

Ano 83 Nº 746 - 1º trimestre de 2015  
ISSN: 23581697



# Revista de Química Industrial

Edição eletrônica Nº 4

**A importância  
de se discutir os  
biocombustíveis**

# Água

**A crise hídrica e a disponibilidade de  
água para as necessidades humanas**

**Passando em revista  
a segurança e a  
radioatividade no  
início do século XX**



**2015**

**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA**



**Simpósio Nacional  
de Biocombustíveis**

**Tecnologias, Sociedade e  
Ambiente**

**Cuiabá - Mato Grosso  
15 a 17 de abril de 2015  
Trabalhos: 3 de março**



**IMPEQUI**

**Simpósio Brasileiro  
de Educação Química**

**Novas Tecnologias no  
Ensino de Química**

**Fortaleza - Ceará  
5 a 7 de agosto de 2015  
Trabalhos: 8 de junho**



**Encontro Nacional  
de Tecnologia Química**

**Inovação na Indústria:  
O que esperar para o futuro**

**Vitória - Espírito Santo  
9 a 11 de setembro de 2015  
Trabalhos: 13 de julho**



**CBQ**  
**Congresso Brasileiro  
de Química**

**Recursos Renováveis:  
Inovação e Tecnologia**

**Goiânia - Goiás  
2 a 6 de novembro de 2015  
Trabalhos: 20 de julho**

**Informações: [www.abq.org.br](http://www.abq.org.br)**

# Editorial

O primeiro editorial da RQI deste ano encontra o país envolvido em uma crise hídrica sem precedentes, e motivo de muita discussão na sociedade. Por esse motivo, a primeira matéria de capa de 2015 toca em assunto já recorrente em outras edições da Revista (por exemplo, os números 738 e 739), mas agora com um viés dirigido ao uso deste recurso natural, antes tido como "inesgotável", e que hoje já é reconhecido como escasso em diversas regiões do planeta. Quatro pesquisadores titulares de linhas de P & D relacionadas à água foram convidados a debater o tema conosco.

Os trabalhos de digitalização da memória histórica da ABQ continuam em curso. Após a entrada do novo portal, ajustes estão sendo feitos para que as coleções completas dos periódicos Anais da Associação Química do Brasil (AQB, 1942-1950) e Anais da Associação Brasileira de Química (ABQ, 1951-2003) estejam disponíveis com a maior brevidade possível. Outras publicações estão em curso de digitalização, estando na programação a retomada da digitalização dos números da RQI da década de 1950. Sem dúvida, um relevante serviço prestado pela ABQ à memória química e científica nacionais.

A atualização do webqualis da CAPES mostra que a RQI está hoje indexada em sete comitês distintos com classificação B4 (Ciências Ambientais, Engenharias II e Interdisciplinar) e B5 (Geociências, Engenharias III, Ciências Agrárias I e Química). Há um ano atrás, a RQI era indexada em apenas quatro áreas. Por uma questão operacional, o número do 2o trimestre de 2015 conterà as versões completas aceitas dos trabalhos apresentados no 54º CBQ de Natal em 2014, num esforço para atingir a nossa meta de indexação da Revista em bases de dados. Aos autores que escolheram a RQI como veículo de divulgação de suas pesquisas, o Editor aproveita este momento para agradecer a todos. A versão eletrônica deste número contém três trabalhos, listados ao final desta edição impressa, e que podem ser acessados gratuitamente pelo portal [www.abq.org.br/rqi](http://www.abq.org.br/rqi).

A RQI destaca a importância dos eventos da ABQ a serem realizados este ano, com destaque para o BIOCOM, a ser realizado em abril vindouro em Cuiabá. Além dos eventos tradicionais do 2º semestre, há que se destacar que a ABQ promoverá pela primeira vez o SINEQUI - Simpósio Nordeste de Química, também em abril em Natal.

Como de costume, continue atento, a RQI é uma revista em permanente evolução. Continue aproveitando tudo o que ela tem a oferecer! Divulgue, sugira, indique a RQI a quem possa usufruir de seu conteúdo.

RQI: a memória, o presente e o futuro da química aplicada no Brasil passam por aqui!

**Júlio Carlos Afonso**  
Editor

## *Agradecimento*

*O Editor da RQI aproveita este momento para agradecer a todos os assessores dos trabalhos submetidos à Revista ao longo dos últimos três anos. Além dos membros do Conselho Editorial, são devidos agradecimentos aos seguintes profissionais:*

Denise Souza de Freitas (Instituto Nacional de Tecnologia)  
Emerson Schwingel Ribeiro (Instituto de Química da UFRJ)

Estêvão Freire (Escola de Química da UFRJ)  
Marlice Aparecida Sipoli Marques (Instituto de Química da UFRJ)  
Macone Augusto Leal de Oliveira (Departamento de Química, ICE da UFJF)  
Mateus Gomes de Godoy (Instituto de Microbiologia Paulo de Góes da UFRJ)  
Ricardo Erthal Santelli (Instituto de Química da UFRJ)

# EXPEDIENTE

**RQI – Revista de Química Industrial**  
([www.abq.org.br/rqi](http://www.abq.org.br/rqi))

Órgão oficial da Associação Brasileira de Química para divulgar os eventos que promove; publicar matérias relevantes na área de química, como entrevistas com eminentes personalidades da ciência e tecnologia em geral, artigos técnicos, técnico-científicos e científicos relacionados à área industrial, P&D (inclusive em escala de laboratório) e desenvolvimento de técnicas analíticas, bem como resenhas de livros e outras publicações. A convite do Editor, a RQI publica artigos de opinião de pessoas convidadas.

Indexada no Chemical Abstracts. Indexada no Qualis da CAPES nas áreas de Ciências Agrárias I (B5), Ciências Ambientais (B4), Engenharias II (B4), Engenharias III (B5), Geociências (B5), Interdisciplinar (B4) e Química (B5). Para fins de citação, a abreviatura da revista a ser usada é *Rev. Quim. Ind.*

## Fundador

Jayme da Nóbrega Santa Rosa (1903-1998)

## Editor

Julio Carlos Afonso (UFRJ)  
e-mail: [editordarqi@abq.org.br](mailto:editordarqi@abq.org.br)

## Editor Associado

Airton Marques da Silva (UECE)

## Conselho Editorial

Alvaro Chrispino (CEFET-RJ)  
Cláudio José de Araújo Mota (UFRJ)  
David Tabak (FIOCRUZ)  
Eduardo Falabella Sousa-Aguiar (CENPES e UFRJ)  
Geraldo André Fontoura (Bayer e UFF)  
Gil Anderi da Silva (USP)  
Magda Beretta (UFBA)  
Maria de Fátima Vitória de Moura (UFRN)  
Newton Mario Battastini (SINDIQUIM - RS)  
Peter Rudolf Seidl (UFRJ)  
Silvana Carvalho de Souza Calado (UFPE)  
Viridiana Santana Ferreira-Leitão (INT)

## Criação da logomarca, arte, capa e diagramação

Adriana dos S. Lopes - [asl.eventos@globocom](mailto:asl.eventos@globocom)

## Impressão

Gráfica Clip / Lokal - [venturelicjb@gmail.com](mailto:venturelicjb@gmail.com)

## Associação Brasileira de Química

([www.abq.org.br](http://www.abq.org.br))

Utilidade Pública Federal:  
Decreto nº 33.254 de 08/07/1953  
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208  
20071-004 – Rio de Janeiro – RJ  
Tel/fax: 21 2224-4480  
e-mail: [rqi@abq.org.br](mailto:rqi@abq.org.br)

© É permitida a reprodução dos artigos e reportagens desde que citada a fonte.  
Os textos assinados são de responsabilidade de seus autores.  
Normas para envio de artigos: ver na página 40 e no portal [www.abq.org.br/rqi](http://www.abq.org.br/rqi).



ISSN: 2358-1697

## Revista de Química Industrial

Ano 83 Nº 746 1º trimestre de 2015

Edição eletrônica Nº 4

## Sumário

- 1 ➤ **Editorial.**
- 2 ➤ **Sumário.**
- 3 ➤ **Acontecendo** - A importância de se discutir os biocombustíveis.
- 4 ➤ **Capa** - A crise hídrica e a disponibilidade de água para as necessidades humanas.
- 10 ➤ **Artigo de Opinião** - Passando em revista a segurança e a radioatividade no início do século XX.
- 18 ➤ **Aconteceu na RQI.**
- 20 ➤ **Nota Técnica** - Estudo fotofísico e fotodegradativo do cloridrato de tetraciclina em cavidades de beta-ciclodextrina.
- 27 ➤ **Artigo Técnico** - Análise química de carbonatos de cálcio fabricados entre 1902 e 2002.
- 39 ➤ **Agenda**

## A importância de se discutir os biocombustíveis

**Cuiabá, Mato Grosso, de 15 a 17 de abril de 2015.**

**8º Simpósio Brasileiro de Biocombustíveis – BIOCOM**

O evento promovido e realizado pela ABQ que vem se firmando no setor apresenta neste ano um leque de convidados que farão os participantes receberem o que existe de mais atual nos estudos e pesquisas em biocombustíveis.

Já na palestra de abertura o Simpósio contará com a eloquência e conhecimento de Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar do Centro de Pesquisas da Petrobras – CENPES. Sua apresentação passará pelo tema “Biocombustíveis: Tecnologias, Sociedade e Ambiente”, ou seja, uma visão global do desenvolvimento tecnológico em que está o setor em mediação com o meio ambiente e por consequência, a sociedade. Sabendo da competência do palestrante, será uma hora de deleite e aprendizado.

Seguindo pela Programação Científica, estarão como palestrantes, os não menos competentes e ilustres oradores: Florival Rodrigues de Carvalho, da Agência Nacional do Petróleo – ANP, que falará sobre a “Cadeia produtiva de biocombustíveis: qualificação humana”;

Donato Alexandre Gomes Aranda, da Escola de Química da UFRJ, que discorrerá sobre as “Biorrefinaria de microalgas”; Giancarlo Richard Salazar Banda, da Universidade Tiradentes, que falará sobre “Eletrocatalise: Uma ferramenta para aplicação em biocombustíveis”; Fabio Bellot Noronha, do Instituto Nacional de Tecnologia – INT, que falará sobre “Hidrogênio para uso em células a combustível”; e Rafael da Silva Menezes, do Ministério da Ciência e Tecnologia, que explicará sobre a “Política Nacional na Produção e Uso do Biodiesel”. Como se pode observar, uma abordagem bastante abrangente sobre o tema.

Ainda ocorrerão três mesas redondas versando sobre os temas “*Melhoramento genético de microorganismos para a produção de biocombustíveis*”, “*Cadeia produtiva de biocombustíveis: qualificação humana*”, e “*Tecnologias e matérias primas alternativas para a produção de biocombustíveis*”.

Em cada uma das mesas dois palestrantes farão suas exposições. Na primeira estarão João Ricardo Almeida, da EMBRAPA Agroenergia, e José Roberto Tavares, da UFMT. Na segunda, os nomes são os de Adriano Luis Soriano, da Libra Etanol, e Eduardo Alberto Borges da Silva, da Novozymes Latin America. Por fim, na última mesa, estarão Nelson Roberto Antoniosi Filho, da UFG, e Danilo Luiz Flumignan, do IFSP–Matão.

Os participantes que desejarem poderão ainda fazer um minicurso pré-evento sobre *Produção de Biodiesel*. A programação será completada com a apresentação de trabalhos em formato de pôsteres e comunicações orais.

O BIOCOM se realizará no Centro de Eventos do Hotel Paiaguás.

Informações podem ser obtidas em [www.abq.org.br/biocom](http://www.abq.org.br/biocom).



**Hotel Paiaguás  
sediará o  
8º BIOCOM**

# A CRISE HÍDRICA E A DISPONIBILIDADE DE ÁGUA PARA AS NECESSIDADES HUMANAS

A água é um recurso natural, dotado de valor econômico e de vital importância para os seres vivos, mas cuja disponibilidade é limitada. As temperaturas do planeta permitem a ocorrência da água em seus três estados físicos principais. A água dos oceanos, rios e lagoas cobre quase três quartos da superfície da Terra. Nas regiões polares, concentra-se nas massas de gelo e o vapor constitui parte da atmosfera. Embora os oceanos contenham 97% da água terrestre, esta é inadequada para o consumo humano e para a maioria dos usos agrícolas por conta de sua salinidade.

Três quartos da água não salina estão presentes em geleiras e calotas polares. Menos de 0,01% está disponível para consumo direto sobre a superfície dos continentes por conter poucos sais dissolvidos, a água doce. As atividades humanas, principalmente a agricultura, possuem grandes necessidades de água, o que tem afetado negativamente sua distribuição sobre os continentes, bem como da água subterrânea. Como a quantidade de água na Terra é praticamente constante, a disponibilidade específica tende a diminuir com o passar do tempo, devido ao aumento da população, provocando conflitos pelo uso da água. A poluição dos recursos hídricos pelo lançamento dos esgotos domésticos e efluentes industriais também ajuda a acentuar os problemas de escassez da água. A utilização dos recursos hídricos, superficiais e subterrâneos, vem sendo utilizado sem mecanismos adequados de controle, tanto para o atendimento da demanda como para a disposição final de efluentes. Face à aparente abundância, poucas indústrias implantam práticas de setorização do consumo de água com o objetivo de identificar excessos de demandas localizadas, ou programas de redução de perdas em unidades produtivas e em sistemas auxiliares.

Entre 2025 e 2050, a ONU prevê que o número de países escassos em água aumentará para cerca de 50, existindo diversos fatores reais que ratificam a preocupação com a possibilidade de falta de água potável em algumas regiões do planeta.

A produção de alimentos responde por aproximadamente 70% do consumo de água. Em seguida os maiores usos são a produção industrial (22%) e o abastecimento humano (8%). Nos países desenvolvidos, por exemplo, que tem 3/4 de todas as terras irrigadas, o consumo na agricultura chega a 90%. Se as projeções da ONU sobre o crescimento populacional estiverem corretas, em 2030, a Terra terá uma população de 8,1 bilhões de pessoas. Isso implica que a oferta de alimentos terá que aumentar em cerca de 55%, o que elevará o volume de água usada na irrigação a níveis insustentáveis.

Países com grande disponibilidade hídrica, como é o caso do Brasil, já apresentam problemas de escassez de recursos hídricos, seja por causas naturais ou pela demanda excessiva, principalmente em regiões altamente urbanizadas.

Discussões e leis à parte, o fato é que a demanda por água cresce a cada ano e as reservas disponíveis não são inesgotáveis; ações devem alertar a sociedade para a importância da economia da água (uso e reuso), até o estabelecimento de políticas públicas que garantam o gerenciamento democrático, sustentável e integrado dos recursos hídricos.



\*

\*

\*

Para esclarecer aos leitores vários dos aspectos envolvidos com a questão hídrica, a Revista de Química Industrial convidou alguns pesquisadores que atuam em diversas linhas de P & D relacionadas à água:

***Fernando Luiz Pellegrini Pessoa,***

Professor Titular-Livre da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dentre suas linhas atuais de pesquisa, ele atua em projetos de adequação e capacitação do Núcleo Integrado de Reuso de Águas e Efluentes do Estado do Rio de Janeiro (NIRAE - RJ) para avaliação de ecotoxicidade, melhoramento da ferramenta diagrama de fontes de água, e prospecção mercadológica para aproveitamento do rejeito salino gerado no reuso da água.

***Lidia Yokoyama,***

Professora Associado da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. É titular de pesquisas de monitoramento e manutenção da qualidade da água de corpos hídricos, e tratamento de água propriamente dito, visando a melhoria da qualidade tanto para consumo humano como industrial. É membro do NIRAE - RJ, núcleo este voltado para as práticas de reuso de água de qualquer natureza.

***Reinaldo Coelho Mirre,***

Pesquisador no Grupo de Integração de Processos RQI - 1º trimestre 2015

Químicos (UFRJ), nas áreas de Engenharia de Processos e Gerenciamento de Recursos Hídricos. Seu doutoramento envolveu o gerenciamento sustentável do reuso de águas e efluentes industriais por meio da integração de processos.

Cabe destacar ainda que estes entrevistados são autores da obra "REUSO DA AGUA EM PROCESSOS QUIMICOS: MODELO INTEGRADO PARA GERENCIAMENTO SUSTENTAVEL" (ISBN: 978-85-8192-535-6. Editora Annis (Curitiba), 2015, 249 pp.).

Complementando esta entrevista,

***Silvana Carvalho de Souza Calado,***

Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, nos falará um pouco do consumo da água e da importância da Química na análise e na qualidade desse insumo em suas aplicações. Ela atua nas áreas de monitoramento de águas e efluentes, dimensionamento de estações de tratamento de águas e de efluentes, estudo de macroalgas e oceanografia química. É coordenadora do Projeto Institucional de Qualidade de Águas do Campus da UFPE.

É também de sua autoria o texto introdutório desta matéria.

\*

\*

\*



**FERNANDO LUIZ  
PELLEGRINI PESSOA,**  
Professor Titular-Livre da  
Escola de Química da UFRJ

**RQI: Como se pode avaliar a importância da água na sociedade moderna?**

**Fernando Pessoa:** *Além de ser essencial à vida, a água está presente em grande parte das atividades econômicas da sociedade moderna. Os usos múltiplos da água referem-se não somente ao consumo humano, mas ainda à agricultura, irrigação e produção de alimentos, geração de energia, transporte e navegação, produção industrial, recreação, turismo e paisagismo, consumo animal e da flora, e outros. O desenvolvimento econômico e social de um país ou mesmo de uma região depende intimamente da disponibilidade de recursos naturais e da capacidade de distribuição das reservas hídricas para atender às suas necessidades. Atualmente, a gestão de recursos hídricos tem um papel estratégico na garantia do suprimento e na manutenção dos ecossistemas terrestres e aquáticos, e deve ser tratada com a devida atenção para que a escassez da água não se torne um risco de saúde pública e conflito social.*

**RQI: Na visão de vocês, como se explica a crise hídrica no país, particularmente na região sudeste?**

**Lídia Yokoyama:** *O desenvolvimento econômico da região Sudeste contribui para o crescimento populacional nos grandes centros, de modo que o aumento da demanda pelo processo de urbanização*

*evidentemente tende a sobrecarregar as reservas de recursos hídricos. O prolongado período de estiagem dos últimos dois anos tem sido apontado como a principal causa da crise hídrica que se observa no Sudeste, reduzindo o nível de água dos reservatórios e restringindo sua captação destinada ao abastecimento público e industrial.*

*No entanto, atribuir o problema exclusivamente ao contexto desfavorável e irregular do regime de chuvas na região revela uma dificuldade de planejamento e gestão integrada dos recursos hídricos, uma vez que a preocupação com a escassez da água e as medidas para seu uso eficiente já vêm sendo apontadas por especialistas há alguns anos. Outros fatores como a crescente urbanização, a disponibilidade hídrica não uniforme no país, a degradação de mananciais pelo lançamento de poluentes domésticos e industriais, além do desmatamento, o saneamento básico deficiente, e uma rede de tratamento de esgoto pouco estruturada e operada, enfim, toda uma cultura de descuido e desperdício que se teve com o uso da água, até então, devem ser observados neste contexto. Este processo requer investimento de longo prazo visando a melhorias de infraestrutura, com a recuperação de bacias hidrográficas e um sistema de distribuição eficiente e que reduza as perdas ao longo do trajeto até o consumidor final, que chega a 40%. Medidas que evitem o desperdício e o mau uso da água também devem ser aplicadas como parte desta iniciativa integrada.*

**RQI: Além de medidas como combate ao desperdício e racionalização de seu uso, como o reúso da água pode colaborar para aliviar a pressão sobre as fontes naturais?**

**Reinaldo Mirre:** *O reúso de água, se praticado de*

*modo consciente, atendendo aos padrões de qualidade para os diferentes usos, torna-se uma estratégia imprescindível para a segurança hídrica do abastecimento, principalmente para os grandes centros consumidores. Tanto no meio urbano como no ambiente agrícola e industrial, o incentivo desta prática atenua a sobrecarga de captação à medida que mantém um volume seguro de água nos reservatórios, os quais são destinados prioritariamente para consumo humano, e que indiretamente auxilia o ciclo hidrológico pelo equilíbrio da recarga de aquíferos e a renovação de mananciais. Na indústria, por exemplo, a aplicação de métodos sistemáticos de Engenharia de Processos (por exemplo, o Diagrama de Fontes de Água, desenvolvido na Escola de Química/UFRJ), em conjunto com as tecnologias de tratamento de efluentes, podem viabilizar a redução da captação de água por meio do aproveitamento de correntes hídricas em diferentes operações, que podem trazer menores impactos econômico, ambiental e social.*

**RQI: Quais são as tecnologias aplicáveis para permitir o reuso da água em níveis industrial e na agricultura?**

**Reinaldo Mirre:** *Procedimentos para otimização do uso da água, como o já citado Diagrama de Fontes de Água, em conjunto com técnicas físico-químicas convencionais associadas aos tratamentos avançados, como as tecnologias com membranas.*

**RQI: Acreditam que a dessalinização da água do mar pode ser competitiva para suprir a humanidade com água potável?**

**Lídia Yokoyama:** *Certamente será uma das*

*oportunidades promissoras que teremos no futuro para resolver o problema de disponibilidade de água para abastecimento humano. Existem plantas de grande porte para dessalinização operando no mundo, especialmente em países do Oriente Médio, como Israel, Emirados Árabes Unidos e Arábia Saudita, e outros, como Austrália, Estados Unidos, Espanha e Japão. Segundo a Associação Internacional de Dessalinização, há mais de 14.000 plantas de dessalinização no mundo, produzindo mais de 60 bilhões de litros de água por dia. Há uma tendência de que o aumento da demanda e da necessidade por alternativas eficazes diante da escassez da água favoreça o desenvolvimento desta tecnologia, não somente visando à diminuição dos custos de instalação, operacionais e de manutenção, mas também para resolver o problema dos impactos sobre o ecossistema.*

**RQI: Qual é o papel dos profissionais na área química quanto ao controle da qualidade da água para seus diversos usos?**

**Fernando Pessoa:** *Os profissionais desta área têm papel fundamental na sustentabilidade dos recursos hídricos, pois atuam diretamente no controle de qualidade e no desenvolvimento de tecnologias que*



**LÍDIA YOKOYAMA,**  
Professora Associada  
da Escola de Química da UFRJ

permitam o uso racional da água, promovendo ação integrada para a conservação e a recuperação da qualidade dos corpos hídricos. Dentre outras, pode-se sintetizar e otimizar sistemas de tratamento de esgotos domésticos e efluentes industriais, visando ao reuso, e trabalhar na viabilidade de reuso por fontes alternativas, como dessalinização de água do mar, e o aproveitamento de água de chuva, por exemplo.

