quando o solo é rico em cálcio, magnésio, alumínio e ferro, a remoção de alguns desses elementos pode mudar o pH do meio, visto que o equilíbrio de cargas iônicas é afetado, e as reações hidrolíticas se tornam importantes:



### A fixação do nitrogênio no solo

O nitrogênio é um elemento essencial para a vida e sua disponibilidade no solo está ligada ao ciclo que faz parte da biosfera, como ilustrado na Figura 1.6.

**Figura 1.6**  
Ciclo do nitrogênio na biosfera.

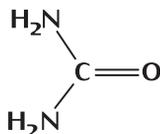


Como mostrado na Figura 1.6, o  $N_2$  que compõe 78% da atmosfera tem sua biodisponibilidade muito baixa em virtude de sua elevada inércia química. Esse assunto será discutido no Capítulo 6. No solo, a disponibilidade do nitrogênio envolve espécies como amônia ( $NH_3$ ), nitritos ( $NO_2^-$ ) e nitratos ( $NO_3^-$ ), além da participação de diversos agentes atmosféricos (descargas elétricas, radiação solar), bacterianos (bactérias fixadoras, nitrificadoras e desnitrificadoras) e do próprio homem, por meio da adubação.

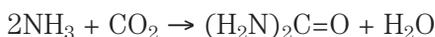
No pH ligeiramente ácido do solo, o  $NH_3$  se converte em  $NH_4^+$ , o qual sofre um processo de nitrificação bacteriana (oxidação), transformando-se no íon nitrato,  $NO_3^-$ , facilmente absorvido pelas plantas. A amônia é produzida em larga escala pelo processo Haber-Bosch a partir da reação catalítica entre  $N_2$  e  $H_2$ , e também pode ser convertida em  $HNO_3$  por meio da sua oxidação catalítica com  $O_2$ , no processo de Ostwald. Ambos são usados na adubação, sob a forma de  $NH_4NO_3$ . É importante observar que o nitrato de amônio é consumido em grande escala como fertilizante, e embora não ofereça qualquer perigo quando aplicado no solo, no estado sólido, é um poderoso explosivo. Sua manipulação e estocagem requerem bastante cuidado, devendo-se evitar a contaminação com materiais redutores e substâncias orgânicas, bem como a exposição à eletricidade e ao calor.

Quando o teor de oxigênio no solo diminui, a nitrificação da amônia começa a ser interrompida, e tem início um processo inverso, de desnitrificação microbiológica, que converte o nitrato em  $N_2$ , fechando o ciclo do elemento.

A ureia é outra fonte de nitrogênio bastante utilizada na agricultura e na alimentação do gado.



Sua obtenção é feita a partir da reação de  $NH_3$  com  $CO_2$ :



## Os nutrientes do solo

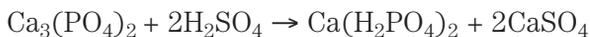
A atividade fotossintética promove a conversão do gás carbônico em carboidratos, utilizando a energia solar. Esse processo é essencial para as plantas; contudo, contribui apenas com uma parte para a manutenção da vida. O desenvolvimento das plantas depende de uma grande quantidade de espécies químicas, envolvidas nos incontáveis processos que ocorrem no interior das células. Esses processos utilizam, pelo menos, mais 15 elementos inorgânicos, além dos elementos C, H, O, provenientes do  $\text{CO}_2$  e da água, como pode ser visto na Tabela 1.2.

<b>Classificação</b>	<b>Elemento</b>	<b>Nutrientes típicos utilizados como fonte do elemento</b>
Macronutrientes	N	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ (ureia)
	P	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
	K	KCl
Secundário	Ca	$\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$
	Mg	$\text{MgCO}_3$ , $\text{MgSO}_4$
	S	Sulfatos metálicos, enxofre elementar
Micronutrientes	B	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (bórax)
	Cu	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$
	Fe	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$
	Mn	$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$
	Mo	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$
	V	$\text{V}_2\text{O}_5$
	Zn	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$

Nessa lista também devem ser incluídos os elementos Na e Cl, que geralmente já estão disponíveis no solo. Esse conjunto de elementos inorgânicos é importante para as plantas, pois tem participação na composição de proteínas (N), na estocagem de energia (P), na regulação da pressão osmótica, na comunicação celular (K), no funcionamento da membrana celular (Ca), em processos de conversão de energia (Mg), na composição de biomoléculas sulfuradas

(S), no processo de crescimento (B), e em processos enzimáticos (Cu, Fe, Mn, Mo, V, Zn).

