

Parte 1 - O estudo de caso: ascensão e queda dos CFCs

1 - Ascensão dos CFCs: o desenvolvimento de novas substâncias no início do século XX

A ciência química evoluiu de maneira notável no decorrer do século XX, e grande parte dessa evolução está relacionada ao desenvolvimento da indústria química –cujos produtos tiveram indelével impacto sobre o modo de vida das populações. A quantificação das substâncias químicas identificadas, a maioria das quais resultante de processos de síntese em laboratórios, oferece uma evidência desse crescimento: no início do século XIX, os químicos tinham catalogado apenas algumas dezenas de substâncias; ao passo que, ao final do século XX, o número de substâncias conhecidas se elevara a cerca de 19 milhões (Schummer, 1999). Para entender as razões desse espetacular aumento do número de novas substâncias, é necessário ter em mente a situação da química no começo do século XX. Com a expansão industrial desse período, novas moléculas passaram a ser necessárias para suprir as exigências tecnológicas, fazendo a química ser vista como um “passaporte para um futuro melhor”

(Midgley, 1935). A química definitivamente se institucionalizou na forma de pesquisa industrial, voltada para a criação e produção comercial de novos materiais (Mauskopf, 1993), projetando melhorias futuras nas áreas de agricultura, transportes, saúde, vestuário, higiene pessoal, etc. A importância alcançada pelo conhecimento químico encontra-se materializada nas palavras de Morrison (1937):

Enquanto desvenda os segredos do seu próprio complexo mecanismo, o químico delinea o progresso da civilização. Novos produtos por ele revelados estão destinados a, dentro em breve, tornarem-se necessidades novas. A indústria química é o agente habilitado a satisfazer essas exigências. (...) A Natureza é o maior dos químicos. O químico descobre como imitar ou modificar os produtos naturais para adaptá-los às necessidades humanas e criar novas substâncias. (Morrison, 1937, p. 17, 27.)

Nesse contexto de desenvolvimento de novas substâncias para aplicações tecnológicas, um caso emblemático é o de Thomas Midgley, Jr. (1889 – 1944). Nascido na Pensilvânia, EUA, Midgley foi criado em Ohio, onde desempenhou grande parte de sua carreira profissional. Formou-se engenheiro mecânico pela Universidade Cornell em 1911. Cinco anos depois, passou a trabalhar na *Dayton Engineering Laboratories Company (Delco)*, posteriormente adquirida pela montadora *General Motors*, e na qual começou a trabalhar com pesquisa e desenvolvimento de novas substâncias (Kettering, 1947). O protagonismo de Midgley na produção do tetraetilchumbo e dos clorofluorocarbonetos (CFCs), que foram saudados, na época, como notáveis soluções para problemas tecnológicos prementes, sugere reflexões sobre aspectos relevantes da atividade química, como se verá a seguir.

1.1 - O desenvolvimento do tetraetilchumbo

A carreira de Midgley foi repleta de sucessos e reconhecimento. Foi autor de dezenas de patentes, e ameculhou uma série de prêmios, entre os quais se pode destacar a Medalha

Perkin (1937), conferida pela Sociedade de Química Industrial dos EUA, e a Medalha Priestley (1941), outorgada pela *American Chemical Society*. Além do desenvolvimento das substâncias acima mencionadas, outros trabalhos de Midgley reconhecidos como importantes por seus contemporâneos foram relativos à hidrogenação do benzeno, à extração de bromo da água do mar, e estudos sobre borrachas naturais e sintéticas. Observa-se que, mesmo sem ter formação inicial em química, Midgley se consagrou como um dos grandes nomes da química industrial em seu tempo. Participou da diretoria da *American Chemical Society* por muitos anos, chegando a ocupar a presidência dessa entidade no mesmo ano em que faleceu (Kettering, 1947).

O início dessa trajetória pode ser entendido no contexto da expansão da indústria automobilística dos EUA no começo do século passado. Após a popularização do automóvel, com o modelo de “produção em massa” inaugurado pela *Ford Motor Company*, outras empresas optaram por buscar estratégias distintas para aumentar suas vendas. Uma estratégia possível era oferecer inovações tecnológicas que fizessem o consumidor trocar seu automóvel por outro mais avançado, que lhe desse maior *status* social. Dentre as inovações que atraíam os consumidores destacava-se a possibilidade de oferecer carros mais potentes e velozes (Loeb, 1995).