**RQI: Que mensagem deve ser dirigida aos leitores da RQI frente à provável escassez de água potável num futuro não muito distante?**

**Fernando, Lídia e Reinaldo:** *A questão da água tem sido bastante discutida ultimamente em função do cenário de escassez que atinge o Sudeste, mas a dimensão do problema não é apenas regional. A possibilidade de uso restrito das fontes de água torna necessária a consciência coletiva para a implantação de medidas efetivas voltadas para o controle das reservas disponíveis e o uso racional da água, apoiando estudos e ações que se integrem ao planejamento sustentável dos recursos hídricos.*

**REINALDO MIRRE, Pesquisador na UFRJ**



## **Água: a Química para assegurar a sua qualidade** *(por Silvana Calado)*

A água nunca é encontrada na natureza na sua fórmula pura de átomos de hidrogênio e oxigênio, devido ao seu alto poder de dissolução (ou dispersão) de gases, corantes, coloides, sais, material particulado, micro-organismos etc, os quais têm que ser quantificados para a sua devida utilização, sendo ainda a base da classificação das águas de acordo com a legislação vigente. A água deve ser bem investigada quanto aos parâmetros que definem a sua qualidade. Somente com a Química podemos analisar a qualidade das águas naturais ou minerais para poder definir a sua utilização, ou seja, fabricação de produtos, consumo humano, recreação, agricultura e pecuária, indústria, e área medicinal. Dependendo de cada uma dessas finalidades, estabelecem-se os seus parâmetros de controle.

Os principais parâmetros físicos que avaliam a qualidade da água são a temperatura, cor, odor e sabor e turbidez; os parâmetros químicos relevantes são sólidos totais (dissolvidos e suspensos), pH, alcalinidade, acidez, dureza total, cloretos, sulfatos, nitrogênio, fósforo, óleos e graxas, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, fenóis, micropoluentes orgânicos e inorgânicos e elementos (como As, Cd, Cr, Pb, Hg, Cu, Ni e Zn). Além disso, análises microbiológicas podem identificar micro-organismos presentes e indesejáveis para a sua finalidade.

Para a classificação das águas existem legislações específicas de acordo com a finalidade de uso.

Na esfera federal, as diversas normas que tratam dos recursos hídricos são amparadas pela Constituição Federal de 1988 ou pela constituição vigente da época. As duas normas de destaque são o CONAMA 357/05 e a Portaria do Ministério da

Saúde 2.914/11, que sancionam os parâmetros para a classificação e da potabilidade das águas de acordo com os parâmetros químicos, físicos e microbiológicos, respectivamente.

Exemplos de consumo de água para a fabricação de alguns produtos industriais são referenciados na tabela abaixo.

Muitos dos valores apresentados são impressionantes e mostram como somos dependentes da água para muito mais do que para o simples ato de matar a nossa sede.

Atualmente a maioria da população brasileira consome água mineral por falta de abastecimento contínuo (déficit de fornecimento) de água por parte das empresas distribuidoras. O consumo desta água também se deve à qualidade muitas vezes duvidosa da água fornecida por essas empresas. Salienta-se que a água mineral (águas subterrâneas) é classificada como água medicamentosa e terapêutica e regulamentada pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), não sendo classificada como água potável para consumo humano segundo o



**SILVANA CARVALHO DE SOUZA CALADO,**  
**Profa. da Adjunta do Departamento de**  
**Engenharia Química da UFPE**

<b>Consumo de água em algumas atividades industriais no mundo</b>	
<b>Produto</b>	<b>Consumo de água (litros por tonelada de produto)</b>
pães e massas	600 a 4.200
peixe fresco e congelado	30.000 a 300.000
peixe enlatado e em conserva	400 a 1.500
frutas e vegetais	2.000 a 80.000
matadouros	4.000 a 10.000
aves	6.000 a 43.000
manteiga	20.000
queijo	2.000 a 27.500
leite em pó	45.000 a 200.000
açúcar (cana de açúcar)	15.000
cerveja (1.000 litros)	6.000 a 30.000
chocolates e confeitos	15.000 a 17.000
papel jornal	165.000 a 200.000
gasolina (1000 litros)	7.000 a 10.000
têxtil (algodão)	10.000 a 250.000
vidro	68.000
lavanderias	20.000 a 50.000

**(Fonte: Van Der Leeden, Troise e Todd, 1990, adaptado)**

Ministério da Saúde do Brasil. Logo, águas minerais são aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possuam composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes confirmam uma ação medicamentosa. Estas águas têm a vantagem de poderem ser utilizadas sem tratamento, em opção ao uso de água natural. Porém, as primeiras contêm baixas concentrações de sais inorgânicos e orgânicos, e o seu consumo elevado não leva em consideração que a água natural contém mais quantidade de sais nutricionais.

**Nota do editor:** Os entrevistados podem ser contatados por meio dos seguintes endereços eletrônicos:

**Fernando Pessoa:** [pessoa@eq.ufrj.br](mailto:pessoa@eq.ufrj.br)  
 (Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6669992155373315>)

**Lidia Yokoyama:** [lidia@eq.ufrj.br](mailto:lidia@eq.ufrj.br)  
 (Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2256328830667523>)

**Reinaldo Coelho:** [reinaldomirre@hotmail.com](mailto:reinaldomirre@hotmail.com)  
 (Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0998625888288089>)

**Silvana Calado:** [silcalado@yahoo.com.br](mailto:silcalado@yahoo.com.br)  
 (Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0713978341740541>)

# Passando em revista a segurança e a radioatividade no início do século XX

Rodrigo da Silva Lima, Luis Cláudio Ferreira Pimentel e Júlio Carlos Afonso\*

*Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.*

*\*julio@iq.ufrj.br*

**Submetido em 01/08/2014; Versão revisada em 06/11/2014; Aceito em 19/11/2014**

## Resumo

Este trabalho apresenta um resumo do impacto da descoberta da radioatividade no início do século XX. O elemento rádio foi considerado uma fantástica fonte de energia e cura para muitas doenças. Produtos contendo esse elemento foram usados comercialmente na medicina e na fabricação de pinturas luminosas. Muitos desses produtos foram anunciados com propriedades fantásticas, sem estudos científicos sobre os seus efeitos. Muitos consumidores apresentaram danos à saúde. A década de 1920 marcou o declínio do uso de tais produtos e o reconhecimento de que a radioatividade devia ser tratada com ênfase na proteção pessoal e no uso consciente deste conhecimento.

**Palavras-chave:** radioatividade; rádio, segurança.

## Abstract

This work presents a summary of the impact of the discovery of radioactivity at the beginning of the XX<sup>th</sup> century. Radium was regarded as a fantastic source of energy and cure for many diseases. Radium containing products were commercially used in medicine and manufacture of luminous paintings. Many radium-added products with fantastic properties were announced, but there were no scientific studies about their benefits. Many consumers presented health damages. The 1920s marked the decline of the use of such products and the recognition that radioactivity should be treated with emphasis on personal protection and responsible use of this knowledge.

**Keywords:** radioactivity; radium; security.

## INTRODUÇÃO

Os últimos anos do século XIX e os primeiros do XX foram um período notável na descoberta de fenômenos ligados à estrutura do átomo, e que revolucionariam as teorias atômicas: a descoberta dos raios x e da primeira das partículas atômicas (o elétron); a descrição pioneira da radioatividade; o isolamento do rádio e do polônio e a descoberta dos então “raios”  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Tudo isso estimulou inúmeras pesquisas no decorrer das primeiras décadas do século XX, visando não só entender aqueles novos fenômenos como também propor aplicações dos mesmos (LIMA, PIMENTEL E AFONSO, 2009; CRAMP, 1936).

Os estudos com a radioatividade levaram à conclusão de que, com a emissão radioativa, pudesse ocorrer uma transmutação de elementos. Soddy e Rutherford chamaram de desintegração atômica o que ocorre com os corpos radioativos. Após essas descobertas, começou-se a acreditar na divisibilidade do átomo, algo até então inquestionável. A partir do estudo das séries de desintegração radioativas (séries do urânio, tório e actínio), os cientistas isolaram espécies provenientes do decaimento de átomos radioativos, notando que as características químicas mudavam em relação ao átomo original, resultando na descoberta de novos elementos (HAHN, 1950).

O impacto da descoberta e da descrição da radioatividade no meio científico e no cotidiano foi enorme. Um exemplo disso foi a concessão de diversos prêmios Nobel aos pioneiros que estudaram esse fenômeno. Complementando a literatura já publicada no Brasil (LIMA, PIMENTEL E AFONSO, 2009; XAVIER et al., 2007), este trabalho visa mostrar a relação das pessoas com a radioatividade e as consequências da relação entre elas e o novo fenômeno, através de referências pouco conhecidas (incluindo fontes primárias) que focam aspectos igualmente menos comuns nos trabalhos históricos sobre a radioatividade.

## OS PRIMEIROS ESTUDOS

Entre 1899 e 1910 foram feitos muitos estudos para caracterizar a presença de radioatividade no meio ambiente - ar, solo, água da chuva, cavernas e águas minerais (TILDEN, 1926). Esses estudos levaram ao que se conhece hoje como materiais radioativos de ocorrência natural ou NORM – *naturally occurring radioactive materials*. Em 1903, Pierre Curie (1859-1906) e Albert Laborde (1878-1968) publicaram uma nota citando que o rádio estava sempre em temperatura maior que a do ambiente que o circundava (HAHN, 1950). Rutherford e seu assistente Howard T. Barnes (1873-1950), verificaram que esse calor era devido à radiação  $\alpha$  oriunda da desintegração do elemento (a energia cinética das partículas  $\alpha$  era convertida em energia térmica após as colisões) (TILDEN, 1926; HAHN, 1950). Esse fato surpreendente à época fez com que se estabelecesse a crença generalizada que o rádio deveria conter uma energia nunca antes imaginada em um corpo material. Frederick Soddy (1877-1956, prêmio Nobel de Química em 1921), em conferências proferidas em 1908, dizia: “a energia liberada na desintegração do rádio é quase um milhão de vezes maior do que aquela obtida por uma mesma massa de matéria submetida a qualquer uma das transformações conhecidas anteriormente à descoberta da radioatividade” (SODDY, 1909). A divulgação da descoberta do rádio e de suas propriedades, particularmente pela imprensa, mudou totalmente o tratamento dado ao fenômeno da radioatividade. As

pessoas, já fascinadas pelos raios-x, passaram a vê-la como um novo e encantador fenômeno.

No Brasil, ao contrário do que se sucedeu na Europa e nos Estados Unidos, “a febre do rádio” praticamente inexistiu. Isso se dá em contraste com os raios-x (LIMA, PIMENTEL E AFONSO, 2009), cuja novidade chegou ao país poucos meses depois da descoberta de Roentgen, e já na década de 1910 havia pesquisas sobre essa radiação (como as do Instituto do Radium e Eletrologia da Faculdade de Medicina do Rio de Janeiro, em 1914). Parte dessa diferente receptividade se deve ao alto custo dos produtos contendo rádio, o que limitava o acesso a uma diminuta parcela da população. Outro fato é que não se tinha conhecimento de jazidas de urânio no Brasil que pudessem servir de fonte de extração do rádio.

## A EXPLORAÇÃO DE JAZIDAS DE MINERAIS RADIOATIVOS

A demanda pelo rádio para suprir o mercado levou à necessidade de produzi-lo em larga escala a partir de minérios de urânio (pechblenda, carnotita etc.), os quais contêm, em média, 1 g de rádio por 7 t de mineral bruto (FRAME e KOLB, 1989). Para a exploração das minas, era preciso recrutar muita mão-de-obra, atraída por promessas de ganhos fáceis e um futuro tranquilo. Os anúncios de recrutamento de mineiros sempre realçavam o rádio como o “elemento do futuro”.

A primeira planta industrial para a produção de rádio data de 1906, em Joachimsthal, região da Boêmia, então parte integrante do Império Austro-Húngaro; o processo de extração, baseado no método desenvolvido pelo casal Curie, era bastante complexo e demorado, sendo necessários nove meses para cumprir todas as etapas desde a mineração até a produção do concentrado final. A produção anual desta planta era de um grama de rádio. A segunda planta iniciou suas atividades na França, em 1907 (FRAME e KOLB, 1989; HAHN, 1950). A partir de 1914 entraram em operação nos Estados Unidos as primeiras usinas para processar a carnotita (vanadato de potássio e uranila), o que levou rapidamente aquele país à condição de primeiro produtor mundial do elemento

(60-80% do suprimento entre 1915 e 1923) (FRAME e KOLB, 1989). Em 1922, entraram em operação as minas de Shinkolobwe-Katanga (Congo belga), com capacidade inicial de produzir 3 g de rádio por mês. Isso reduziu o preço do elemento de US\$ 120 para US\$ 70 o miligrama, e garantiu à Bélgica a primazia na produção mundial até pouco antes da II Guerra Mundial (CRAMP, 1936). A cotação do rádio atingiu valores impressionantes; em 1921, ele valia mais de 10 mil vezes o preço da platina, chegando a ser considerado a *commodity* do século XX (FRAME e KOLB, 1989). Médicos e pesquisadores investiram no rádio assim como se investe no ouro (XAVIER et al, 2007). Empresários tinham o rádio como comparável ao diamante ou metais preciosos (TILDEN, 1926), o que justificava os altos investimentos na exploração de minas de urânio. Cerca de 85% do rádio era empregado na medicina (especialmente no tratamento de tumores), e 15% na produção de produtos luminosos (KOVARIK, 2002) (Figura 1).

**The Power of Radium at Your Disposal**  
 Twenty-three years ago radium was unknown. Today, thanks to constant laboratory work, the power of this most unusual of elements is at your disposal. Through the medium of Undark, radium serves you safely and surely.  
 Does Undark really contain radium? Most assuredly. It is radium, combined in exactly the proper manner with zinc sulphide, which gives Undark its ability to shine continuously in the dark.  
 Manufacturers have been quick to recognize the value of Undark. They apply it to the dials of watches and clocks, to electric push buttons, to the buckles of bed room slippers, to house numbers, flashlights, compasses, gasoline gauges, autometers and many other articles which you frequently wish to see in the dark.  
 The next time you fumble for a lighting switch, bark your shins on furniture, wonder vainly what time it is because of the dark—remember Undark. It shines in the dark. Dealers can supply you with Undarked articles.  
 For interesting little folder telling of the production of radium and the uses of Undark address  
**RADIUM LUMINOUS MATERIAL CORPORATION**  
 34 FINE STREET NEW YORK CITY  
 Patented: Chicago, N. Y. Mailed: 11/24/21  
**UNDAIRK**  
*Radium Luminous Material*  
**Shines in the Dark**

**To Manufacturers**  
 The number of manufactured articles to which Undark will add increased usefulness is manifold. From a sales standpoint, it has many obvious advantages. We gladly answer inquiries from manufacturers and, when it seems advisable, will carry on experimental work for them. Undark may be applied either at your plant, or at our own.  
 The application of Undark is simple. It is furnished as a powder, which is mixed with an adhesive. The paste thus formed is painted on with a brush. It adheres firmly to any surface.

Figura 1: Propaganda de relógios luminosos “Undark”, cujos mostradores continham rádio, 1921. Cortesia de Argonne National Laboratory; foto de domínio público segundo a legislação norte-americana.

O ingresso do Brasil na área nuclear teve início nos anos 1930, com os primeiros estudos acadêmicos na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, com a vinda de pesquisadores estrangeiros. Em 1940, o governo de Getúlio Dornelles Vargas (1872-1954) assinou com os EUA o Programa de Cooperação para Prospecção de Recursos Minerais, abrindo àquele país o conhecimento das reservas de minerais radioativos, particularmente areia monazítica e minérios de urânio (MALHEIROS, 1996).

## PRODUTOS COM RADIOATIVIDADE ADICIONADA

No princípio do século XX, as aplicações desses tipos de produtos se dividiam em duas correntes: a que focava os efeitos fisiológicos do rádio e dos materiais radioativos, e a que se dedicava aos efeitos terapêuticos (como no tratamento dos tumores) (FRAME e KOLB, 1989; HERING, 1924). O grande interesse suscitado pela radioatividade levou ao aparecimento de “explicações” e “teorias” que visavam justificar a aplicação de terapias e a oferta dos mais diversos produtos com radioatividade adicionada, prometendo ao consumidor a satisfação de “*haurir proveito da nova maravilha da ciência*” (FRAME e KOLB, 1989). Talvez a maneira mais marcante que simboliza essa prática eram os anúncios entusiásticos e arrebatadores sobre a eficácia terapêutica do rádio, qualificando-o como uma “solução mágica da medicina”, ou ainda, um milagre da ciência, com inacreditáveis poderes curativos (HERING, 1924). Trata-se de um dos maiores fenômenos mercadológicos das três primeiras décadas do século XX na Europa e nos Estados Unidos (FRAME e KOLB, 1989). Produtos de beleza (particularmente das mulheres), médico-farmacêuticos e mesmo de entretenimento eram itens comuns. Porém, o exemplo mais representativo eram as águas contendo radioatividade adicionada: talhas e filtros continham minerais radioativos em suas paredes internas ou sob a forma de um disco circular, que “carregava” a água com radioatividade (essencialmente devida ao radônio) (STANNARD, 1988). A justificativa era que a água de consumo humano estava “desnaturada” pela falta de um elemento essencial à mesma: a radioatividade, eliminada

durante o tratamento da água. Assim, esses produtos pretendiam restaurar o *“vigor natural da água pelo acréscimo do gás do vigor [radônio] ou do elemento do vigor [rádio], tão necessário quanto o oxigênio e o hidrogênio que constituem a água”* (FRAME e KOLB, 1989). A propaganda de um famoso produto desse tipo dizia: *“Mais doenças são causadas pelo consumo de água imprópria, mais do que por qualquer outra razão, e basicamente porque a água para consumo perdeu toda a radioatividade original. Eis aqui o “Radium Ore Revigator”, para a salvação! Por meio do emprego de um mineral de rádio cuidadosamente selecionado e cientificamente testado (...) este componente perdido é perpetuamente restaurado a toda água colocada dentro do Revigator.”* (era recomendado que a água fosse deixada durante toda uma noite na talha para a carga máxima, e um consumo diário de 6 copos d'água ou mais) (FRAME e KOLB, 1989). Os benefícios aclamados para este produto eram: aumento do número de hemácias, a eliminação de venenos do sangue e uma melhor digestão dos alimentos (STANNARD, 1988). Até os anos 1940 essa prática subsistiu nos Estados Unidos e no Canadá.