A principal fonte de fosfato é a apatita,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  proveniente das minas, ou depósitos naturais. Esse minério é pouco solúvel em água, porém, quando tratado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se converte em uma forma bastante solúvel, conhecida como superfosfato, que pode ser usada diretamente como fertilizante com aproximadamente 20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .



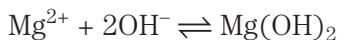
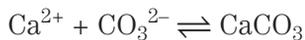
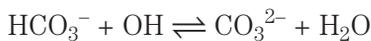
O potássio ocorre em grandes quantidades sob a forma de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , em minas com grandes profundidades, ou sob a forma de KCl, geralmente contaminado com NaCl.

## Hidrosfera

A água cobre mais de 70% da superfície terrestre, e é o principal constituinte dos seres vivos (aproximadamente 70%). Em contrapartida, uma quantidade e diversidade incalculável de organismos e plantas vive na água dos rios e oceanos. A água é essencial na atividade doméstica e na indústria, e em regiões áridas torna-se um líquido ainda mais precioso. Juntamente com a água, vão os dejetos do homem em suas atividades de sobrevivência e exploração; alguns são compatíveis com os ecossistemas, outros os agridem. A demanda por água cresce sistematicamente, acompanhando a expansão populacional, agrícola e industrial. Atualmente, no Brasil, a distribuição do consumo vai para a agricultura (69%), pecuária (12%), indústria (7%) e uso urbano (10%). No uso doméstico, mais de 50% vão para a higiene sanitária; 20% vão para a lavagem de roupas e utensílios, e o restante é consumido no preparo dos alimentos e outras atividades. A indústria utiliza a água como parte do processo de produção ou como líquido trocador de calor. Assim, por exemplo, para cada folha de papel fabricado se gasta cerca de meio litro de água; e para cada litro de gasolina, cerca de 8 litros de água. O uso da água na indústria gera a questão do tratamento dos efluentes, e a reciclagem tem sido a palavra de ordem na maioria das plantas e processos industriais modernos. Por essa razão, a qualidade da água é um assunto de vital importância para o ser humano.

## Água dura

As águas de fontes naturais podem apresentar teores elevados de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e outros íons capazes de formar precipitados, geralmente de carbonatos e óxidos, nas temperaturas elevadas das caldeiras industriais, e de prejudicar a ação dos sabões, formando compostos insolúveis com os ácidos graxos. Essas águas são denominadas *duras*. Uma forma de eliminar esses íons consiste em adicionar uma mistura de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , que eleva o pH da água, convertendo o íon bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$  em carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  precipitam na forma de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ :



Outro procedimento utiliza resinas trocadoras de íons, e é particularmente usado em águas industriais.

## Água do mar

A água do mar concentra uma quantidade muito grande de sais dissolvidos, com um teor médio de 35 g por litro. A distribuição típica dos sais pode ser vista na Tabela 1.3.

A água do mar serve como fonte natural de  $\text{NaCl}$  e de sais de magnésio. Para o consumo humano, o teor de sais deve ser reduzido drasticamente para menos que 0,5 g/litro. Isso requer quantidades apreciáveis de energia, e investimentos que só se justificam em regiões em que não se dispõe de água doce. Nesse caso, as duas alternativas são a dessalinização por osmose reversa, e a destilação com energia solar.

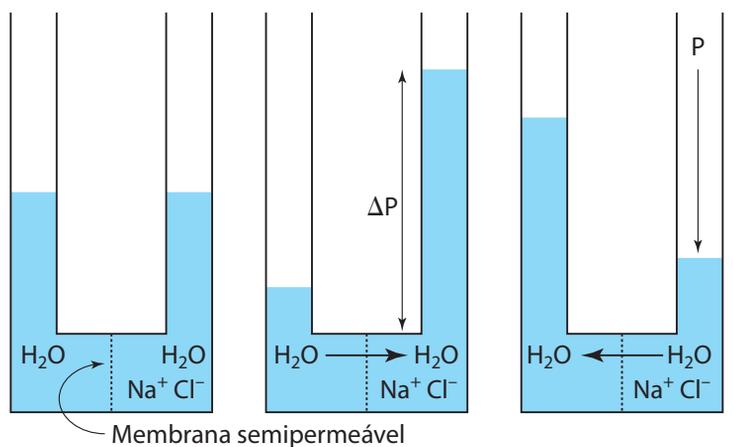
A osmose reversa utiliza o princípio contrário que dá origem à pressão osmótica. Quando uma solução salina é separada do solvente puro, por meio de uma membrana permeável, as moléculas do solvente tendem a ser deslocar para o outro lado, de forma a diluir a solução salina. Esse deslocamento gera uma pressão osmótica que desiguala os