Era comum que muitos anúncios enfatizassem que os produtos radioativos continham “níveis de radioatividade garantidos” para as mais diversas finalidades, principalmente cura de enfermidades. Na prática, nem sempre foi assim. As águas radioativas eram os produtos mais fraudados, pela facilidade de prepará-las. Essa prática já era comum no início da década de 1910 (HERING, 1924) e são diversos os casos de empresas fechadas nos Estados Unidos por essa prática danosa ao consumidor (FRAME e KOLB, 1989).

## **TENTATIVAS INICIAIS DE PADRONIZAÇÃO DA RADIOATIVIDADE**

Já no início do século XX, havia uma preocupação de certificar (ou padronizar) padrões de rádio para análise de produtos radioativos e no tratamento do câncer (HARVIE, 1999); para isso, era necessário um procedimento confiável para que os materiais radioativos produzidos pudessem ser replicados. Isso também servia para combater fraudes. No Congresso de Radiologia e

Eletricidade de Bruxelas (1910), decidiu-se estabelecer um padrão internacional para o elemento. Marie Curie e pesquisadores austríacos foram encarregados dessa tarefa. Mas a rápida demanda de rádio na área hospitalar e demais aplicações, o quase monopólio da produção pelo Império Austro-Húngaro e o início da I Guerra Mundial acabaram por impedir a concretização desse projeto (HARVIE, 1999).

## **AS CONDIÇÕES DE TRABALHO COM FONTES RADIOATIVAS**

### **O trabalho nas minas de urânio**

Em geral, as descrições encontradas na literatura indicam que o trabalho de exploração nas minas de urânio era muito duro: britagem, separação manual, enfardamento e transporte por carroças ou animais, ou mesmo às costas (LUBENAU, 2005). Na mineração ocorre liberação do radônio dos minérios pulverizados. No mineral bruto o gás dificilmente escapa, pois fica enclausurado na estrutura da rocha, mas a britagem e a pulverização facilitam sobretudo a liberação do radônio. Como ele é mais pesado do que o ar, ele se difunde pelas camadas baixas da atmosfera, depositando seus produtos de desintegração (sólidos) sobre vegetação, cursos d'água e solo (FRAME e KOLB, 1989; LUBENAU, 2005).

Existem registros sobre a saúde de mineiros que trabalhavam em minas contendo materiais radioativos muito antes de se descrever a radioatividade. Por volta de 1400 começou a extração de minérios em regiões da Europa Central - Schneeberg (Saxônia) e Joachimsthal -, cujos mineiros morriam precocemente, geralmente de problemas respiratórios. Esse quadro era a chamada “doença da montanha”, e tais relatos perduraram pelos séculos seguintes. Somente em 1879 é que se relacionaram tais mortes ou estados de invalidez a cânceres pulmonares (STANNARD, 1988). As suspeitas sobre o rádio e o radônio surgiram em 1921, sendo efetivamente confirmadas em 1935: o ar no interior das minas era a fonte de inalação do radônio. Naquela época, o processamento dos minérios de urânio era feito sem critérios de segurança no trabalho e de radioproteção. Os governos da então Tchecoslováquia e da Alemanha

finalmente reconheceram em 1926 que a doença que afetava os mineiros era o câncer pulmonar; seis anos depois era considerada como doença ocupacional passível de indenização (FRAME e KOLB, 1989; STANNARD, 1988). Por volta de 1930, 50% dos mineiros de Joachimsthal estavam com afecções pulmonares (STANNARD, 1988). Os produtos de decomposição do radônio, sólidos, (isótopos dos elementos polônio, bismuto e chumbo) são altamente tóxicos tanto do ponto de vista químico como radiológico: eles tendem a se depositar nos pulmões e são depois parcialmente absorvidos e distribuídos por outros tecidos. A partir dos estudos com esses mineiros, algumas medidas de radioproteção foram adotadas (ventilação das minas e exames periódicos dos mineiros) nas minas de urânio dos Estados Unidos e Canadá, mas não das minas africanas de Shinkolobwe-Katanga (Figura 2), cujos mineiros eram igualmente afetados tal como os trabalhadores europeus e norte-americanos (JALLÉE, 1965).

Calcula-se que muito mais pessoas foram afetadas pelo radônio liberado das minas do que pelo rádio em si, muito embora o estudo com pacientes afetados pelo consumo de produtos contendo rádio seja bem mais documentado e detalhado (LUBENAU, 2005). Na remediação do passivo da mina de Canonsburg (EUA), prédios foram demolidos, o solo e demais objetos contaminados pela radioatividade foram depositados num um repositório especial para evitar a liberação de



Figura 2: Uma das entradas da mina de Shinkolobwe-Katanga, 1924, maior produtora de rádio na época no mundo. Foto de domínio público.

radiação para o meio ambiente (FRAME e KOLB, 1989).

### As “garotas do rádio”

Talvez o caso mais bem documentado sobre a exposição de indivíduos ao rádio ocorreu com trabalhadores na “Radium Corporation of East Orange”, no Estado de Nova Jérsei (EUA). A empresa, fundada em 1917, explorou rádio de uma jazida de carnotita com a finalidade de produzir tintas luminescentes (que brilham no escuro), desenvolvida por Sabin A. von Sohocky (1882-1926) (VDOVENKO e DUBASOV, 1975). A fábrica empregou mais de 100 pessoas (Figura 3), principalmente jovens mulheres, na delicada etapa de pintar os mostradores de relógios e outros instrumentos com a tinta radioativa (algo como 250 mostradores por dia). Ao final da I Guerra Mundial, a empresa era a principal fornecedora de relógios luminosos às tropas norte-americanas. Muitas das funcionárias, fascinadas com o que ouviam falar sobre o rádio, pintavam unhas, dentes e o nariz para impressionar seus namorados no escuro (KOVARIK, 2002).

Os trabalhadores que manipulavam os sais de rádio usados na formulação das tintas manipulavam grandes caçarolas ao ar livre, sem proteção alguma (KOVARIK, 2002). Várias funcionárias que manipulavam a tinta começaram a adoecer de uma causa misteriosa e não antes descrita na literatura médica. O médico Harrison S. Martland (1883-1954) foi o responsável pelo



Figura 3: Funcionárias do “Radium Corporation of East Orange” pintando mostradores de relógios com tintas contendo rádio, 1921. Cortesia de Argonne National Laboratory; foto de domínio público segundo a legislação norte-americana.

diagnóstico correto, após medir a radioatividade nas funcionárias doentes e publicar em 1925 seus resultados acerca dos efeitos do rádio nos ossos das pacientes e as anemias aplásticas descritas. Foi o primeiro estudo epidemiológico em vítimas por radiação, citando-a como uma nova e desconhecida doença ocupacional (STANNARD, 1988; KOVARIK, 2002). A principal via de contaminação era a ingestão: as funcionárias arredondavam a ponta dos pincéis (contendo a tinta radioativa) com a boca ou a língua para que pudessem pintar com perfeição os pequenos números dos mostradores dos relógios e outros instrumentos.

Em 1922, Grace Fryer (1899-1933), que trabalhara na empresa de 1917 a 1920, começou a perder dentes e a apresentar abscessos dolorosos na mandíbula inferior (KOVARIK, 2002). Nenhum dos médicos que consultou de início tinha visto algo parecido antes. As radiografias acusavam graves deformidades ósseas. Um médico da Universidade de Harvard, Cecil Drinker (1887-1956), já havia detectado níveis elevados de contaminação das instalações da fábrica, alterações sanguíneas em quase todos os empregados e necroses em diversas funcionárias. As mortes até então ocorridas eram relacionadas à sífilis, envenenamento por fósforo e à cola usada na tinta fosforescente. O químico responsável da empresa, Edward Lehman, zombou da possibilidade de ter problemas de saúde futuros por não se proteger adequadamente das radiações advindas do rádio. Cecil lhe respondeu: *“sua atitude é típica daqueles que têm total falta de percepção dos perigos inerentes ao material com o qual estão trabalhando, somente o dinheiro lhe vem à cabeça”*. O presidente da empresa, Arthur Roeder, recusou qualquer mudança em sua linha de produção e de estocagem do rádio: *“isso que dizem por aí é na verdade oriundo da vida promíscua daquelas funcionárias ou de algum tipo de envenenamento que nada tem a ver com o rádio”* (US RADIUM CORPORATION, 2003). Ou ainda: *“milhares na Alemanha vêm tomando sais de rádio com bicarbonato de sódio como estimulante vital, sem que nada similar a este caso tenha sido relatado!”* (KOVARIK, 2002). Uma auditoria revelou que, ao contrário das funcionárias que pintavam

os mostradores, outros setores da fábrica tinham algum tipo de proteção, particularmente no laboratório: os químicos usavam vidros à base de chumbo, máscaras e luvas (KOVARIK, 2002).

Em 1927, Grace Fryer decidiu processar a “Radium Corporation” para obter uma indenização face às despesas médicas e perdas morais. Logo, mais quatro ex-funcionárias enfermas – Edna Hussman, Katherine Schaub (1902-1933) e as irmãs Quinta McDonald e Albina Larice - se uniram nesta ação. Essas cinco mulheres ficaram conhecidas no noticiário norte-americano e europeu como “as garotas do rádio” (“The radium girls”). Tratava-se de uma ação sem precedentes na justiça norte-americana. Marie Curie foi consultada para dar um parecer sobre a questão; ela nunca havia visto caso similar. E concluiu: *“não existe absolutamente meio de se destruir a substância [rádio] uma vez admitido no corpo humano”* (CURIE, 1926); *“a partir das descrições sobre como essas mulheres trabalham com o rádio, urge que se mude o modo de trabalhar com este elemento”* (CURIE, 1928). Em 1928, chegou-se à sentença final, indenizando-as em US\$ 10 mil mais uma pensão anual de US\$ 600, e todas as despesas médicas seriam cobertas pela companhia. Todas as “garotas do rádio” morreriam até 1935. 20 anos após sua morte, a exumação dos restos mortais de Arthur Roeder acusava níveis elevados de radioatividade em seus ossos (US RADIUM CORPORATION, 2003).

## O PERIGO OCULTO DA RADIOATIVIDADE

No início do século XX, pouco se conhecia acerca dos efeitos da radioatividade nos seres vivos. Não havia inicialmente a preocupação de dispor de meios de proteção adequada. O modo como as novas descobertas eram publicadas na mídia incentivava práticas médicas e a oferta de produtos contendo material radioativo sem estudos prévios consolidados (TILDEN, 1926; VDOVENKO e DUBASOV, 1975).

Uma das primeiras observações sobre a interação da radiação com o tecido vivo foi feita por Becquerel em 1898: *“algumas horas depois, na pele aparecia um avermelhamento que pouco a pouco crescia em superfície*

e intensidade e que se desenvolveu até se formar uma úlcera que demorou muito tempo para curar.” (PERRIN, 1921). Logo depois, a literatura médica e científica apresentava os primeiros relatos: de alterações nos vasos sanguíneos e no tecido nervoso; quando a destruição atingia um certo limite, se manifestava uma reação inflamatória (FRAME e KOLB, 1989). Com a utilização repetida da radiação por médicos e cientistas os efeitos observados foram irritações e descamações cutâneas, queimaduras, cegueira e até mesmo formas cancerosas (HERING, 1924). Alguns pioneiros no estudo da radiação vieram a falecer possivelmente em decorrência da exposição contínua a fontes radioativas durante seus estudos (TAUHATA et al., 2003).

Mesmo sem pleno conhecimento das propriedades da radioatividade, muitas pesquisas foram publicadas sobre a aplicação do rádio na medicina. O desejo de resultados imediatos (como acontecia com os raios-x) sobrepujava eventuais efeitos adversos com o tempo. Há, contudo, uma diferença importante entre os efeitos da radiação x e os da radioatividade nas pessoas a elas submetidas: enquanto os efeitos dos raios x eram imediatos, já havendo muitos casos relatados desde antes de 1910, os da radioatividade geralmente só se manifestavam tempos depois (como no caso das “garotas do rádio”, e dos consumidores de produtos contendo rádio adicionado); o início do acúmulo de relatos se iniciou após do fim da I Guerra Mundial. Em parte isso se explica porque as doses de radiação eram menores que as dos raios x dado o alto custo dos produtos à base de rádio, e pelas enormes doses de radiação x liberadas pelos equipamentos geradores da época (LIMA, PIMENTEL E AFONSO, 2009).

A França foi a pioneira em estudos criteriosos para emprego da radiação para fins médicos. Em 1906, foi fundado o *Laboratoire Biologique du Radium*, em Paris. Oito anos depois, Marie Curie fundou o *Institut du Radium*, envolvendo físicos, médicos e químicos, fato que impulsionou muito os estudos para o emprego do elemento (TAUHATA et al., 2003). Outros países europeus criaram organismos semelhantes: Suécia (1908), Reino Unido (1911), Império Austro-Húngaro

(1912) e Dinamarca (1913).

Os estudos científicos pioneiros sobre os efeitos fisiológicos do rádio são de meados da década de 1920, e visavam determinar como era o metabolismo desse elemento no corpo humano (STANNARD, 1988). Cerca de 80% do elemento se acumulava nos ossos e dentes, e o restante de maneira mais ou menos uniforme nos tecidos moles. Afora o tratamento de tumores cancerosos, a aplicação mais comum, havia relatos de cerca de 100 enfermidades que respondiam ao tratamento com sais de rádio, notadamente afecções da pele: asma, cataratas, impotência, calvície, manchas na pele, acne, eczema... O radônio, produto inicial do decaimento do rádio, também era aplicado no tratamento dos cânceres em ampolas seladas que eram implantadas próximo à região do tumor (braquiterapia). Na década de 1930, tentou-se descobrir meios de remover o rádio depositado nos ossos e dentes por meio de injeção de complexantes, dietas e interferência no metabolismo do cálcio (STANNARD, 1988; VDOVENKO e DUBASOV, 1975). Tais procedimentos não deram resultado, pois a taxa de eliminação do rádio do corpo era muito baixa.

Em 1929 os sais de rádio foram retirados da farmacopéia norte-americana, sob a alegação dos riscos aos seus consumidores devidos à ingestão do elemento (VDOVENKO e DUBASOV, 1975). Após a morte do multimilionário e atleta Eben M. Byers, que se tornou ávido consumidor de tônicos contendo rádio após uma contusão no braço durante um jogo de futebol americano (FRAME e KOLB, 1989; CAUFIELD, 1989) chegou ao fim a era da “terapia suave do rádio” nos Estados Unidos. Na Europa, os lançamentos de produtos radioativos (especialmente cosméticos e alimentos) perduraram até próximo do início da II Guerra Mundial (CAUFIELD, 1989).

Com a realização dos primeiros congressos internacionais de radiologia (movidos pela necessidade de mudar o emprego da radiação e de estabelecer padrões internacionais de medida e controle da radiação) em meados da década de 1920, a divulgação dos primeiros estudos sobre a saúde dos mineiros nas jazidas europeias e das fábricas de tintas luminescentes, e a edição das primeiras regulamentações trabalhistas no

início dos anos 1930 na Alemanha, na Tchecoslováquia, e nos Estados Unidos, o emprego da radiação passou a ser tarefa eminentemente a cargo de profissionais preparados; o empirismo do início do século XX começou a desaparecer, e junto com ele muitas das aplicações observadas naquela ocasião (CAUFIELD, 1989).

No Brasil a primeira regulamentação referente à radioatividade engloba as águas minerais (Decreto-Lei 7.841, de 8/8/1945) (MALHEIROS, 1996). Porém, deve-se citar que Marie Curie e sua filha Irène Curie (1897-1956, prêmio Nobel de Química de 1935 dividido com seu marido Frédéric Joliot-Curie) vieram ao país em 1926, visitando o “Instituto do Radium” em Belo Horizonte (primeiro centro de tratamento de câncer, inaugurado seis anos antes) e as fontes das “Thermas de Lindoya”, cuja água atingia até 3179 Maches na escala radioativa (1 Mache = 12,802 Bq L<sup>-1</sup>), cerca de 20 vezes mais do que as fontes famosas europeias (TAUHATA et al., 2003).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O emprego da radioatividade em seus primeiros tempos é um exemplo onde a aplicação e a receptividade de uma descoberta científica precederam o reconhecimento dos perigos a ela associados. Predominava o empirismo, e as preocupações por resultados imediatos ocultaram as consequências da manipulação indevida, que viriam a se manifestar apenas tempos depois. Isso decorria da falta de estudos que pudessem demonstrar os efeitos adversos do uso da radiação. O estudo científico dos efeitos da radiação evoluiu de forma gradual, em busca de respostas aos problemas que surgiam à medida que se percebiam possíveis relações entre a radiação e os efeitos sobre a saúde das pessoas.

Os primeiros congressos, os primeiros estudos científicos de saúde ocupacional e as primeiras legislações levaram a um tratamento da radiação de uma forma mais profissional e consciente, com foco centrado na proteção radiológica.

A radiação é um exemplo que se soma a outros descritos na literatura (por exemplo, os empregos do chumbo tetraetilado e do DDT): quando a tecnologia avança percebe-se que o que parecia seguro e bem estabelecido no passado pode revelar-se inadequado e mesmo nocivo à saúde e ao meio ambiente em geral, fruto do

desconhecimento das propriedades dos produtos que o nível de conhecimento de então não podia proporcionar. É muito importante focar na visão de hoje o aspecto da segurança dos produtos químicos, muitos encontrados nas residências, aos cidadãos comuns que não estão habituados a uma ligação entre o conhecimento químico e o seu dia-a-dia. Levar este tipo de informação à população agrega valores à cidadania e mostra responsabilidade em relação à saúde das pessoas e ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

- CAUFIELD, C. **Multiple Exposures: Chronicles of the Radiation Age**. Nova Iorque: Harper & Row, 1989.
- CRAMPO, A. J. **Nostrums and Quackery and Pseudomedicine**. Chicago: The American Medical Association, 1936, vol. III.
- CURIE, M. **Radium Hazards**. Manchete de 1ª página publicada no Jornal The New York Journal, edição de 26 de maio de 1926.
- CURIE, M. **M<sup>me</sup> Curie Urges Safety for Radium**. Manchete de 1ª página publicada no Jornal The United Press, Washington, edição de 4 de junho de 1928.
- FRAME E.; KOLB, P. **Living With Radiation, the First Hundred Years**. Oak Ridge: The Oak Ridge Associated Universities, 1989.
- HAHN, O. **New Atoms**. Nova Iorque: Elsevier, 1950.
- HARVIE, D. I. The Radium Century. **Endeavour**, vol. 23, n. 3, p. 100-105, 1999.
- HERING, D. W. **Foibles and Fallacies of Science**. Nova Iorque: Van Nostrand, 1924.
- JALLÉE, P. **Le Pillage du Tiers-Monde**. Paris : Maspéro, 1965.
- KOVARIK, B. **The Radium Girls**. Thousands Oaks: SAGE Publications Inc., 2002, cap. 8.
- LIMA, R. S.; PIMENTEL, L. C. F.; AFONSO, J. C. Raios x: Fascinação, Medo e Ciência. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.
- LUBENAU, J. O. **Standard Chemical Company, Marie Curie and Canonsburg**. Pensilvannia: Jefferson College Times, 2005.
- MALHEIROS, T. **Histórias secretas do Brasil Nuclear**. Rio de Janeiro: WVA, 1996.
- PERRIN, J. **Les Atomes**. Paris: Felix Alcan, 1921.
- SODDY, F. **The Interpretation of Radium**. Londres: John Murray, 1909.
- STANNARD, J. N. Radioactivity and Health, A History. In: Baalman Jr., R. W. (Ed.) **National Technical Information Service**: Springfield, 1988.
- TAUHATA, L.; SALATI I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2003.
- TILDEN, W. A. **Chemical Discovery and Invention in the Twentieth Century**, 5<sup>th</sup> ed. Nova Iorque: Dutton, 1926.
- U. S. RADIUM Corporation, East Orange, New Jersey – Records 1917-1940. **University of Medicine & Dentistry of New Jersey**, Newark, 2003.
- VDOVENKO, V. M.; DUBASOV, V. U. **Analytical Chemistry of Radium**. Jerusalém: Keter Publishing House, 1975, chap. 6.
- XAVIER, A. M.; LIMA, A. G.; VIGNA, C. R. M.; VERBI, F. M.; BORTOLETO, G. G.; GORAIEB, K.; COLLINS, C. H.; BUENO, M. I. M. S. Marcos da História da Radioatividade e Tendências Atuais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 83-91, 2007.

# Aconteceu

Há 75 anos atrás (ano 9, número 94, fevereiro de 1940)



## Djalmaíta – um novo mineral radio-ativo

(por Caio Pandiá Guimarães)

Em viagem feita pelo Dr. Otávio Barbosa á Fazenda da Posse, distrito de Brejauba, no estado de Minas, para estudar um pegmatito que é lavrado para extração de água-marinha e bismuto, colheu o citado engenheiro algumas amostras de minerais da família dos niobo-tantalatos, que me ofereceu para serem estudados. (...) Os cristais são octaédricos. (...) A análise química revelou altos teores de urânio e tório, além de tungstênio, molibdênio, zircônio e outros elementos raros. (...) Tal descrição não tem similar na literatura mineralógica, razão pela qual proponho o nome “djalmaíta”.

## MAIS UM ANIVERSÁRIO

Em fevereiro corrente completa oito anos de existência a Revista de QUÍMICA INDUSTRIAL. Tal acontecimento para os que trabalham na feitura desta publicação assume particular importância. (...) Desde 1932 vimos, em verdade, cumprindo a missão, que nos impuzemos, de editar uma revista de química aplicada, acessível aos industriais do país e de interesse para os químicos industriais. (...) Esta publicação não se enquadra naqueles moldes rígidos de jornal científico ou de órgão massadamente técnico. Flexível, acompanhando o ritmo de trabalho nacional, tem mudado de feições e continuará certamente mudando porque o progresso se afirma, em última análise, como resultante de movimento. Há um aspecto que particularmente nos é grato assinalar aqui: a Revista de QUÍMICA INDUSTRIAL dedica especial atenção às cousas do Brasil. Suas coleções anuais estão repletas de artigos fundamentados sobre o estudo tecnológico de matérias primas nacionais. (...)



A PRINCEZA DAS MATÉRIAS PLÁSTICAS  
A senhorinha Dorothy McBride, a quem foi dado o título de Princesa das Matérias Plásticas na Conferência da Distribuição recentemente celebrada em Boston.

## Química e os Plásticos

(...) Hoje [1940] são treze, pelo menos, os diversos tipos de matérias plásticas que se encontram no mercado.

Todos os anos, aproximadamente, surge um novo tipo delas, em vez de um a cada vinte anos, como sucedia antes de 1929. (...)

As fábricas de automóveis são as que fazem maior consumo de matérias plásticas (...) e em seguida vêm as mulheres (...) em cujos adornos femininos esses materiais têm nada menos que quinze diversas aplicações. (...)

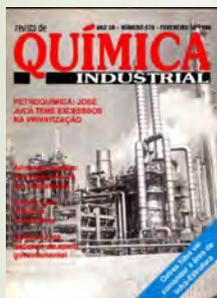
À senhorinha Dorothy McBride, de Nova Iorque, lhe foi conferido o título de “Rainha das Matérias Plásticas”. (...)

Há 25 anos atrás (ano 58, número 678, fevereiro de 1990)

## Editorial

(por Peter Rudolf Seidl)

Em breve o mundo estará dividido entre aqueles que sabem e aqueles que não sabem. Esta previsão, externada durante uma mesa redonda do recente Congresso Brasileiro de Química, em São Paulo (...) reflete a crescente importância que adquirem os processos de geração, transmissão e absorção de conhecimentos. Implica também em pesada responsabilidade para revistas especializadas como esta, que desempenham um papel significativo ao longo desses processos. (...) A edição de fevereiro da REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL constitui um marco importante em seu papel de captar e difundir informações. No mês em que completa 58 anos, a REVISTA colheu manifestações e depoimentos de pessoas das mais competentes e bem-informadas sobre o que se pode esperar para a química brasileira no novo período de nossa história que se inicia com a posse do primeiro presidente eleito diretamente pela população em quase 30 anos. (...) A edição de aniversário marca também uma nova fase editorial da REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL. A ABQ não mediu esforços em trazer para sua revista o que há de melhor em jornalismo especializado na área. (...)



## Patentes: país resiste à pressão

(por José Carlos Campana Gerez)

O modelo de industrialização, calcado na substituição de importações, iniciado nos anos 50, (...) encontra-se praticamente esgotado para a América Latina e, em particular, para o Brasil, que nesses trinta e poucos anos logrou implantar um parque industrial bastante diversificado. Esse modelo, sem o necessário controle democrático, degenerou-se ao longo dos anos (...) O resultado, como não poderia deixar de ser, é uma absurda defasagem em relação aos custos internacionais que inibe o consumo que, por sua vez, limita o crescimento. (...) A elevada dependência externa de insumos de QF [química fina] reflete-se no controle do mercado nacional por empresas transnacionais (ETs), pois estas obtêm suas matérias-primas em articulação com suas respectivas matrizes, enquanto as empresas nativas são completamente dependentes de fornecedores alternativos, o que determina perda de competitividade e ausência de horizonte estratégico. (...)

Há 50 anos atrás (ano 34, número 394, fevereiro de 1965)

## Indústria de ácido fosfórico no Brasil

Na edição de junho de 1963 publicamos nesta seção uma nota a propósito dos estudos para instalação de uma fábrica de ácido fosfórico em Pernambuco. (...) Era uma firma de São Paulo interessada em montar no estado nordestino o estabelecimento, com a utilização da fosforita pernambucana. (...) Em fins do ano passado [1964] voltou-se a falar, no Recife, no empreendimento. (...) Parte dos estudos foi efetuada pela Israel Mining Industries. (...) O projeto pernambucano foi apresentado a SUDENE – Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste –, que o considerou de grande interesse para a economia regional. Sua execução, todavia, depende de amplos recursos financeiros. (...)



## Abrasivos

(por Sylvio Froes Abreu,  
Diretor-Geral do Instituto  
Nacional de Tecnologia)

São materiais usados para desgastar, perfurar ou polir outras substâncias. Os abrasivos são usados sob forma de peças grandes ou de partículas de várias dimensões, desde grãos até pó finíssimo. As pedras para desgaste, pedras para amolar, lixas ou pós para polimento são as principais formas de apresentação dos abrasivos.

O abrasivo deve ser suficientemente duro e ter granulação adequada à finalidade a que se destina, sendo classificado de acordo com a dureza.

## Estuda-se a nomenclatura da química orgânica em português

No último Congresso Brasileiro de Química realizado na Bahia, deliberou-se que a questão da nomenclatura de química orgânica em língua portuguesa fosse estudada por um grupo de professores a fim de apresentar-se, no próximo certame, pelo menos um esboço de nomenclatura.

No 15º Congresso Brasileiro de Química, que se efetuará no mês de julho, nesta cidade [Rio de Janeiro], o assunto merecerá o devido destaque, sendo vários os estudiosos que contribuirão com trabalhos.

A Divisão de Química Orgânica e Bioquímica da Seção Regional da Guanabara da Associação Brasileira de Química, muito empenhada em que haja em nosso país regras bem definidas e claras a respeito da nomenclatura em química orgânica, vem trabalhando no sentido de apresentar um documento básico para ser discutido e ter-se, por fim, uma resolução que atenda às aspirações gerais.

Há 1 ano atrás (ano 82, número 742, 1º trimestre de 2014)

## Biodiesel e bioetanol – dois combustíveis com a cara do Brasil

(por Cláudio Mota, Eduardo Cavalcanti, Elba Pinto da Silva Bon e Viridiana Santana Ferreira Leitão)

A soja responde hoje em dia no Brasil por cerca de 75 a 80% da produção de biodiesel, tendo o sebo animal uma fatia ao redor de 15 a 20%. (...) Em caráter excepcional podemos destacar os óleos de palma, girassol, pinhão manso e macaúba, bem como a mamona e óleos e gorduras reaproveitados extraídos de fontes domésticas, urbanas e industriais. (...)

Além do benefício ambiental, com a diminuição da emissão de CO na atmosfera, (...) a utilização do biodiesel traz inúmeras vantagens em relação ao óleo diesel tradicional, oriundo do petróleo. Podemos destacar a menor emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e particulados, além de uma melhor queima no motor, pois o biodiesel possui maior número de cetanas que o diesel comum. Há também uma menor emissão de enxofre, pois o biodiesel é virtualmente isento desse elemento. (...) No plano econômico o biodiesel contribui para a geração de empregos e renda no setor primário, o que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento regional e social. (...)

O bioetanol é o 'etanol de biomassa', também chamado etanol de 2ª geração. É obtido pela fermentação alcoólica dos xaropes de biomassa que apresentam glicose e xilose. Estes açúcares provêm da hidrólise enzimática dos polissacarídeos celulose e hemicelulose, que são componentes macromoleculares da parede celular das plantas. (...) Além dos polissacarídeos celulose e hemicelulose, a parede vegetal das plantas apresenta em torno de 25% de um terceiro componente, a macromolécula aromática lignina, que não é usada para a produção de bioetanol. (...) Esta pode ser usada como combustível sólido nas usinas para cogeração, substituindo o uso do bagaço. (...) Apesar de todas essas vantagens, a tecnologia para o etanol de 2ª geração é mais cara em relação àquela usada para o etanol de 1ª geração, pois a biomassa precisa ser pré-tratada e hidrolisada com enzimas para a obtenção dos xaropes de biomassa que serão fermentadas a etanol. (...)



# Estudo fotofísico e fotodegradativo do cloridrato de tetraciclina em cavidades de beta-ciclodextrina

Maurício Ferreira Rosa<sup>1</sup>, Kathia Regina Kunzler<sup>2</sup>, Tiago de Oliveira Brito<sup>1</sup>,  
Reinaldo Aparecido Bariccatti<sup>1</sup>, Viviane da Silva Lobo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> GIPeFEA – Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental, Unioeste/Toledo-PR

<sup>2</sup> IFPR/Assis Chateaubriand-PR

<sup>3</sup> Tecnologia em Processos Químicos/UTFPR/Toledo-PR

kathiark@yahoo.com.br

**Submetido em 11/06/2014; Versão revisada em 20/02/2015; Aceito em 24/02/2015**

## Resumo

Devido à ampla utilização das tetraciclina e sua facilidade em formar novos produtos sob condições físicas adversas, podendo estes apresentarem alguma toxicidade, este trabalho teve como propósito estudar o comportamento fotofísico e fotodegradativo da molécula cloridrato de tetraciclina, expondo-a a variações de pH (neutro, ácido e básico) e à irradiação ultravioleta, assim como testar a capacidade deste fármaco de ser encapsulado na cavidade da molécula de beta-ciclodextrina. Foi verificado que a presença de beta-ciclodextrina diminuiu a fotoestabilidade do fármaco, independente do pH analisado.

**Palavras-chave:** estruturas supramoleculares, betaciclodextrina, fotoestabilidade.

## Abstract

Because of the widespread use of tetracycline and its ease to yield new products under adverse physical conditions, which may provide certain toxicity, this work studied the photophysics and the photodegradative behavior of tetracycline hydrochloride, exposed to changes in pH (neutral, alkaline or acidic), ultraviolet radiation, as well as test the ability of this drug to be encapsulated in the beta-cyclodextrin cavity. It was observed that beta-cyclodextrin lowered the molecule photostability, independently of pH analysed.

**Key words:** supramolecular structures, beta-cyclodextrin, photostability.

## Introdução

O desenvolvimento das tetraciclina adveio de uma triagem de amostras de solos colhidas em muitas partes do mundo na pesquisa de microorganismos produtores de antibióticos. O primeiro desses compostos a ser descoberto foi a clortetraciclina e dois anos mais tarde tornou-se disponível a oxitetraciclina. Em seguida, com a caracterização da estrutura química dessas drogas confirmaram-se suas semelhanças, fornecendo, desta forma, base para a produção de um terceiro membro deste grupo, a tetraciclina (Goodman, 1987).

Segundo Pena e colaboradores (2000), a tetraciclina (TC) é um antibiótico de largo espectro utilizado para fins

médicos e veterinários, seja como fator de crescimento em doses subterapêuticas ou em doses terapêuticas no tratamento de doenças e infecções. Moreno-Cerezo e colaboradores (2001) relatam que ambos os usos resultaram no aumento da resistência bacteriana a este fármaco.

Embora o desenvolvimento de novos agentes antimicrobianos, que sejam mais eficazes para determinadas infecções e menos tóxicos, tenham diminuído as indicações para sua utilização, as tetraciclina ainda são amplamente utilizadas tanto em formulações para tratamento humano como na farmacêutica veterinária.

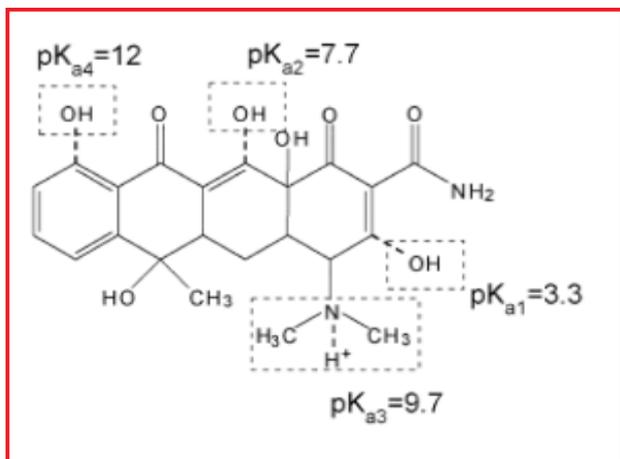


Figura 1: Estrutura da tetraciclina com seus respectivos valores de pKa's

A estrutura química das TCs (Figura 1) caracteriza-se pelo esqueleto do octaidronaftaceno, sistema formado de quatro anéis fundidos linearmente. Sua estrutura apresenta até seis carbonos quirais no sistema de anéis fundidos.

Segundo Jiao e colaboradores (2008), as TCs são moléculas anfotéricas apresentando valores de pKa de 3,3; 7,7; 9,7 e 12, conforme apresentado na Figura 1. As moléculas de tetraciclina existem nas formas neutra e catiônica em solução de pH 4,0 e na forma aniônica em solução de pH 9,0.

Segundo Korolkovas & Burckhalter (1988), muitas tetraciclina formam sais hidrossolúveis com ácidos e bases fortes. Os sais ácidos formam-se por protonização do grupo dimetilamino no átomo do carbono C-4 e são estáveis. Os sais básicos são formados por reação com hidróxidos de cálcio, sódio ou potássio, e são instáveis em soluções aquosas.

De acordo com Moreno-Cerezo e colaboradores (2001), alguns produtos de degradação das tetraciclina podem aparecer quando o cloridrato de tetraciclina é armazenado em condições adversas, especialmente

quando expostas a luz, altas temperaturas e umidade. Algumas dessas reações podem também realizar-se no estômago, devido ao pH ácido, com formação de epímeros como o epianidrotetraciclina. Alguns produtos de degradação formados pelas tetraciclina estão apresentados na Figura 2.

Segundo Pena e colaboradores (2000), estes produtos de degradação formados sob condições adversas são inativos como antibióticos ou ainda podem apresentar determinada toxicidade. Assim, concentrações destas impurezas em produtos farmacêuticos devem ser estritamente controladas.

Para Fraceto e colaboradores (2007) uma alternativa que se tem mostrado capaz de promover a longa duração e conseqüentemente diminuição da toxicidade de fármacos é a liberação modificada destes, através da formação de complexos de inclusão com ciclodextrinas.

As ciclodextrinas (CD) (Figura 3) são produtos cíclicos obtidos na hidrólise enzimática do amido efetuada por alguns microorganismos.

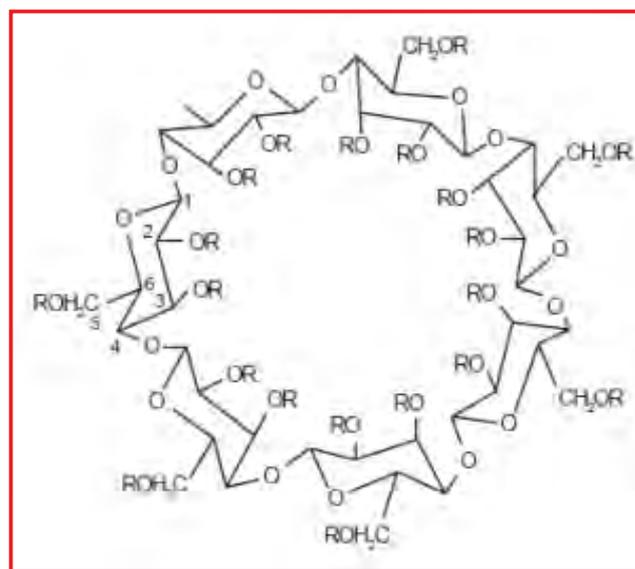


Figura 3: Estrutura geral das ciclodextrinas, onde R = H

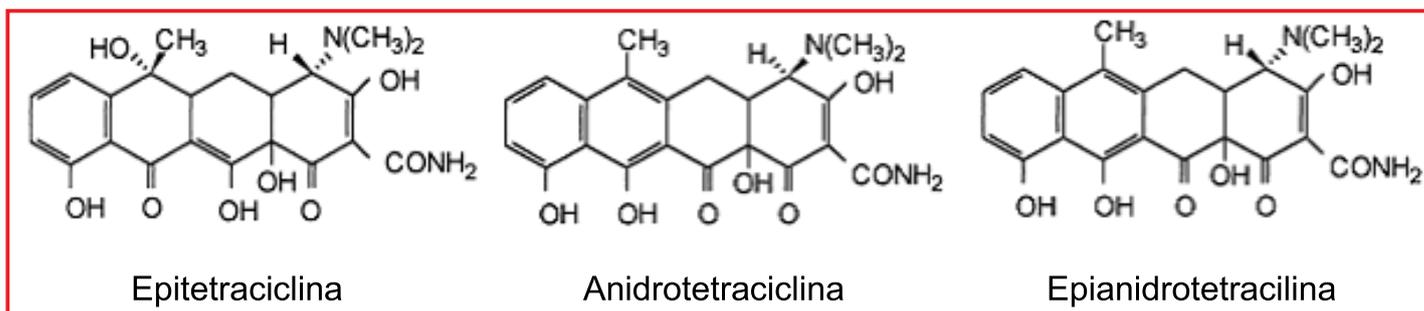


Figura 2: Produtos de degradação formados pela TC exposta a condições adversas

As três ciclodextrinas naturais são denominadas alfa, beta e gama, e são compostas respectivamente, por seis, sete ou oito unidades de D-(+)-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha$ -1,4. Estes compostos possuem em sua estrutura grupos hidroxila primários e secundários orientados para o exterior possuindo assim caráter hidrofílico e uma cavidade interna hidrofóbica. Esta cavidade permite as ciclodextrinas complexarem moléculas que apresentarem dimensões compatíveis.

São escassos os trabalhos na literatura que reportem o encapsulamento de TC em beta-CD e seus possíveis efeitos na sua fotoestabilidade. Sousa e colaboradores (2008), utilizando a técnica de FTIR-ATR, propuseram uma estequiometria de 2:1 para o complexo de inclusão beta-CD/TC. Chen e colaboradores (2008) reportam que TC geram  $^1\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução sob irradiação solar simulada em pH natural.

Dada a ampla utilização das TCs e a sua facilidade em formar novos produtos sob condições físicas adversas, realizou-se um estudo fotofísico e fotodegradativo da molécula cloridrato de tetraciclina expondo a mesma a diversas variáveis e realizando-se um acompanhamento espectrofotométrico de absorção UV-vis para verificação da degradação desta e verificar a influência agente encapsulante beta-CD na fotoestabilidade da TC em solução aquosa em diferentes valores de pH.

## Material e Métodos

### 2.1 Reagentes

Para realização deste estudo foram utilizadas amostras do medicamento genérico Cloridrato de Tetraciclina em cápsula adquirido no comércio local.

Para o preparo das amostras utilizaram-se água destilada, soluções tampões de ácido acético-acetato de sódio (pH 3,5), fosfato de potássio-hidróxido de sódio (pH 8,0) e beta-CD Aldrich 99,7%.

### 2.2 Preparo das soluções amostras

Para os estudos de encapsulamento foram preparadas soluções nos pH de 3,5, 7,0 e 8,0. Para cada pH empregado foram preparadas 11 soluções variando-se

para cada uma delas a proporção TC/beta-CD de 1:0 até 1:10. Para este procedimento foi preparada uma solução-mãe de TC na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Desta foram retiradas onze alíquotas de 0,5 mL que foram transferidas para 11 balões volumétricos de 10 mL. Nestes foram adicionados volumes crescentes, variando-se de zero a 5 mL, de uma solução de beta-CD de mesma concentração. O volume final foi completado com solução tampão no pH desejado ou água destilada.