níveis dos dois líquidos, como na Figura 1.7, até um ponto em que as velocidades de difusão do solvente nos dois sentidos, através da membrana, se igualem.

**Tabela 1.3 – Composição salina da água do mar**

Íon	Concentração (g do íon/ kg de água do mar)	Concentração mol L <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	19,3	0,54
Na <sup>+</sup>	10,8	0,47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,7	0,028
Mg <sup>2+</sup>	1,3	0,053
Ca <sup>2+</sup>	0,41	0,0102
K <sup>+</sup>	0,40	0,0102
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,11	0,0018
Br <sup>-</sup>	0,067	0,00083
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,027	0,00044
Sr <sup>2+</sup>	0,008	0,00009
F <sup>-</sup>	0,001	0,00005

**Figura 1.7**  
Processos de dessalinização  
por osmose reversa.



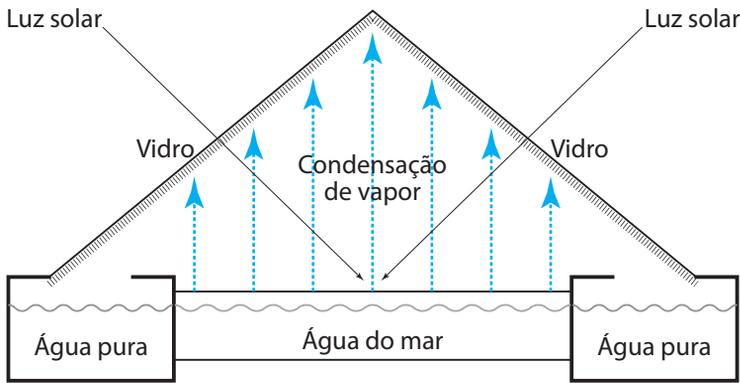
a) Água pura no instante do contato com a salmoura

b) Migração espontânea da água pura para a salmoura, gerando uma pressão osmótica,  $\Delta P$

c) Migração forçada da água em sentido contrário (osmose reversa)

O processo inverso requer o gasto de energia, para compensar a pressão osmótica e fazer com que o solvente se desloque em sentido contrário. A dessalinização da água do mar por osmose reversa requer pressões superiores a 100 atm, e membranas semipermeáveis, feitas, por exemplo, de acetato de celulose, ou poliamidas.

A obtenção de água potável a partir da destilação da água do mar é viável em regiões com alta incidência de luz solar, utilizando-se reservatórios com coletores acoplados a tetos solares, como no esquema da Figura 1.8.



**Figura 1.8**  
Teto solar para obtenção de água doce a partir da água do mar.

O teto solar permite a passagem da luz que é absorvida pelo reservatório, isolado termicamente. As unidades de evaporação são construídas sob céu aberto, de forma que o teto solar possa trocar calor com o ambiente. O vapor de água se condensa ao entrar em contato com o teto solar, e pode ser coletado em drenos colocados sob os pontos de escoamento. Os destiladores solares exigem áreas de milhares de metros quadrados, visto que o rendimento médio situa-se em torno de 3 litros/m<sup>2</sup> por dia.

## Bioinorgânica: os elementos inorgânicos da vida

A vida, que surgiu há 3.8 bilhões de anos no planeta, é um reflexo do dinamismo das trocas existentes entre a hidrosfera, a litosfera e a atmosfera, tanto no nível material, como no nível energético (Figura 1.3). De fato, ela acabou se

inserindo nesse círculo, como um fator de mudanças, elevando o teor de oxigênio na atmosfera até os níveis atuais, alterando a constituição do solo e das rochas, e deixando um importante legado energético, sob a forma dos combustíveis fósseis, que ainda vem impulsionando o desenvolvimento da sociedade moderna.