Para os experimentos de fotodegradação foi inicialmente preparada uma solução-mãe de TC  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Os gases dissolvidos no meio foram extraídos em banho ultrassônico e a solução mantida ao abrigo da luz. Também foi preparada uma solução de beta-CD em igual concentração ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) que foi submetida ao mesmo tratamento.

Para as soluções submetidas à irradiação foi transferida uma alíquota de 1mL da solução-mãe de TC para balão volumétrico de 50 mL completando-se o volume com água destilada. O mesmo procedimento foi utilizado para a preparação das soluções nos pH 3,5 e 8,0.

As soluções contendo beta-CD foram preparadas adicionando uma alíquota de 1 mL da solução-mãe de TC e igual volume da solução de beta-CD, levando-se o volume a 50 mL em balão volumétrico com as soluções-tampões anteriormente mencionadas.

### 2.3 Equipamentos

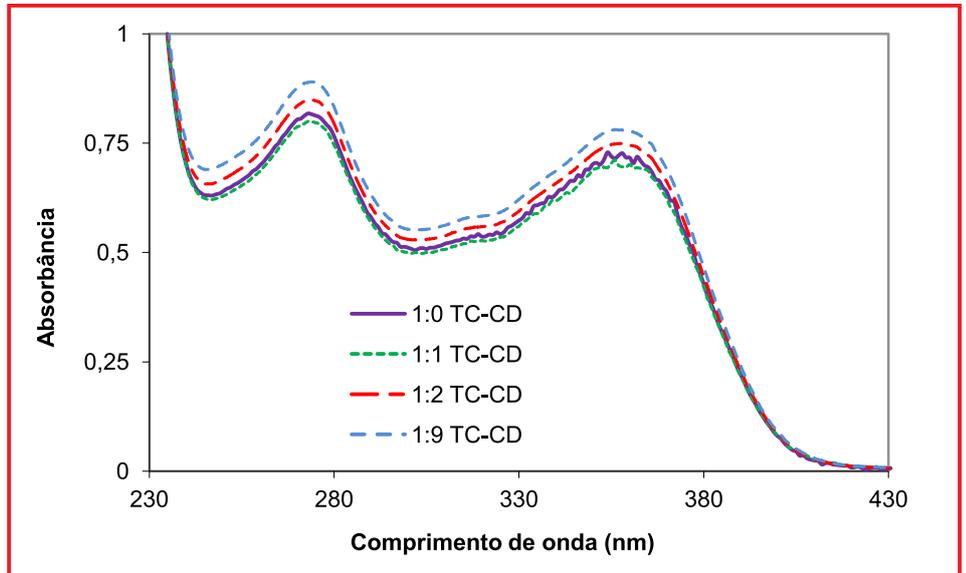
Os testes de estabilidade do medicamento foram realizados colocando-se as soluções em uma cubeta de quartzo e expondo-as à radiação ultravioleta, em um fotorreator modelo Rayonet RPR100 (Southern New England Ultraviolet Company) adaptado com 8 lâmpadas com máximo de emissão na região de 350 nm.

Foi acompanhada a variação espectral da amostra em intervalos de 15 minutos pelo tempo máximo de 210 minutos de irradiação. Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV1601-PC.

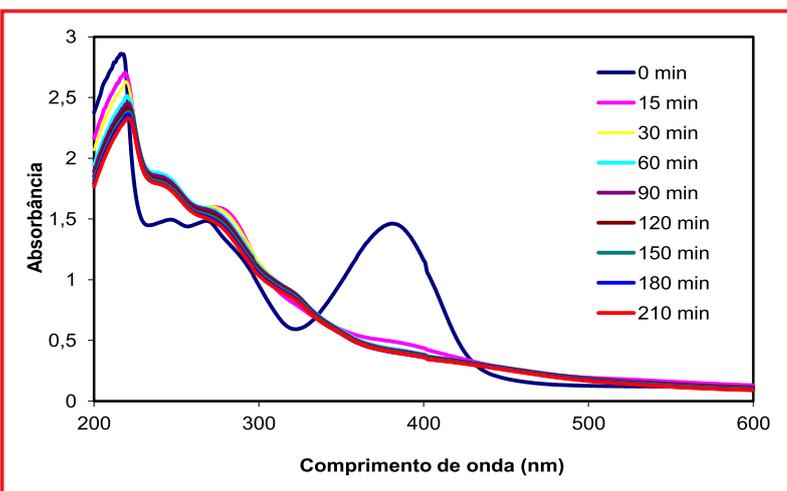
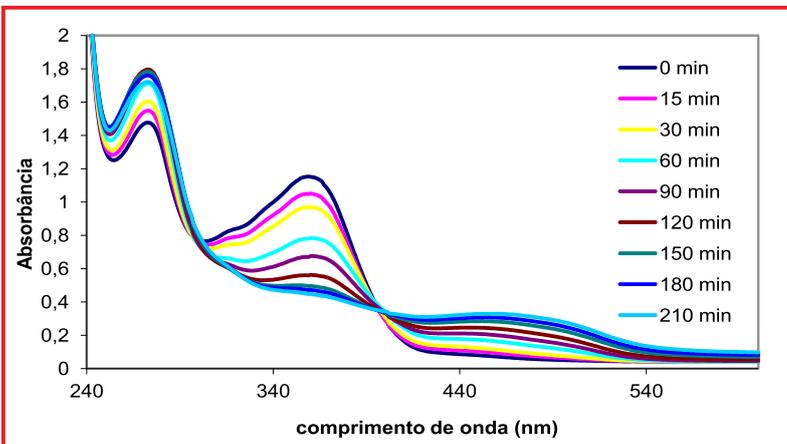
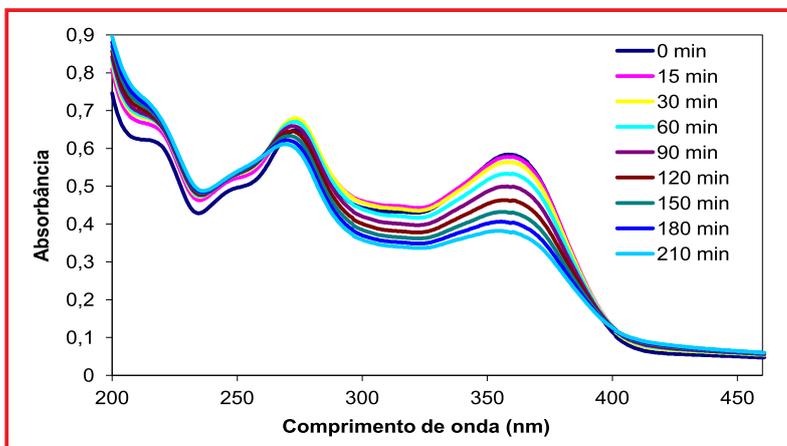
### Resultados e Discussão

Os espectros de absorvância da TC em função da

concentração de beta-CD adicionada não mostraram comportamento linear. Para a solução em água destilada (Figura 4) se observa um pequeno aumento da absorvância com o aumento da concentração de beta-CD, o que pode sugerir a ocorrência de encapsulamento. Porém nos pH 3,5 e 8,0 o comportamento não foi conclusivo.

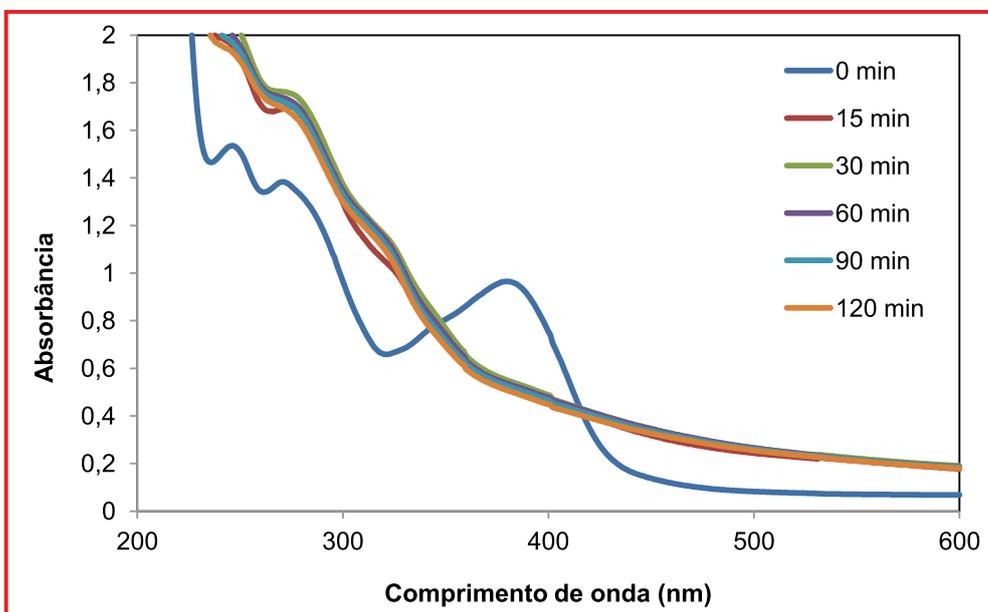
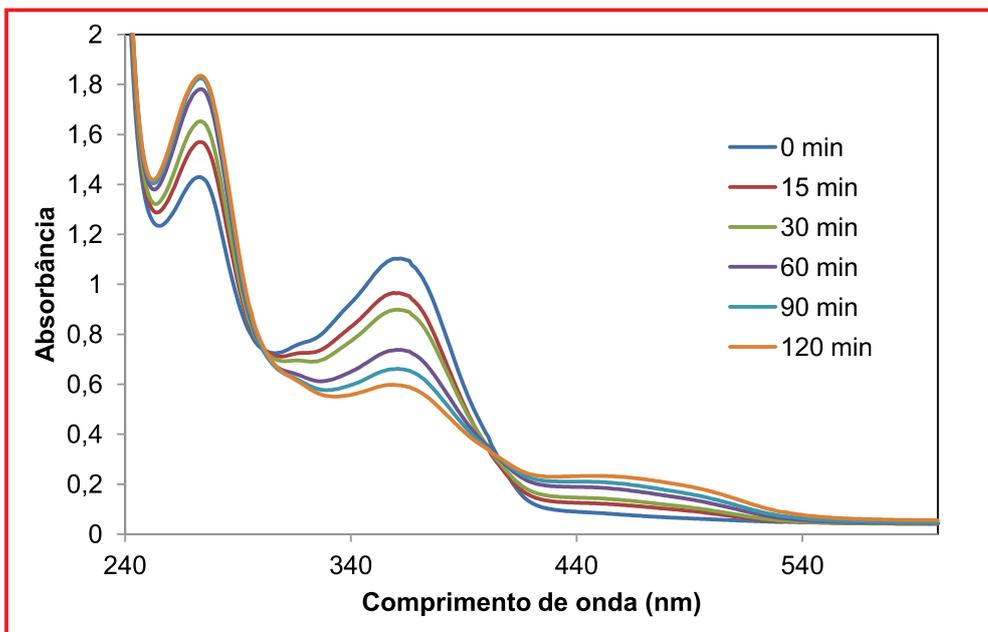
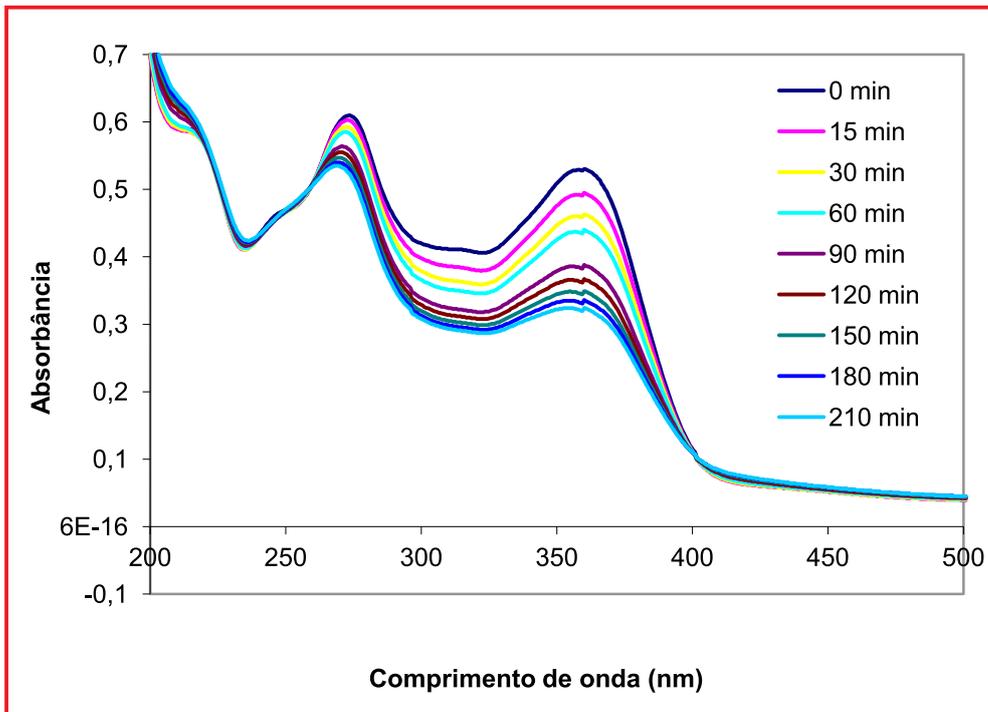


**Figura 4 – Espectros de absorção da TC em solução aquosa em função da concentração de beta-CD**



As Figuras 5A, 5B e 5C mostram os perfis de degradação do TC respectivamente em nos meios neutro, ácido e básico. Verifica-se claramente que a menor fotoestabilidade ocorre na solução em pH alcalino (Figura 5C). Observa-se também que em meio ácido (Figura 5B) ocorre o aparecimento de uma nova banda em aproximadamente 468 nm, a qual segundo Moreno-Cerezo e colaboradores (2001) está associada a formação do composto epianidrotetraciclina.

**Figuras 5A, 5B e 5C (de cima para baixo): Espectro de degradação da solução de Cloridrato de Tetraciclina sem adição da solução de beta-ciclodextrina em (A) meio neutro (pH = 7,0), (B) meio ácido (pH = 3,5) e (C) meio alcalino (pH = 8,0)**



Os mesmos ensaios de degradação foram realizados submetendo-se as soluções de TC às mesmas condições anteriores, porém com a adição de beta-CD. Os espectros do TC obtidos são mostrados nas Figuras 6A, 6B e 6C. São observados os mesmos comportamentos já descritos anteriormente para os experimentos realizados sem beta-CD, ou seja, surgimento de uma nova banda em pH ácido (Figura 6B) e rápida degradação em pH alcalino (Figura 6C).

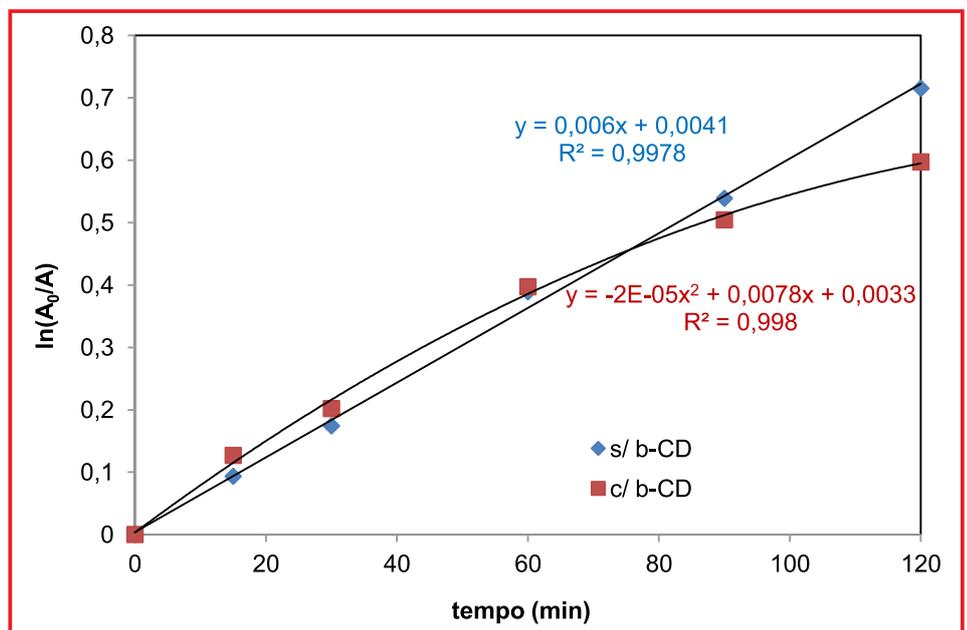
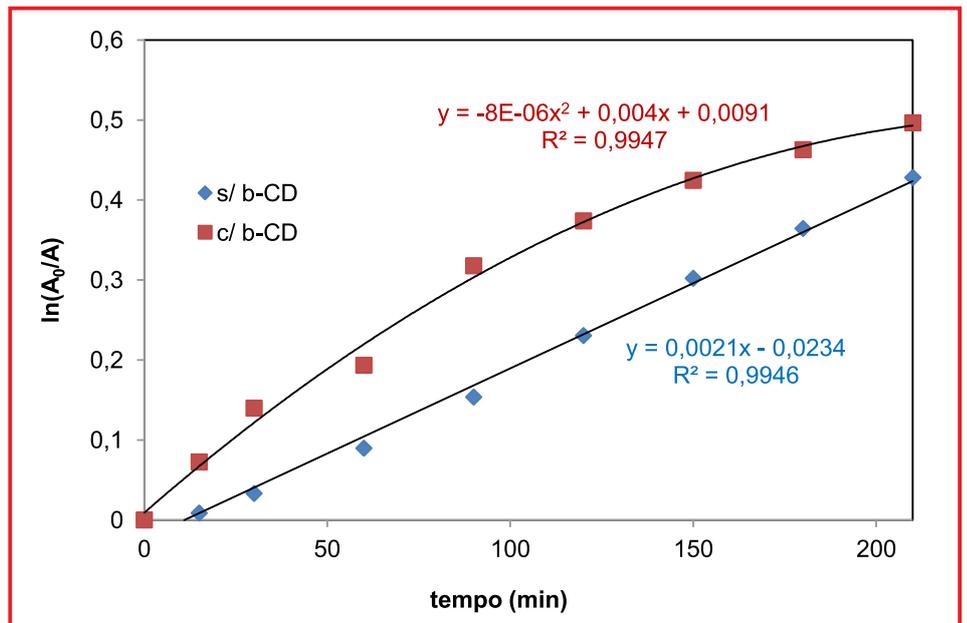
A simples inspeção visual dos espectros de absorção não nos permite afirmar que a presença de beta-CD tenha exercido qualquer influência significativa na estabilização do fármaco frente à irradiação.

Com objetivo de acompanhar a cinética da reação foram construídos gráficos de  $\ln(A_0/A)$  vs. tempo para os experimentos nos meios neutro e ácido. Para a construção dos gráficos foram escolhidas as bandas em 358 nm em meio neutro e em 355 nm em meio ácido.

**Figuras 6A, 6B e 6C**  
**(de cima para baixo):**  
**Espectro de degradação**  
**da solução de TC após adição**  
**da solução de beta-CD em**  
**(A) meio neutro (pH = 7,0),**  
**(B) meio ácido (pH = 3,5) e**  
**(C) meio alcalino (pH = 8,0)**

Comparando-se os experimentos realizados sob as mesmas condições de pH observaram-se comportamentos distintos. Em meio neutro (Figura 7A) a degradação sem adição de beta-CD segue uma cinética de primeira ordem, enquanto que com a adição de beta-CD este comportamento não é mais observado. A razão  $A_0/A$  para todos os tempos analisados sempre foi maior para as amostras contendo beta-CD. Isto nos indica que está ocorrendo maior degradação do fármaco nas amostras contendo este aditivo.

Em soluções ácidas (Figura 7B), independente da presença ou não de beta-CD os experimentos não seguiram uma cinética de primeira ordem. Entretanto, à semelhança do que foi observado anteriormente em meio neutro, a presença de beta-CD acelerou o processo fotodegradativo.



Figuras 7A e 7B (de cima para baixo): Cinética das reações para as soluções analisadas (A) solução neutra e (B) solução ácida

Apesar de comumente as ciclodextrinas serem empregadas com o objetivo de aumentar a fotoestabilidade de moléculas, no experimento realizado foi observado exatamente o oposto.