Seria possível falar *em composição química da vida*? Pode ser polêmico, mas a vida pode ser vista como uma expressão do meio em que surgiu, ao aproveitar os elementos químicos e os recursos existentes, dentro de um ambiente essencialmente mineral.

Alguns elementos, como o carbono, o hidrogênio e o nitrogênio, ao lado do oxigênio e do fósforo, acabaram se combinando para dar origem aos compostos orgânicos, que tornaram-se dominantes nos sistemas biológicos. Por isso são considerados elementos de constituição, e contribuem com 1% a 60% em massa, na composição dos seres vivos.

Outros elementos, como o Na, Mg, K, Ca, S e Cl parecem com teores menores, na faixa de 0,01% a 1%, entrando principalmente como componentes iônicos dos fluidos biológicos (eletrólitos) ou como constituintes dos arcabouços biominais que sustentam os organismos.

Existe, porém, um grupo majoritário formado pelos metais de transição, como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, que estão presentes em teores abaixo de 0,01%, mas são indispensáveis à vida. De fato, são eles que impulsionam a vida, por meio da atividade enzimática em que estão envolvidos. O raciocínio agora vai no sentido inverso: quanto mais eficiente for sua atuação nas enzimas, uma menor quantidade será necessária para cumprir essa função. É, portanto, um fator de qualidade. A essa lista de elementos, temos de acrescentar, ainda, o B, Si, Se e I, que também comparecem abaixo de 0,01% na composição da vida, entrando na composição de biomoléculas ou de biominais.

Esses grupos de elementos que podem ser vistos na Figura 1.9 são considerados atualmente os elementos essenciais para a vida. Contudo, a lista irá mudar com o avanço do conhecimento da ciência.

Como reflexo do ambiente em que surgiu, a vida mantém uma forte relação com a água, o solvente universal que transporta os nutrientes extraídos das rochas e do ar

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 <b>H</b> 1.0079																	2 <b>He</b> 4.0026
3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.0122																10 <b>Ne</b> 20.180
11 <b>Na</b> 22.989	12 <b>Mg</b> 24.305	Metais de transição										Representativos					18 <b>Ar</b> 39.948
19 <b>K</b> 39.098	20 <b>Ca</b> 40.078	21 <b>Sc</b> 44.956	22 <b>Ti</b> 47.867	23 <b>V</b> 50.941	24 <b>Cr</b> 51.996	25 <b>Mn</b> 54.938	26 <b>Fe</b> 55.845	27 <b>Co</b> 58.933	28 <b>Ni</b> 58.693	29 <b>Cu</b> 63.546	30 <b>Zn</b> 65.40	31 <b>Ga</b> 69.723	32 <b>Ge</b> 72.64	33 <b>As</b> 74.92	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.904	36 <b>Kr</b> 83.80
37 <b>Rb</b> 85.467	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.905	40 <b>Zr</b> 91.224	41 <b>Nb</b> 92.906	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc</b> 98	44 <b>Ru</b> 101.07	45 <b>Rh</b> 102.90	46 <b>Pd</b> 106.42	47 <b>Ag</b> 107.86	48 <b>Cd</b> 112.41	49 <b>In</b> 114.81	50 <b>Sn</b> 118.71	51 <b>Sb</b> 121.76	52 <b>Te</b> 127.76	53 <b>I</b> 126.90	54 <b>Xe</b> 131.29
55 <b>Cs</b> 132.90	56 <b>Ba</b> 137.32	57-71 <b>La-Lu</b>	72 <b>Hf</b> 178.49	73 <b>Ta</b> 180.94	74 <b>W</b> 183.84	75 <b>Re</b> 186.20	76 <b>Os</b> 190.23	77 <b>Ir</b> 192.22	78 <b>Pt</b> 195.07	79 <b>Au</b> 196.96	80 <b>Hg</b> 200.59	81 <b>Tl</b> 204.38	82 <b>Pb</b> 207.21	83 <b>Bi</b> 208.98	84 <b>Po</b> 209	85 <b>At</b> 210	86 <b>Rn</b> 222
87 <b>Fr</b> 223	88 <b>Ra</b> 226	89-103 <b>Ac-Lr</b>	104 <b>Rf</b> 261	105 <b>Db</b> 262	106 <b>Sg</b> 266	107 <b>Bh</b> 264	108 <b>Hs</b> 277	109 <b>Mt</b> 268	110 <b>Ds</b> 271	111 <b>Rg</b> 272	112 <b>Cn</b>		114 <b>Fl</b>		116 <b>Lv</b>		
Lantanídeos		57 <b>La</b> 138.90	58 <b>Ce</b> 140.11	59 <b>Pr</b> 140.90	60 <b>Nd</b> 144.24	61 <b>Pm</b> 145	62 <b>Sm</b> 150.36	63 <b>Eu</b> 151.96	64 <b>Gd</b> 157.25	65 <b>Tb</b> 158.92	66 <b>Dy</b> 162.50	67 <b>Ho</b> 164.93	68 <b>Er</b> 167.26	69 <b>Tm</b> 168.93	70 <b>Yb</b> 173.04	71 <b>Lu</b> 174.96	
Actinídeos		89 <b>Ac</b> 227	90 <b>Th</b> 232.03	91 <b>Pa</b> 231.03	92 <b>U</b> 238.02	93 <b>Np</b> 237	94 <b>Pu</b> 244	95 <b>Am</b> 243	96 <b>Cm</b> 247	97 <b>Bk</b> 247	98 <b>Cf</b> 251	99 <b>Es</b> 252	100 <b>Fm</b> 257	101 <b>Md</b> 258	102 <b>No</b> 259	103 <b>Lr</b> 262	

Elementos de constituição  
1% a 60%

 Eletrólitos e coadjuvantes  
0,01% a 1%

**Figura 1.9**  
A tabela periódica da vida.

(Tabela 1.4). A *abundância* do elemento na crosta terrestre poderia ser um fator primordial na seleção natural que encadeou o surgimento da vida. Porém, mais do que isso, sua *disponibilidade* no solo e nas águas é mais relevante. Isso está diretamente relacionado com a solubilidade dos compostos em meio aquoso. Entretanto, os elementos também devem ser pensados em termos de *funcionalidade* ou do papel que exercem nos seres vivos, como espécies capazes de realizar alguma tarefa ou ação importante, como é o caso das enzimas. Mas o que mais distingue a vida de outras formas de transformação é sua capacidade de adaptação ou de evoluir continuamente, geralmente em resposta às mudanças no meio ambiente. Assim, a *adaptabilidade química* vem a ser um requisito importante a ser considerado, na seleção natural dos elementos.

**Tabela 1.4 – Elementos, estados de oxidação mais frequentes, disponibilidade na crosta, na água e no homem, e função biológica, organizados por grupo (G) na Tabela Periódica**

Elem.	Est. oxid.	Crosta *	Água *	Homem *	Função
H	+I, O, -I	3,14	5,03	4,96	Elemento de constituição, ácido-base, redox
<b>G1</b>					
Li	I	1,30	-0,76	-1,5	Não essencial, uso farmacológico
Na	I	4,45	4,02	3,41	Principal cátion extracelular
K	I	4,41	2,58	3,34	Principal cátion intracelular
Rb	I	1,95	-0,92	0,9	Não essencial
Cs	I	0,44	-3,30		Não essencial
<b>G2</b>					
Be	II	0,45	-6,22		Não essencial, tóxico
Mg	II	4,32	3,13	2,60	Cofator enzimático, clorofila
Ca	II	4,55	2,60	4,14	Cofator-enzimas, atuador, biominaerais
Sr	II	1,95	-0,92	0,6	Não essencial, incorporação nos ossos
Ba	II	2,62	-1,5	-0,5	Não essencial, agente de contraste
<b>G13</b>					
B	III	1,00	0,66	-0,7	Essencial para as plantas
Al	III	4,91	-2,0		Não essencial
Ga	III	1,17	-4,5		Não essencial
In	III	-1,0			Não essencial
Tl	I, III	0,3			Não essencial, tóxico
<b>G14</b>					
C	-IV a +IV	2,30	0,66	5,28	Elemento de constituição, biominaerais
Si	IV	5,44	0,48	1,60	Estrutural
Ge	IV	0,17	-4,15		Não essencial
Sn	II, IV	0,30	-3,10	0,30	Função desconhecida
Pb	II	1,11	-4,5	-0,30	Não essencial, tóxico
<b>G15</b>					
N	-III a +V	1,30	-0,3	4,70	Elemento de constituição
P	V	3,02	-1,15	3,80	Estrutural, enzimático, bioenergia
As	III, V	0,25	-2,5	-1,3	Não essencial, tóxico
Sb	V	-0,7	-3,3		Não essencial
Bi	III	-0,6	-4,7		Não essencial, uso medicinal