Entretanto estes resultados não são tão surpreendentes. Jiménez e colaboradores (1997) em experimentos com o naproxeno observaram o mesmo comportamento. Kamiya & Nakamura (1995), em experimentos de fotodegradação de pesticidas organofosforados, relatam que para o parathion a presença de beta-CD inibiu a fotodegradação, mas que o efeito inverso foi observado para o paraoxon. Os autores justificam que neste último caso está ocorrendo inclusão moderada o qual permite a proximidade suficiente do RQI - 1º trimestre 2015

sítio de reação do paraoxon (o átomo de fósforo do grupo éster fosfórico) com os grupos hidroxila da estrutura toroidal da beta-CD.

Wang e colaboradores (2007), na fotodegradação do bis(4-hidroxifenil)etano, também observaram o efeito do aumento da fotodegradação. Os autores justificam este aumento na cinética de fotodegradação devido à inclusão parcial da molécula hóspede na cavidade da beta-CD. Desta forma existe uma proximidade entre as hidroxilas secundárias da beta-CD e a molécula hóspede, os quais sob condições de irradiação podem ser convertidos em radicais hidroxilas e, devido à proximidade, reagirem com a molécula alvo. Este mecanismo também pode estar ocorrendo no caso da TC.

## CONCLUSÃO

Neste estudo foi verificado que a degradação do TC ocorreu de forma gradativa em soluções neutra e ácida, conforme o aumento do tempo de exposição das soluções à radiação. Em pH ácido foi observado o surgimento de uma nova banda mais deslocada para o vermelho associada a formação da espécie epianidrotetraciclina.

A maior degradação foi observada em meio alcalino, no qual após os primeiros 15 minutos de irradiação os espectros obtidos não mais apresentaram a banda com máximo em 378nm observada no tempo zero, comprovando a instabilidade dos sais básicos formados em soluções aquosas conforme citado em literatura.

O estudo cinético da fotodegradação das soluções em diferentes condições de pH mostrou que a presença de beta-CD diminui a fotoestabilidade do fármaco.

## REFERÊNCIAS

CHEN, Y.; HU, C.; QU, J.; YANG, M., Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A*; Amsterdã, v. 197: p. 81-7, 2008.

FRACETO, L. F.; GONÇALVES, M. M.; MORAES, C. M.; ARAÚJO, D. R., ZANELLA, L.; PAULA, E.; PERTINHEZ, T. A., Caracterização do complexo de inclusão ropivacaína: -ciclodextrina. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 30: p. 1203-7, 2007.

GOODMAN, A. G., **As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. 7ª ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1987.

JIAO, S.; ZHENG, S.; YIN, D.; WANG, L.; CHEN, L., Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere*, Amsterdã, v. 73, p. 377-82, 2008.

JIMÉNEZ, M. C.; MDA, M. A.; TORMOS, R., Photochemistry of naproxen in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin. *J. Photochem. Photobiol. A*, Amsterdã; v. 104: p. 119-21, 1997.

KAMIYA, M.; NAKAMURA, K., Cyclodextrin inclusion effects on photodegradation rates of organophosphorus pesticides, *Environ. Intern.*, Amsterdã, v. 21, p. 299-304, 1995.

KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J., **Química Farmacêutica**. 1ª ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1988.

MORENO-CEREZO, J. M.; CÓRDOBA-DIAZ, M.; CÓRDOBA-DIAZ, D.; CÓRDOBA-BORREGO, M., A stability study of tetracycline and tetracycline cyclodextrins in tablets using a new HPLC method. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, Amsterdã, v. 26, p. 417-426, 2001.

PENA, A.; PALILIS, L. P.; LINO, C. M.; SILVEIRA, M. I.; CALOKERINOS, A. C., Determination of tetracycline and its major degradation products by chemiluminescence. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdã, v. 405, p. 51-6, 2000.

SOUSA, F. B.; OLIVEIRA, M. F.; LULA, I. S.; SANSIVIERO, M. T. C.; CORTÉS, M. E.; SINISTERRA, R. D., Study of inclusion compound in solution involving tetracycline and -cyclodextrin by FTIR-ATR *Vibrat. Spectroscopy*, Amsterdã, v. 46, p. 57-62, 2008.

WANG, G.; XUE, X.; LI, H.; WU, F.; DENG, N.,  $\beta$ -Cyclodextrin-enhanced photodegradation of bis(4-hydroxyphenyl)ethane under UV irradiation. *J. Mol. Catal. A*, Amsterdã, v. 276, p. 143-9, 2007.

# Análise química de carbonatos de cálcio fabricados entre 1902 e 2002

Márcia Alves Barreto de Moraes, Júlio Carlos Afonso\* e Lôla Maria Braga Gomes

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.  
\* julio@iq.ufrj.br

Submetido em 10/10/2014; Versão revisada em 19/12/2014; Aceito em 27/01/2015

## Resumo

Amostras de carbonato de cálcio que cobrem todo o século XX e início do XXI foram submetidos à análise quantitativa clássica e instrumental. Métodos gravimétricos e volumétricos clássicos foram adequados para a determinação de cálcio, embora análises instrumentais também tenham dado resultados bons ou razoáveis. No entanto, para contaminantes metálicos, a espectrometria de absorção atômica foi a melhor escolha devido aos seus limites de detecção mais baixos, sendo capaz de determinar vários elementos presentes nas amostras mais antigas. O teor de algumas impurezas (chumbo e magnésio) diminuiu consideravelmente com o tempo, enquanto ferro, manganês e zinco não mostraram uma tendência clara. Uma melhor qualidade de matérias-primas e uma melhor sensibilidade dos métodos analíticos levou a uma melhoria da aferição da qualidade do carbonato de cálcio.

**Palavras-chave:** carbonato de cálcio; análise química; controle de qualidade.

## Abstract

Samples of calcium carbonates covering all of the XXth century and the beginning of the XXIth were submitted to classical and instrumental quantitative analysis. Classical gravimetric and volumetric methods were suitable for the determination of calcium although instrumental analyses also gave good or reasonable results. However, for metal contaminants, atomic absorption spectrometry was the best choice because of its lower detection limits, being able to determine several elements in the oldest samples. The amount of some impurities (lead and magnesium) greatly decreased with time, whereas iron, manganese and zinc did not show any trend. An increasing quality of raw materials and a better sensitivity of analytical methods led to quality improvement of calcium carbonate analysis.

**Keywords:** calcium carbonate; chemical analysis; quality control.

## INTRODUÇÃO

O controle analítico de produtos químicos começou a se tornar uma preocupação em meados do século XIX (EBNER e LERCH, 1968). Naquela época, havia uma proliferação indiscriminada de produtos com as expressões latinas *purum*, *purissimum* ou *depuratum*, mas sem qualquer tipo de controle por parte dos fabricantes (POSSEHL, 1994). A instalação de um laboratório de controle, separado da área produtiva, tinha como meta a inspeção dos produtos fabricados, bem como controlar as matérias-primas (POSSEHL, 1994). Esse perfil profissional de tratamento dos produtos químicos rapidamente se espalhou às empresas

do setor em todo o mundo (HARRIS, 1998; HUPE, 1998). Em 1888, foi publicado o livro "O Exame da Pureza dos Reagentes Químicos", por Carl Krauch (1853-1934), que descrevia procedimentos para diversas substâncias. Iniciava-se, assim, a criação de normas sistemáticas para a pureza dos reagentes. Surgiam os reagentes com a expressão até hoje usada "*pro analysi*" (para análise) (POSSEHL, 1994).

Na década de 50 do século XX foi estabelecido um padrão de qualidade pela "American Chemical Society", que conferia responsabilidade às indústrias químicas pelo que comercializavam, uma vez que nos rótulos dos reagentes estão explícitas sua pureza e composição.

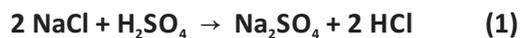
Tratou-se de um grande avanço para a certificação de produtos químicos, pois se passou a ter diferentes especificações segundo a aplicação do mesmo (áreas medicinal, laboratorial, etc.), fato esse favorecido grandemente pela evolução da análise instrumental a partir daquela época (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004). Hoje em dia, antes da liberação de um lote de produto químico, este passa por uma série de testes e ensaios, tanto mais quanto mais específico for o emprego em uma determinada área de pesquisa e desenvolvimento.

De fins do século XIX até meados do XX, houve uma extraordinária diversificação dos métodos de análise inorgânica (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004). Além dos métodos clássicos (gravimétricos e volumétricos), passaram também a existir métodos instrumentais, graças ao desenvolvimento da instrumentação analítica. De lá para cá se observou um crescimento notável da literatura sobre métodos instrumentais e uma consequente redução nas menções aos métodos clássicos em livros didáticos (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004; SUTTON, 1924; BLASDALE, 1928). Este comportamento se explica porque os métodos instrumentais estão a cada dia sendo aprimorados e modernizados e os métodos clássicos se mantêm quase inalterados. O acoplamento de computadores ao instrumental analítico agilizou sobremaneira os resultados, além de facilitar o manuseio, já que os programas podem até controlar os parâmetros de análise após estes terem sido estabelecidos pelo químico analítico. Porém, é importante enfatizar que a grande motivação no progresso da análise quantitativa inorgânica sempre foi a necessidade de dosar um dado elemento ou analito com limites de detecção cada vez menores e em tempo o mais curto possível (AFONSO, AGUIAR e GOMES, 2004).

### **A IMPORTÂNCIA DOS SAIS DE CÁLCIO**

Desde antes do estabelecimento da indústria química como segmento relevante, a partir de 1860, os compostos de cálcio já tinham importância prática (WILSON, 1935). Uma das razões para isso é a elevada abundância de seus compostos (cálcio é o quinto

elemento mais abundante na crosta terrestre, 3,47% em massa) em solos e ainda em águas minerais e do mar. Um exemplo representativo dessa época é o processo desenvolvido por Nicolas Leblanc (1742-1806) de obtenção de carbonato de sódio a partir do cloreto de sódio, e que empregava em uma de suas etapas o carbonato de cálcio, conforme esquema reacional a seguir (CLOW e CLOW, 1952):



Como até hoje, os sais de cálcio eram obtidos a partir de minerais carbonatos, especialmente a calcita ( $\text{CaCO}_3$  trigonal), a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e a aragonita ( $\text{CaCO}_3$  ortorrômbica), e sulfatos como a anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) e a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (WILSON, 1935; BAUD, 1931; BOGUE, 1947; VIGREUX, 1893). Adiciona-se a esses o calcário, rocha composta basicamente por  $\text{CaCO}_3$ . A invenção do chamado cimento Portland, por Joseph Aspdin (1778-1855) garantiu extraordinária relevância aos sais de cálcio devido ao fato de o  $\text{CaCO}_3$  ser um de seus componentes fundamentais (TENÓRIO *et al*, 2003). Em 1900 o consumo mundial de cimento superava 10 milhões de toneladas (EBNER e LERCH, 1968). Na virada do século XIX para o XX, outros compostos de cálcio já tinham emprego em grande escala na indústria química: óxido, cloreto, sulfeto, sulfato e oxalato (WILSON, 1935; BAUD, 1931; BOGUE, 1947; VIGREUX, 1893).

Afora fontes naturais, a partir de 1898 deu-se início à produção de carbonato de cálcio (e outros sais) sintético para fins específicos (farmacêuticos, analíticos) porque o controle de impurezas era mais factível nesse tipo de produto (WILSON, 1935; BOGUE, 1947; VIGREUX, 1893). Porém para que se conseguisse produzir e analisar tais sais, eram necessárias técnicas analíticas capazes de atender aos diferentes graus de pureza, segundo a sua aplicação.

Os sais de cálcio são um exemplo de como os seus empregos demandavam graus de pureza diferenciados, o que exigia o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de fazer essa distinção (WILSON, 1935; BAUD, 1931; BLASDALE, 1916; BASSETT, 1925).

## DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO: UMA BREVE VISÃO HISTÓRICA DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Um grande desafio parece ter sido a escolha de um padrão primário para esse elemento. Isso se deve ao fato de que a grande maioria de seus sais é deliquescente (nitrato, cloreto, etc) ou forma hidratos (sulfato, sulfeto, tiosulfato, etc). Na década de 10 do século XX o carbonato de cálcio já era reconhecido como o padrão primário adequado, ou seja, um composto que por sua alta pureza e estabilidade, podia ser utilizado para analisar e quantificar outros compostos desse metal alcalino-terroso (BOOTH e DAMERELL, 1944). O carbonato não é higroscópico e não forma hidratos, sendo o cálcio solubilizado por meio de tratamento com ácido clorídrico:



A partir de fins do século XIX estabeleceu-se um método tido como confiável e que se estende na sua essência até os dias de hoje: a dosagem do cálcio mediante a sua precipitação na forma de oxalato e pesagem como óxido ou carbonato (SUTTON, 1924; BLASDALE, 1928; BASSET, 1925; HALL e TREADWELL, 1947; BELCHER e WILSON, 1953; PIERCE, HAENISCH e SAWYER, 1958; LINCOLN e WALTON, 1920). Em suma, uma solução de ácido oxálico é adicionada à de cálcio e a mistura é alcalinizada com hidróxido de amônio, precipitando oxalato de cálcio. O precipitado é filtrado em cadinho filtrante de Gooch ou porcelana e aquecido em mufla a uma temperatura entre 475 e 525 °C para a obtenção do carbonato de cálcio, a forma mais comum de pesagem. Outra opção é levar o precipitado a 1200 °C em mufla, obtendo-se óxido de cálcio não higroscópico; nesse caso pode-se utilizar papel de filtro como meio filtrante (HALL e TREADWELL, 1947; BELCHER e WILSON, 1953).

Nas três primeiras décadas do século XX, encontra-se uma variante do método gravimétrico anteriormente citado; a diferença é que a precipitação era feita em meio de oxalato de amônio. Quando o método era aplicado ao mineral moído e não ao correspondente produto comercial, aconselhava-se

repetir o procedimento para garantir que a precipitação fosse completa (MAHIN, 1932; SCOTT, 1939).

Na década de 40 do século XX surgiu uma opção de precipitação homogênea, por meio do método da hidrólise da uréia (reação 4) (DAY JR. e UNDERWOOD, 1958; BELCHER E WILSON, 1953), em que é adicionado ácido clorídrico para que o pH da solução seja aproximadamente 1. Oxalato de amônio, uréia (sólida ou solução recém-preparada) e o indicador vermelho de metila são adicionados. A solução é aquecida até que o indicador mude a cor do vermelho para amarelo em pH 5. O precipitado deve ser filtrado em papel de filtro ou em cadinho filtrante (Gooch).

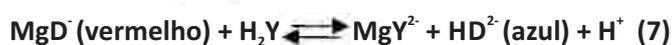
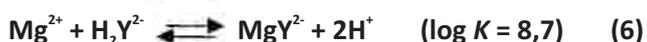


Outro método relevante neste período, foi a dosagem do cálcio com permanganato (BELCHER e WILSON, 1953; PIERCE, HAENISCH e SAWYER, 1958; KOLTHOFF e SANDELL, 1947; DAY JR. e UNDERWOOD, 1958; SCOTT, 1939), sendo este método utilizado após a aplicação do procedimento gravimétrico. Esta dosagem pode ser feita de duas formas (BELCHER e WILSON, 1953). O primeiro se utiliza da fusão do mineral ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ , etc.) com carbonato de sódio em cadinho de platina; a massa fundida resfriada é tratada com ácido clorídrico ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ), depois com hidróxido de amônio, e o cálcio é precipitado com ácido oxálico. O segundo se refere à precipitação do oxalato de cálcio pela gravimetria tradicional. A análise não sofre interferência do magnésio presente nas amostras, pois o tempo de digestão é pequeno para que não ocorra a pós-precipitação de seu oxalato. Ambos os precipitados são dissolvidos em meio de ácido sulfúrico ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e titulados com permanganato de potássio, previamente padronizado com oxalato de sódio (padrão primário), até que a solução mostre uma coloração rósea persistente por 60 s. Esta titulação deve ser feita a 60 °C já que esta reação é lenta em seu início, mas ao longo do tempo ela é cineticamente acelerada por ser uma reação do tipo autocatalítica.

Em 1924 foi proposto por pesquisadores franceses outro método gravimétrico baseado na precipitação do tungstato de cálcio ( $\text{CaWO}_4$ ) (BELCHER

e WILSON, 1953). Essa análise pode ser feita em presença de magnésio) (PIERCE, HAENISCH e SAWYER, 1958). O método consiste em ajustar o pH da solução entre 7 e 8 com ácido acético e hidróxido de sódio, utilizando um indicador apropriado, como por exemplo vermelho de cresol. O paratungstato de sódio ( $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ) é então adicionado à solução sob constante agitação para que ocorra a precipitação do tungstato de cálcio. Não há necessidade de nenhum tipo de transformação no precipitado final, uma vez que  $\text{CaWO}_4$  não é higroscópico e não forma hidratos.

Na década de 50 do século XX apareceu o método volumétrico (titrimetria) de complexação, utilizado até hoje, com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como titulante e o indicador negro de eriocromo T (NET – sal de sódio do ácido 2-hidroxi-1-(1-hidroxinaftil-2-azo)-6-nitronaftaleno-4-sulfônico), que possui viragem de vermelho-vinho para azul (DAY JR. e UNDERWOOD, 1958). A aplicação inicial, que se mantém até hoje, era a determinação da dureza da água. O método se baseia no alto poder de complexação do EDTA com os íons livres em solução. O EDTA reage primeiramente com os íons cálcio livres, depois com os íons magnésio e só então com o complexo magnésio-indicador. Com essa última reação o complexo magnésio-indicador (vermelho) é destruído e o indicador livre confere coloração azul à solução.



onde  $D = \text{NET}$  e  $Y = \text{EDTA}$

O método é muito confiável, mas gera resultados em termos de cálcio e magnésio em conjunto. Para obter resultados apenas em termos de cálcio, deve se fazer a diferença entre estes resultados e os resultados de outras análises que indiquem o valor específico para o magnésio presente na amostra.

Para a volumetria (titulometria) de complexação do cálcio com EDTA, também se pode utilizar outro indicador, o calcon (sal de sódio do ácido 1-(2-hidróxi-1-naftilazo)-2-naftol-4-sulfônico) (MAHIM, 1932). Este indicador deve ser adicionado à solução livre de

magnésio. Para isso, utiliza-se dietilamina para elevar o pH a 12. Neste pH o magnésio precipita como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . À esta solução é adicionado o indicador (que muda de coloração de rosa para azul), e deve ser titulada com EDTA, que complexa os íons cálcio livres na solução.

Outro indicador utilizado na titulação do cálcio com EDTA é a murexida (2,6-dioxo-5-[(2,4,6-trioxo-5-hexa-hidropirimidinilideno)amino]-3H-pirimidin-4-olato de amônio ou purpurato de amônio), que muda de coloração de rosa para roxo, e também deve ser utilizado com a solução em pH 12. Dessa forma pode-se garantir que o magnésio não será titulado e os resultados obtidos serão apenas da complexação do cálcio com EDTA (KOLTHOFF e SANDELL, 1947).

A partir da década de 60 do século XX tornou-se comum a dosagem de cálcio por fotometria de chama, seguido da inserção da absorção atômica. Esses métodos instrumentais começaram a se propagar devido aos seus limites de detecção e quantificação mais baixos e à rapidez nas análises. As interferências químicas e de matriz podem ser minimizadas por técnicas hoje já muito bem estabelecidas. Um problema nesses métodos é que, para quantidades consideráveis do metal que se deseja analisar (> 1% em massa), os resultados estão sujeitos a grandes flutuações devido à necessidade de se diluir muito as amostras para que a resposta do equipamento se encontre na faixa de concentração para o elemento (Lei de Lambert-Beer). Para o caso dos interferentes, que normalmente estão em baixas concentrações, este problema não ocorre.

Este trabalho avaliou o perfil de pureza de diversos carbonatos de cálcio fabricados ao longo de 100 anos por meio do emprego de métodos de análise gravimétrica, volumétrica e instrumental. Através da determinação da qualidade das amostras selecionadas, buscou-se avaliar o desempenho dos métodos de análise empregados (suas vantagens e limitações), bem como tentar correlacionar a pureza de um dado produto com a rota de síntese do mesmo e a evolução das técnicas de análise. Consideraram-se dois fatores durante a seleção dos produtos: a disponibilidade, na medida do possível, de um mesmo produto fabricado em diversas décadas e a

facilidade de analisá-lo pelos métodos clássicos e instrumentais de análise quantitativa. Daí o sal escolhido para este estudo ser o carbonato de cálcio.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Sais utilizados

A Tabela 1 apresenta os carbonatos de cálcio utilizados neste trabalho, os quais fazem parte integrante do acervo do Museu da Química Prof. Athos da Silveira Ramos, instalado no IQ/UFRJ. Esses produtos, independentemente do ano de fabricação, ou da origem, nunca tinham sido abertos antes. As embalagens, assim, apresentavam seu lacre intacto, bem como a rolha de cortiça ou a tampa rosqueada.

**Tabela 1.** Carbonatos de cálcio - ano e fabricante

Ano	Fabricante
1902	Escola Polytechnica do Rio de Janeiro*
1913	Merck
1929	Merck
1935	Merck
1947	Merck
1951	Baker
1965	Baker
1973	Merck
1985	Baker
1995	Riedel
2002	Merck

\* rotulo da instituição de ensino à qual pertenceu o produto que é de origem alemã

### Métodos clássicos

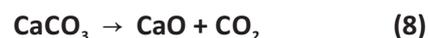
#### Perda por dessecação

As amostras foram pesadas, colocadas em um pesa filtro, aquecidas em estufa a 120 °C por 1 h e, após esfriar em dessecador, novamente pesadas. O procedimento foi repetido até que não houvesse mais variação de massa.

#### Perda por calcinação a 1200 °C

Para determinar o teor do ânion carbonato, foi feita a decomposição do sal por aquecimento, formando dióxido de carbono. A perda desse gás fornece

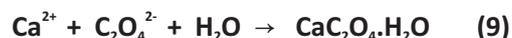
informação do teor do ânion carbonato.



As amostras foram pesadas em cadinho de porcelana tarado, levadas à mufla a 1200 °C por 1 h, resfriadas em dessecador e pesadas. O procedimento foi repetido até massa constante.

#### Dosagem de cálcio por precipitação como oxalato de cálcio

O método consistiu em solubilizar as amostras em ácido clorídrico, adicionar água e aquecer de modo a obter a solubilização total e expulsar o dióxido de carbono ainda presente. À solução obtida adicionou-se o indicador vermelho de metila e ferveu-se a solução (100 °C). O próximo passo foi adicionar uma solução aquosa de ácido oxálico (40 g L<sup>-1</sup>). Esta nova solução foi alcalinizada com hidróxido de amônio (1:1), adicionado muito lentamente, sob agitação constante, a ~60 °C, até viragem do indicador para amarelo. A solução resultante foi deixada em repouso por 2 h para que ocorresse a formação e digestão do oxalato de cálcio monoidratado.



O tempo de digestão não deve ser muito longo para evitar a pós-precipitação do oxalato de magnésio caso este elemento esteja presente. O precipitado formado foi filtrado em papel de filtro Whatman nº 40 e transferido para cadinho de porcelana tarado. Ele foi calcinado em bico de Bunsen e, em seguida, em mufla a 1200 °C, deixado esfriar em dessecador e pesado sob a forma de óxido de cálcio (CaO). As análises dos sais foram feitas em duplicata.



A escolha da pesagem na forma de óxido se deve ao fato de que as filtrações foram feitas em papel de filtro quantitativo. A queima do papel não pode ser feita na faixa de temperatura de conversão a carbonato, sendo mais conveniente a conversão a óxido que tem ampla faixa de estabilidade térmica.

### *Análise volumétrica de teor de cálcio por complexometria com EDTA*

As amostras foram pesadas e dissolvidas em ácido clorídrico diluído ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ) a quente ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ), para solubilização total, e a solução foi diluída com água após resfriamento. O pH foi ajustado para 10 com  $\text{NH}_4\text{OH}$   $6 \text{ mol L}^{-1}$  e tamponado ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ); utilizou-se o indicador NET, com mudança de coloração do vermelho-vinho para o azul. Esta titulação fornece a quantidade de cálcio e de magnésio presentes na amostra.

Em outra série de análises, utilizou-se o indicador murexida, que dosa o cálcio, mas não o magnésio. Para isso, o pH foi ajustado em 12,0 com solução de hidróxido de sódio, para que ocorresse a precipitação do hidróxido de magnésio. A mudança de cor no ponto final é de rosa para roxo. Ambas as análises supracitadas foram feitas em duplicata.

### **Métodos instrumentais**

#### *Absorção atômica (AA)*

As amostras foram pesadas e solubilizadas em ácido clorídrico ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e aquecidas para a liberação de todo o dióxido de carbono. Em seguida foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL e avolumados com água Mili-Q.

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer 3300, com mistura redutora ar/acetileno, ajustada nas condições ideais com comprimento de onda 239,9 nm. Foi construída uma curva analítica para cálcio na faixa de 200 a  $800 \text{ mg L}^{-1}$ . As massas das amostras foram calculadas de modo que a solução obtida fosse lida diretamente sem necessidade de diluição.

#### *Fluorescência e difração de raios-X (FRX e DRX)*

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras foram coletados pelo método do pó em um equipamento Bruker-AXS (modelo 5000, fonte de radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , varredura angular ( $2\theta$ )  $5-70^\circ$ , com passo de  $0,020^\circ$  e tempo de 1 s por passo; as amostras apresentavam granulometria menor que  $0,0044 \text{ mm}$ ). A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com

padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software Bruker Diffrac<sup>+</sup>Plus.

Para a determinação semiquantitativa dos elementos químicos presentes foi empregada a fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (FRX). As análises foram realizadas, utilizando um equipamento Bruker XRF 3000, de comprimento de onda dispersivo, com tubo de raios-X e anodo de prata, submetido a 40 KV de tensão e 30 mA de corrente, cristal analisador de fluoreto de lítio e detector de cintilação de iodeto de sódio, ativado com iodeto de tálio(I) (TII). As amostras foram analisadas na faixa compreendida entre o Na ( $Z = 11$ ) e o U ( $Z = 92$ ).

Um volume de  $200 \mu\text{L}$  de solução da amostra a ser determinada foi colocado sobre um disco de papel de filtro qualitativo de gramatura  $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; a amostra foi seca sob luz infravermelha; um filme de poliéster ultrafino,  $0,24 \text{ mm}$  de espessura, transparente aos raios-X, foi colocado sobre a amostra seca para evitar contaminação da mesma pelo ambiente e por manipulação. Este volume de amostra foi pré-determinado através de ensaios preliminares, para confirmar a formação de um filme homogêneo de amostra seca.

### **Análises dos contaminantes nas amostras**

Os principais contaminantes presentes na amostra foram identificados por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os contaminantes que apresentaram concentrações maiores foram analisados por absorção atômica. Os parâmetros utilizados nas leituras dos elementos contaminantes foram os referentes aos comprimentos de onda de maior sensibilidade para ferro ( $248,3 \text{ nm}$ ), magnésio ( $282,2 \text{ nm}$ ), manganês ( $279,5 \text{ nm}$ ) e zinco ( $213,9 \text{ nm}$ ), exceto o chumbo, em que foi utilizado um comprimento de onda de  $283,3 \text{ nm}$ .

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Perda por dessecação**

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos após a secagem dos carbonatos. Em todas as amostras examinadas, os teores de água são bastante baixos

(inferiores a 0,5% m/m). De um modo geral, como ocorreu na análise de uma série de sais de cobre (AFONSO, AGUIAR E GOMES, 2004), as amostras mais antigas contêm teor de umidade um pouco mais elevado. Deve-se assinalar que essas amostras tinham um aspecto grosseiro (não eram pulverulentas) ao contrário das demais. Esse fato pode justificar as maiores perdas por dessecação porque pode haver a presença de água ocluída no sólido. Todas as análises subsequentes foram realizadas com as amostras secas.

### Perda por calcinação a 1200 °C

Os resultados da Tabela 3 indicam que os valores obtidos estão próximos da previsão teórica. As três amostras mais recentes apresentam um valor médio um pouco inferior em relação às demais amostras, o que

sugere a presença de contaminantes não voláteis nas mesmas.

### Deteção de elementos por fluorescência e difração de raios-X

Os elementos encontrados nas três amostras mais antigas são listados na Tabela 4. Destaca-se em particular a presença de muitos contaminantes na amostra de carbonato de cálcio de 1902. O número de elementos detectados diminuiu sensivelmente na amostra da década de 1920, o que sugere um aprimoramento do controle de qualidade do sal e de suas matérias-primas. A partir da década seguinte, somente foram detectados por esta técnica (afora o cálcio): magnésio (amostras de 1965 e 1995) e ferro (amostra de 1995).

Tabela 2. Perda por dessecação das amostras de CaCO<sub>3</sub>

Ano	Perda por dessecação (% m/m)*
1902	0,37 ± 0,02
1913	0,40 ± 0,02
1929	0,31 ± 0,07
1935	0,15 ± 0,01
1947	0,01 ± 0,00
1951	0,09 ± 0,04
1965	0,09 ± 0,03
1973	0,06 ± 0,01
1985	0,13 ± 0,01
1995	0,08 ± 0,00
2002	0,12 ± 0,01

\* valores expressos com intervalo de confiança a 95%

Tabela 3. Perda por calcinação das amostras de CaCO<sub>3</sub>

Ano	Perda por dessecação (% m/m)*
1902	43,89 ± 0,47
1913	43,94 ± 0,03
1929	43,90 ± 0,02
1935	43,81 ± 0,02
1947	44,30 ± 0,51
1951	44,11 ± 0,16
1965	43,73 ± 0,04
1973	43,79 ± 0,01
1985	40,05 ± 0,05
1995	42,99 ± 0,00
2002	41,87 ± 0,34

\* Valores expressos com intervalo de confiança a 95%.  
Valor teórico da perda por calcinação para CaCO<sub>3</sub>: 43,97% m/m.

Tabela 4: Análise dos carbonatos de cálcio fabricados em 1902, 1913 e 1929 por FRX

Ano	Elementos encontrados (análise semiquantitativa, % m/m)
1902	<b>Principais</b> (> 0,1%): Mg (0,40%); Pb (0,35%); Fe (0,34%); Si (0,29%); Mn e Zn (0,35% cada); Ba (0,12%); Cu (0,11%); P (0,11%) <b>Intermediários</b> (entre 0,05 e 0,1%): Al (0,06%); Sr (0,05%) <b>Traços</b> (< 0,05%): Ti, Cl
1913	<b>Principais</b> (> 0,1%): Mg (0,58%); Pb (0,24%); Cl (0,16%); P (0,14%); Fe (0,11%) <b>Intermediários</b> (entre 0,05 e 0,1%): Mn (0,07%); Zn (0,05%) <b>Traços</b> (< 0,05%): Cr, S, Ba
1929	<b>Principais</b> (> 0,1%): Pb (0,13%); Mg (0,13%); P (0,14%) <b>Intermediários</b> (entre 0,05 e 0,1%): Mn (0,06%); S, Fe e Mg (0,05%) <b>Traços</b> (< 0,05%): Al, Cl

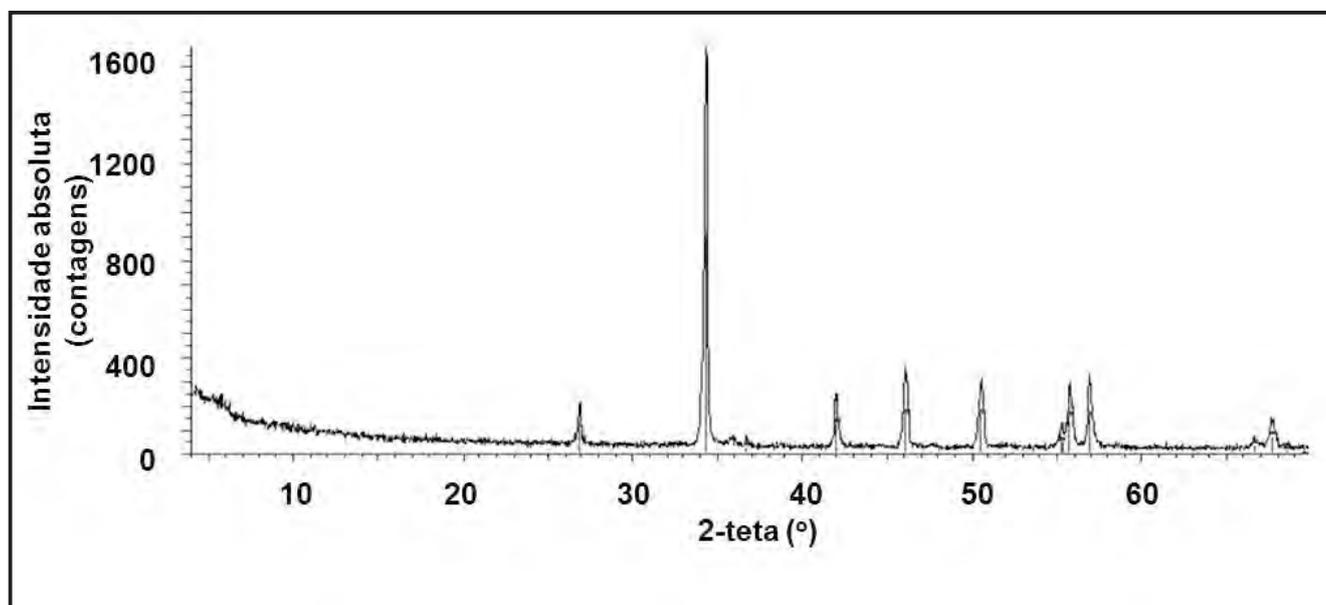


Figura 1. Difratograma de raios-x da amostra de carbonato de cálcio (1913). Os picos correspondem ao  $\text{CaCO}_3$ .

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de 1913. Todos os picos correspondem ao  $\text{CaCO}_3$ . Os difratogramas das demais amostras analisadas forneceram resultados idênticos: eles contêm somente picos referentes ao  $\text{CaCO}_3$  e apresentam uma cristalinidade muito boa. Nenhum pico referente à presença dos contaminantes detectados pela fluorescência de raios-X foi observado nos difratogramas das três amostras mais antigas analisadas por este método.

### Análise quantitativa dos contaminantes por espectrofotometria de absorção atômica

Os teores obtidos para principais contaminantes identificados por fluorescência de raios-X, estão na Tabela 5. Para uma melhor visualização de como os teores dos contaminantes variaram ao longo do tempo, os dados dessa tabela estão apresentados nas Figuras 2 e 3. As amostras a partir da década de 1940 estão dentro das especificações de limites de impurezas contidas nos seus respectivos rótulos – teores abaixo de 0,05% em massa

(antes, os rótulos não apresentavam os teores de impurezas dos produtos – AGUIAR e AFONSO, 2004). O teor de chumbo se apresenta alto apenas na amostra de 1902. Isso possivelmente se deve ao fato desta amostra ter sido beneficiada em equipamentos feitos de chumbo, prática da época, o que poderia contaminar o sal (BAUD, 1931; VIGREUX, 1893). Já os teores de magnésio se apresentam muito altos nas duas amostras mais antigas. Isso ocorre porque, anteriormente, esses compostos eram extraídos de minerais, sendo que o carbonato de cálcio (calcita) muitas vezes ocorre junto com o carbonato de magnésio (magnesita) ou

Tabela 5. Teor dos contaminantes nas amostras de  $\text{CaCO}_3$

Ano	Teor (% m/m)*					Total
	Magnésio	Chumbo	Ferro	Zinco	Manganês	
1902	0,2512	0,2391	0,0063	0,0032	0,0022	0,5020
1913	0,2668	0,0066	0,0057	0,0035	0,0019	0,2845
1929	0,0051	0,0070	0,0040	0,0063	0,0016	0,0240
1935	0,0012	0,0065	0,0039	0,0012	0,0012	0,0140
1947	0,0010	0,0065	0,0039	0,0012	0,0010	0,0136
1951	0,0014	0,0069	0,0039	0,0015	0,0011	0,0148
1965	0,0334	0,0092	0,0046	0,0012	0,0020	0,0504
1973	0,0041	0,0095	0,0048	0,0011	0,0015	0,0210
1985	0,0061	0,0096	0,0044	0,0010	0,0029	0,0240
1995	0,0084	0,0030	0,0064	0,0014	0,0026	0,0218
2002	0,0044	0,0094	0,0046	0,0011	0,0012	0,0207

\* valores médios obtidos a partir de três determinações.

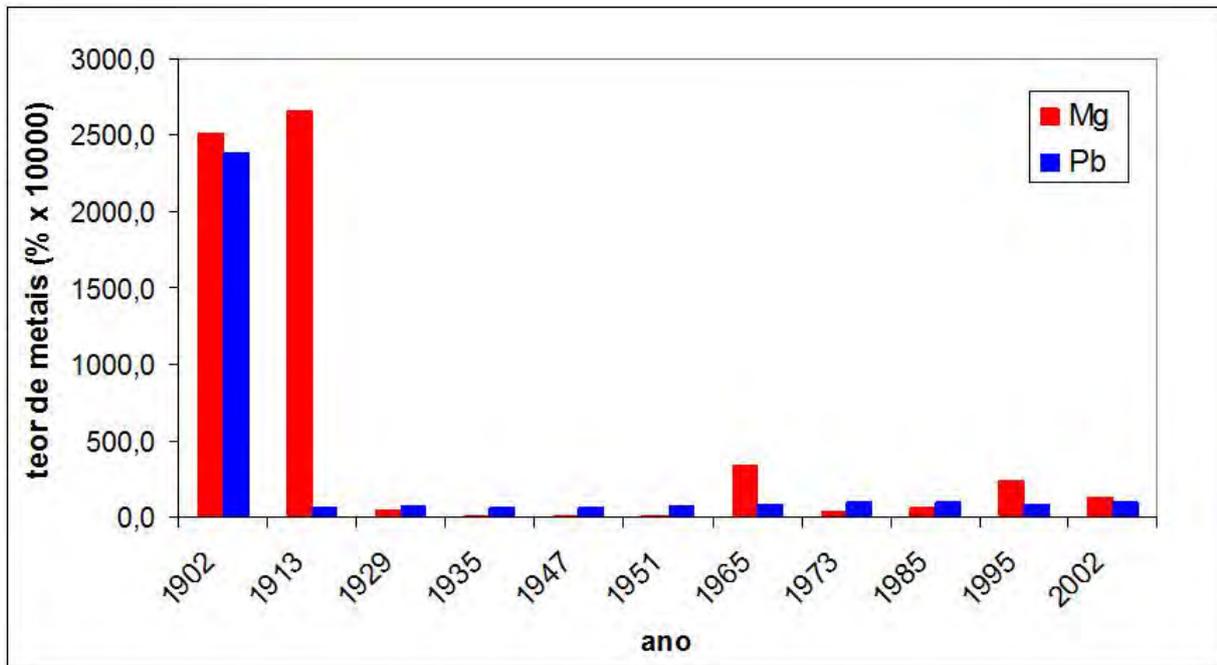


Figura 2: Variação dos teores de magnésio e chumbo em amostras de carbonato de cálcio fabricadas entre 1902 e 2002.