(continua)

**Tabela 1.4 – Elementos, estados de oxidação mais frequentes, disponibilidade na crosta, na água e no homem, e função biológica, organizados por grupo (G) na Tabela Periódica (continuação)**

Elem.	Est. oxid.	Crosta *	Água *	Homem *	Função
<b>G16</b>					
O	-II, -I, O	5,66	5,93	5,79	Elemento de constituição, água, O <sub>2</sub>
S	-II, -I, IV, VI	2,41	2,94	3,80	Elemento de constituição, enz. Fe-S
Se	-II	-1,3	-3,4		Essencial em traços, tóxico
Te	-II	2,0			Não essencial, tóxico
<b>G17</b>					
F	-I	2,79	0,11		Presente nos ossos e dentes
Cl	-I	2,11	4,28	3,25	Principal ânion celular
Br	-I	0,39	1,81	0,3	Encontrado em espécies marinhas
I	-I	-0,30	-1,22	0,01	Constituinte de hormônios da tireoide
<b>G3-12</b>					
Ti	IV	3,64	-3,0		Não essencial
V	III, IV, V	2,13	-2,69	-1,5	Essencial para org. marinhos e plantas
Cr	III	2,00	-4,3	-1,5	Essencial, prevenção de diabetes
Mn	II, III, IV	2,97	-2,7	0,01	Função enzimática, dec. água
Fe	II, III, IV	4,69	-2,7	1,70	Função enzimática, transporte de O <sub>2</sub>
Co	I, II, III	1,39	-4,0	-1,4	Função enzimática, vitamina B <sub>12</sub>
Ni	I, II, III	1,87	-2,7	-1,4	Metanogênese
Cu	I, II	1,74	-2,5	0,6	Função enzimática, transporte de O <sub>2</sub>
Zn	II	1,84	-2,0	1,40	Função enzimática
<b>Outros</b>					
Nb	III, V	1,30	-5,0		Não essencial
Mo	II, IV, VI	0,17	-2,0	-0,7	Função enzimática, fixação de N <sub>2</sub>
Cd	II	-0,7	-3,95		Não essencial, tóxico
W	IV, VI				Substituto de Mo em enzimas redox
Pt	II, IV	-2,0			Não essencial, uso farmacológico
Au	III	-2,4	-5,4		Não essencial, uso farmacológico
Hg	I, II	-1,1	-4,5		Não essencial, tóxico
Ln**	III				Não essencial, agentes de contraste

\*Quantidades em logaritmo da distribuição percentual em parte por milhão. Exemplo: 10<sup>6</sup> g de água encerram 10<sup>5,03</sup> g de hidrogênio. \*\* Lantanídeos.

Sob o ponto de vista analítico, praticamente toda a Tabela Periódica dos Elementos pode ser encontrada nos organismos vivos, em diversas proporções. De fato, a interação dos seres vivos com o meio ambiente acaba promovendo trocas constantes, por meio do consumo de alimentos e da assimilação dos constituintes da terra, da água e do ar, ao mesmo tempo que o modifica, por meio dos dejetos e produtos gerados. Com o tempo, é possível que alguns elementos estranhos se tornem parte dos processos naturais, refletindo a mudança do meio ambiente, como tem acontecido ao longo da evolução. Enquanto isso não ocorre, o organismo pode estar despreparado para lidar com elementos como os metais pesados (Hg, Cd, Pb etc.), que passam a exercer uma ação tóxica, interferindo na ação dos outros elementos existentes nas biomoléculas. Essa consequência pode ser trágica quando leva ao envenenamento do organismo, mas também pode ser aproveitada de forma positiva, sob a forma de metalofármacos, para eliminar células danosas e promover a cura de doenças. Esses aspectos mostram a importância de se conhecer o papel dos elementos inorgânicos no organismo, e, portanto, a Química Bioinorgânica.