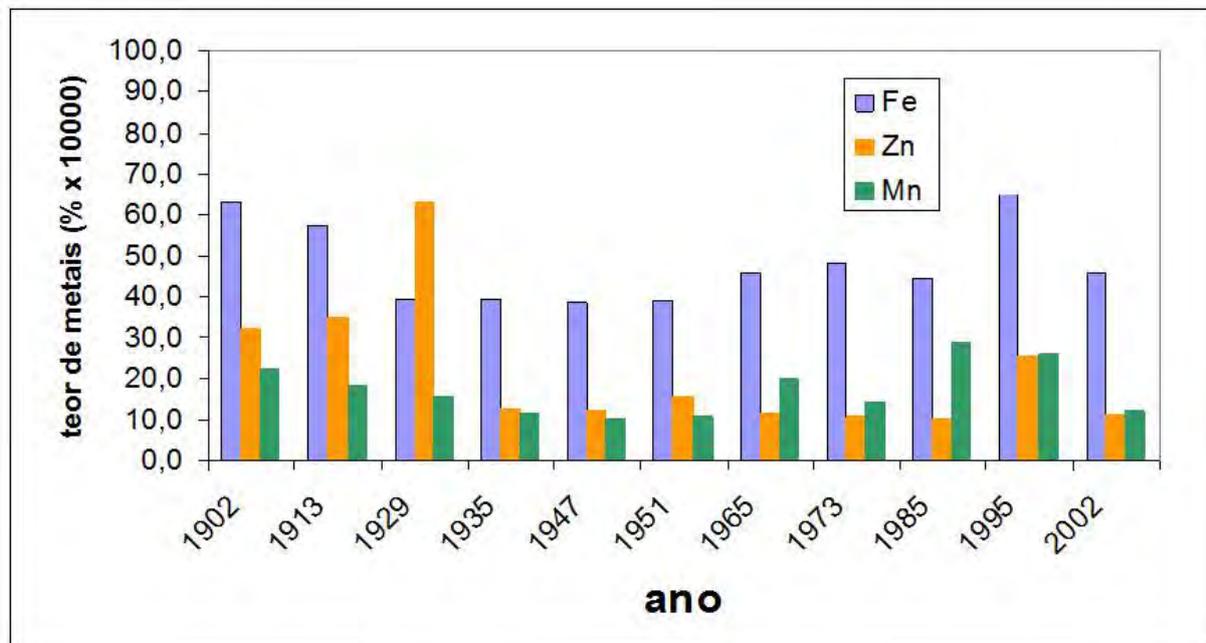


Figura 3. Variação dos teores de ferro, zinco e manganês em amostras de carbonato de cálcio fabricadas entre 1902 e 2002.

carbonato de cálcio e magnésio (dolomita). Nas amostras mais modernas, com um controle mais rígido de qualidade, mudanças nos processos de purificação e no próprio processo de obtenção (o sal passou a ser obtido por via sintética), os teores desse contaminante se apresentam bem menores. A exceção é o sal de 1965, cujo teor global de contaminantes é um pouco mais alto devido ao magnésio, mas mesmo assim é bem inferior aos resultados para as amostras mais antigas.

Os teores de ferro, manganês e zinco para todas

as amostras se mostraram baixos e sem muita variação com o passar dos anos. Encontrou-se apenas uma pequena diferença no sal de 1929, cujo teor de zinco está levemente acima das demais amostras.

#### Determinação do cálcio

O cálculo dos teores de cálcio (expressos nas formas de óxido e de carbonato) foi realizado considerando as análises realizadas pelos três modos de determinação empregados. Os resultados estão

apresentados na Tabela 6.

#### Análise gravimétrica

Os teores de óxido de cálcio obtidos por gravimetria de precipitação como  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  apresentaram, como esperado, bons resultados em relação à precisão e à concordância com o valor teórico (56,03% m/m), mesmo para as amostras mais antigas. A gravimetria se presta bem à determinação de um componente principal da amostra, com a vantagem de ser um método absoluto, isto é, não dependente de uma calibração. Face à presença de zinco e chumbo (Tabela 5), foram feitas correções para PbO e ZnO, levando-se em conta que estas impurezas encontram-se em quantidades detectáveis nas amostras, e estes elementos interferem na análise gravimétrica uma vez que ocorre precipitação simultânea com o oxalato de cálcio. De modo geral a diferença nos resultados com e sem correção é pequena (da ordem de 0,01% m/m), exceto para as amostras de 1902 (0,26%) e 1912 (0,05%), fruto dos baixos teores de zinco e chumbo existentes em tais amostras.

A gravimetria apresenta, no entanto, algumas dificuldades. A análise se processa em várias etapas: solubilização, precipitação, filtração, queima do papel, calcinação em mufla, resfriamento etc, que requerem boa habilidade e tempo do analista para que se chegar a resultados confiáveis.

Nas amostras de 1985 e 2002 os resultados são superiores ao teórico. Duas hipóteses podem ser levantadas. Na primeira o método tem um erro sistemático positivo e nesse caso todos os valores seriam, na verdade, ligeiramente menores. Pode-se considerar também que a presença de CaO como impureza explicaria esse fato para essas amostras em particular, pois está de acordo com a menor perda de voláteis após calcinação a 1200 °C (Tabela 4).

#### Análise volumétrica

Os teores na Tabela 6 foram corrigidos para eliminar a interferência do magnésio na titulação direta com EDTA. A rigor, os resultados empregando a murexida não foram significativamente diferentes daqueles com NET, mesmo nas duas amostras mais antigas em que os teores de magnésio são mais elevados (Tabela 5: ~0,25-0,26%). Entretanto, nessas mesmas amostras, existe cerca de 150 vezes menos magnésio que cálcio, com base nos teores deste último expressos como CaO por volumetria (Tabela 6: 53-55%, ou seja, 38-39% como Ca).

Desse modo, pode-se concluir que o método volumétrico com indicador NET é eficaz para a determinação do cálcio em amostras de  $\text{CaCO}_3$  conquanto os teores dos interferentes estejam em níveis como os apresentados na Tabela 5. A amostra de 1902

**Tabela 6.** Teores totais (% m/m) de cálcio como CaO e  $\text{CaCO}_3$  com base nos três modos de determinação do elemento

Ano	CaO gravimetria	$\text{CaCO}_3$ gravimetria	CaO volumetria	$\text{CaCO}_3$ volumetria	CaO AA*	$\text{CaCO}_3$ AA*
1902	56,79	101,40	52,79	97,18	51,39	91,76
1913	57,19	102,12	55,22	98,94	55,64	99,35
1929	56,56	101,00	56,11	100,20	55,76	99,57
1935	56,16	100,28	56,21	100,37	55,40	98,93
1947	56,50	100,89	56,26	100,47	55,22	98,61
1951	55,38	98,89	56,82	101,46	55,53	99,16
1965	56,03	100,05	55,81	99,66	56,95	101,70
1973	55,65	99,37	56,17	100,30	57,14	102,03
1985	60,55	108,12	58,97	105,30	58,87	105,12
1995	56,24	100,43	55,90	99,82	56,11	100,19
2002	60,64	108,28	58,61	104,66	56,89	101,59

\* Absorção atômica. Valores médios obtidos a partir de três determinações.

mostra um teor de cálcio abaixo do teórico, indicando que esta amostra tem menor grau de pureza. Esse resultado é confirmado pelos teores mais elevados de magnésio e chumbo observados na análise dos contaminantes (Tabela 5 e Figura 2). A análise volumétrica para as demais amostras mostrou valores concordantes com o teórico, com leves desvios positivos para as amostras de 1985 e 2002, conforme já comentado quando da dosagem gravimétrica de cálcio.

### *Absorção atômica*

Os resultados são concordantes com as análises realizadas pelos outros métodos de análise, inclusive no que tange ao teor mais baixo de cálcio para a amostra de 1902, pois ela apresenta um teor mais elevado de contaminantes frente às demais amostras (Tabela 5 e Figura 2). Da mesma forma, este método analítico também foi sensível aos maiores teores de cálcio observados com o emprego dos métodos clássicos.

A análise instrumental do cálcio por AA revelou uma maior dispersão dos resultados frente aos demais métodos, fato explicável pelo fato de o cálcio ser o constituinte principal das amostras analisadas, sendo necessário construir uma curva de calibração com concentrações elevadas (fora da faixa de linearidade de resposta do equipamento) a fim de evitar a diluição das soluções a grandes volumes para fazer a leitura dentro da faixa linear da curva analítica.

### **CONCLUSÕES**

Este estudo indica que houve uma melhoria dos métodos de obtenção e purificação do carbonato de cálcio ao longo do tempo com base nos teores dos contaminantes, particularmente chumbo e magnésio. Em relação aos demais contaminantes identificados (ferro, zinco e manganês), não se pôde estabelecer uma tendência para a qualidade com o passar dos anos. As amostras mais antigas possuem grau de pureza compatível com a metodologia de purificação e análise química conhecidas na época. Todavia, o menor limite de detecção obtido pelos métodos instrumentais de análise permitiu verificar a existência de consideráveis quantidades de contaminantes nessas amostras, referentes a uma época em que o controle de qualidade era incipiente.

As amostras a partir da década de 30 do século XX possuem uma pureza que pode ser considerada comparável entre elas. Isso pode ter relação com o fato delas serem provenientes de poucos fabricantes, o que permite uma comparação mais fidedigna nesse sentido.

A análise gravimétrica do cálcio se mostrou bastante eficiente, como esperado para a determinação

de um macroconstituente de uma amostra, mas esta metodologia demanda tempo considerável. O emprego do indicador NET na análise volumétrica do cálcio forneceu resultados bastante coerentes por conta dos teores baixos de magnésio e outros interferentes nas amostras analisadas.

As análises instrumentais, em geral, não são eficientes para altos teores de um determinado elemento devido à flutuação dos resultados. Apesar da dispersão dos resultados ser maior, elas deram bons resultados para o cálcio nas amostras de carbonato estudadas. Por outro lado essas análises se mostraram adequadas para os contaminantes, pois suas concentrações são baixas, não sendo necessário diluir a amostra a grandes volumes para fazer a leitura, reduzindo a dispersão dos resultados.

De modo geral, embora não tenha sido feito um estudo estatístico detalhado, as análises de cálcio por volumetria deram origem aos melhores fechamentos (teores mais próximos a 100% m/m como  $\text{CaCO}_3$ ). Os desvios da análise gravimétrica foram, na maioria dos casos, positivos, e os da análise por espectrofotometria de absorção atômica, negativos.

### **AGRADECIMENTOS**

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), pelas análises de DRX e FRX. Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

### **REFERÊNCIAS**

- AFONSO, J. C.; AGUIAR, R. M.; GOMES, L. M. B. Análise Química de Sais de Cobre Fabricados entre 1877 e 1995. **Química. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 678-683, 2004.
- AGUIAR, R. M.; AFONSO, J. C. A Evolução dos Reagentes Químicos Comerciais Através dos Rótulos e Frascos. **Química. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 837-844, 2004.
- BASSETT, H. **The Theory of Quantitative Analysis and its Practical Application**. Nova Iorque: Alfred A. Knopf, 1925.
- BAUD, P. **Traité de Chimie Industrielle**. Paris: Masson et Cie, vol. II, p. 327-389, 1931.
- BELCHER, R.; WILSON, C. L. **New Methods in Analytical Analysis**. Nova Iorque: Reinhold Publishing Co., 1953.
- BLASDALE, W. C. **Principles of Quantitative Analysis, 2<sup>nd</sup> ed.** Nova Iorque: D. Van Nostrand Company, 1916.

- \_\_\_\_\_. **The Fundamentals of Quantitative Analysis, 3<sup>rd</sup> ed.** Nova Iorque: D. van Nostrand, 1928.
- BOGUE, R. H. **The Chemistry of Portland Cement.** Nova Iorque: Reinhold, 1947.
- BOOTH, H. S.; DAMERELL, V. R. **Quantitative Analysis; 2<sup>nd</sup> ed.** Nova Iorque: McGraw-Hill Book Company, 1944.
- CLOW, A.; CLOW, N. L. **Chemical Revolution.** Londres: Ayer Co Pub, pp. 65-90, 1952.
- DAY JR., R. A.; UNDERWOOD, A. L. **Quantitative Analysis.** Londres: Prentice-Hall, 1958.
- EBNER, F.; LERCH, L. **Da Antiga Farmácia do Anjo à Grande Empresa Químico-Farmacêutica.** Rio de Janeiro: Merck, 1968.
- HALL, W. T.; TREADWELL, F. P. **Química Analítica – Análise Quantitativa.** Vol. II. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1947.
- HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis, 5<sup>th</sup> ed.** Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 1998.
- HUPE, K. G. M. **75 Anos Merck no Brasil.** Rio de Janeiro: Merck, 1998.
- KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B. **Textbook of quantitative Inorganic Analysis, Revised Edition.** The MacMillan Company: Nova Iorque, 1947.
- LINCOLN, A. T., WALTON, J. H. **Exercises in Elementary Quantitative Chemical Analysis.** Nova Iorque: The MacMillan Company, 1920.
- MAHIN, E. G. **Quantitative Analysis, 4<sup>th</sup> ed.** Nova Iorque: McGraw-Hill, 1932.
- PIERCE, W. C.; HAENISCH, E. L.; SAWYER, D. T. **Quantitative Analysis, 4<sup>th</sup> ed.** Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1958.
- POSSEHL, I. **Modern by Tradition – The History of the Chemical-Pharmaceutical Factory E. Merck Darmstadt.** Darmstadt: Merck, 1994.
- SCOTT, W. W. **Standard Methods of Chemical Analysis, 5<sup>th</sup> ed.** Nova Iorque: The Book Company, 1939.
- SUTTON, F. **Volumetric Analysis, 11<sup>th</sup> ed.** Nova Iorque: J. & A. Churchill, 1924.
- TENÓRIO, J. A. S.; ARAÚJO, F. G. S.; PEREIRA, S. S. R.; FERREIRA, A. V.; ESPINOSA, D. C. R.; BARROS, A. **Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: alita com adições de Fe e Al.** *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 56, n. 2., p. 113-117, 2003.
- VIGREUX, L. **Traité Théorique et Pratique de Physique Industrielle.** Paris: Bernard et Cie, vol. I, 1893.
- WILSON, A. F. **Precipitated Chalk - History, Manufacture and Standardization.** Birmingham: John & E. Stonge, 1935.

# AGENDA

## Eventos Nacionais

### 8º Simpósio Brasileiro de Biocombustíveis – BIOCOM

Cuiabá, MT, 15 a 17 de abril de 2015

Trabalhos: até 3 de março

Info: [www.abq.org.br/biocom](http://www.abq.org.br/biocom)

### 1º Simpósio Nordestino de Química- SINEQUI

Natal, RN, 27 a 29 de abril de 2015

Trabalhos: até 31 de março

Info: [www.abq.org.br/sinequi](http://www.abq.org.br/sinequi)

### XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – COBEQ-IC

Campinas, SP, 19 a 22 de julho de 2015

Trabalhos: até 27 de março

Info: [abeq@abq.org.br](mailto:abeq@abq.org.br)

### 13º Simpósio Brasileiro de Educação Química – SIMPEQUI

Fortaleza, CE, 5 a 7 de agosto de 2015

Trabalhos: até 8 de junho

Info: [www.abq.org.br/simpequi](http://www.abq.org.br/simpequi)

### 8º Encontro Nacional de Tecnologia Química – ENTEQUI

Vitória, ES, 9 a 11 de setembro de 2015

Trabalhos: até 13 de julho

Info: [www.abq.org.br/entequi](http://www.abq.org.br/entequi)

### 13º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol

Natal, 18 a 22 de outubro de 2015

Trabalhos: 3 de abril

Info: [abpol@abpol.org.br](mailto:abpol@abpol.org.br)

### 55º Congresso Brasileiro de Química – CBQ

Goiânia, GO, 2 a 6 de novembro de 2015

Trabalhos: até 20 de julho

Info: [www.abq.org.br/cbq](http://www.abq.org.br/cbq)

## Eventos Internacionais

### 15th Nuclear Magnetic Resonance

Angra dos Reis, RJ, 8 a 12 de junho de 2015

Trabalhos: 30 de abril

Info: [www.auremn.org.br](http://www.auremn.org.br)

### Congress of the European Polymer Federation

Dresden, Alemanha, 21 a 25 de junho de 2015

Info: [www.epf2015.org](http://www.epf2015.org)

### 22nd International Symposium on Ionic Polymerization

Bordeaux, França, 5 a 10 de julho de 2015

Info: [www.ip15.sciencesconf.org](http://www.ip15.sciencesconf.org)

### 13th IHPST Biennial Conference

Rio de Janeiro, RJ, 22 a 25 de julho de 2015

Trabalhos: até 14 de março

Info: [www.abq.org.br/ihpst2015](http://www.abq.org.br/ihpst2015)

### 4º Congresso Ibero-Americano em Investigação Qualitativa

Aracajú, SE, 5 a 7 de agosto de 2015

Trabalhos: até 15 de março

Info: [www.ciaiq.org](http://www.ciaiq.org)

### 45th IUPAC World Chemistry Congress

Seoul, Coreia do Sul, 9 a 14 de agosto de 2015

Info: [www.iupac2015.org](http://www.iupac2015.org)

### 13th Annual UNESCO/IUPAC Workshop and Conference on Macromolecules and Materials

Port Elizabeth, África do Sul, 7 a 10 de setembro de 2015

Info: [www.academic.sun.ac.za/unesco](http://www.academic.sun.ac.za/unesco)



## Associação Brasileira de Química

Utilidade Pública Federal: Decreto nº 33.254 de 08/07/1953

Tel/fax: 21 2224-4480 - e-mail: [secretaria@abq.org.br](mailto:secretaria@abq.org.br)

[www.abq.org.br](http://www.abq.org.br)

# NOVAS NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS À REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

(aprovadas pelo Conselho Editorial em 14 de setembro de 2014)

A Revista de Química Industrial (RQI) publica artigos técnico-científicos relacionados à área industrial e à pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D&I), inclusive o desenvolvimento de técnicas analíticas. Também publica resenhas de livros e outros tópicos das áreas de engenharia química e da química industrial.

Serão aceitos estudos de caso quando contribuírem para aumentar o entendimento acerca de aspectos como riscos à saúde, impactos ambientais, ecoeficiência, emprego de novos materiais etc. São também bem-vindos artigos versando sobre Educação e História da Química que estabeleçam um elo com a área industrial.

## INSTRUÇÕES GERAIS

a) A submissão de um artigo à RQI implica que ele não foi previamente publicado, salvo na forma de resumo ou parte de um trabalho acadêmico (monografia, dissertação, tese), não está sendo submetido simultaneamente a outra revista e não será submetido futuramente, caso aceito para publicação na RQI. Subentende-se que o autor responsável pela submissão tem o consentimento dos demais coautores e das respectivas instituições a que pertençam. Os autores ficam desde já cientes de que todos os direitos autorais do artigo submetido pertencerão à Associação Brasileira de Química, caso o mesmo seja aceito para publicação.

b) Os artigos poderão ser escritos em Português ou Inglês. No caso de artigos em língua inglesa, o texto que não possuir qualidade mínima apropriada a uma publicação em periódico será devolvido aos autores.

c) Todos os artigos devem ser digitados em fonte Arial corpo 12, espaçamento 1,5 entre linhas, margens 2,5 cm e alinhamento justificado. O arquivo deve estar em um dos formatos .doc, .docx ou .rtf.

d) A primeira página deverá conter na parte superior o título do artigo, os nomes completos dos autores e suas respectivas instituições de vínculo (nome e endereço completo, incluindo cidade, estado e país). O autor responsável pelo artigo deve incluir um e-mail de contato. A seguir, deverá constar o resumo, limitado a 150 palavras, três palavras-chave (separadas por vírgulas) e a tradução de ambos para a língua inglesa (abstract, keywords). O resumo deve citar sucintamente o propósito do artigo, os resultados mais relevantes e as conclusões principais.

e) Os artigos submetidos devem enquadrar-se em uma das categorias abaixo:

**Artigo completo:** refere-se a estudos completos e inéditos. Deve ser estruturado de acordo com a ordem: Introdução - Materiais e métodos - Resultados e discussão – Conclusões – Agradecimentos - Referências.

**Comunicação:** também se refere a estudo inédito, mas com uma quantidade reduzida de dados experimentais que, contudo, possuem impacto significativo para justificar uma publicação.

**Nota técnica:** seção destinada à divulgação de métodos analíticos, técnicas laboratoriais ou industriais e aparelhagens desenvolvidas pelos autores do artigo. Deve seguir a mesma estrutura apresentada para os artigos completos.

**Revisão:** serve à divulgação do estado da arte de uma determinada área da química pertinente ao escopo da RQI.

**Opinião:** pesquisadores e profissionais renomados de uma determinada área da química abrangida pela RQI podem, a exclusivo convite do Editor, ser convidados a redigir um artigo versando sobre pontos específicos de suas áreas, tais como: política industrial, perspectivas econômicas, mercado de trabalho, investimentos em P&D&I etc.

Para a preparação de seu artigo, a íntegra das normas de submissão pode ser consultada acessando <http://www.abq.org.br/rqi/instrucoes-para-submissao-de-artigos-tecnicos-cientificos.html>.



# SINDIQUIM/RS

**Conduzindo o desenvolvimento da  
Indústria Química do Rio Grande do Sul**

**Atualmente nossas indústrias estão comprometidas com a sustentabilidade do planeta através da Química Verde que provém da natureza e de onde surge a química para o nosso cotidiano.**



SINDICATO DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS NO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL  
Avenida Assis Brasil, 8787 – Sistema FIERGS/CIERGS  
Fone: (51) 3347-8758 – Fax: (51) 3331-5200 – CEP 91140-001 – Porto Alegre – RS  
e-mail: [sindiquim-rs@sindiquim.org.br](mailto:sindiquim-rs@sindiquim.org.br) – site: [www.sindiquim.org.br](http://www.sindiquim.org.br)