O desenvolvimento de automóveis com essas características, porém, esbarrava em uma limitação tecnológica existente nos anos 1910: os motores a explosão dos automóveis operavam com baixas taxas de compressão. Se, por um lado, isso evitava a ocorrência da chamada “batida de pino” (funcionamento inadequado do motor, caracterizado pela queima irregular da gasolina dentro dos cilindros), por outro lado, limitava a potência e elevava o consumo de gasolina pelos motores. Assim, aumentar a taxa de compressão dos motores, mas sem provocar a “batida de pino” (ou “detonação”), tornou-se um objetivo a ser alcançado.

Charles F. Kettering (1876 – 1958), um dos fundadores da *Delco*, encarregou Midgley de investigar o problema da “batida de pino”. Logo Midgley percebeu que a detonação irregular não ocorria *antes* da ignição da mistura ar-combustível, como se acreditava até então, mas após a produção da faísca e início da combustão no interior do cilindro (Kettering, 1947). Percebeu, também, que o problema deveria ser atacado a partir da composição do combustível. Já eram conhecidos meios para produzir gasolinas para motores de alta taxa de compressão, mas esses meios encareciam o combustível. O desafio era criar um aditivo antidetonante para a gasolina comum, que não fosse prejudicial ao motor, e fosse barato para garantir a popularização de seu uso (Kitman, 2000).

De acordo com relatos deixados por Kettering, o ponto de partida na busca pelo antidetonante seguiu um raciocínio que pode parecer surpreendente à luz da química moderna. Tanto Kettering como Midgley estavam familiarizados com o fato de que o *trailing arbutus*², uma planta nativa da América do Norte, era capaz de formar flores mesmo sob a neve, e supôs que isso seria possível em função da coloração avermelhada da parte inferior de suas folhas, a qual supostamente permitiria a absorção de calor do Sol. Desse modo, conjecturaram Kettering e Midgley, a adição de uma substância vermelha à gasolina talvez levasse à absorção da radiação da chama dentro do cilindro do motor, fazendo com que a gasolina vaporizasse lentamente e, assim, queimasse de maneira regular. Essa ideia foi chamada, posteriormente, de “hipótese do *trailing arbutus*” (McGrayne, 2002). Seguindo essa linha de raciocínio, o iodo – que apresenta coloração avermelhada em solução orgânica – foi testado, e suas propriedades atenderam às expectativas: o iodo se comportava como antidetonante.

² *Trailing arbutus* é o nome comum, nos países de língua inglesa, da planta identificada pelo nome sistemático de *Epigaea repens*. Não conseguimos identificar a existência de um nome usual para esse vegetal em português.

Entretanto, além da toxicidade de seus fumos, e do fato de seus resíduos serem capazes de corroer e obstruir o motor, a adição de iodo na gasolina acarretaria em um aumento considerável no seu preço. Em vista disso, o iodo, apesar de ser um antidetonante, não apresentava as propriedades adequadas para ser adicionado em combustíveis. Mas essas características não estavam relacionadas à validade ou não hipótese do *trailing arbutus*. Prosseguindo nessa linha de investigação, Midgley testou vários corantes vermelhos dissolvidos em querosene, sem, entretanto, observar propriedades antidetonantes. Por outro lado, observou que o iodeto de etila, uma substância incolor, exibia propriedades antidetonantes – mas com desvantagens similares às do iodo elementar. A partir dessas constatações, Midgley teve que abandonar a hipótese do *trailing arbutus* e continuou testando variadas substâncias (McGrayne, 2002; Kettering, 1947; Kettering, 1944). A pesquisa se estendeu por vários anos, tendo sido interrompida pela Primeira Guerra Mundial e retomada depois. O número de substâncias que foram testadas por Midgley é controverso: há relatos que variam de 144 até incríveis 33.000 substâncias (Nriagu, 1990; Kitman, 2000).

Após sucessivos experimentos aleatórios, baseados em tentativas e erros, Midgley observou que a anilina era um antidetonante mais efetivo que o iodo. Obtida facilmente do índigo, o custo da anilina no processo seria consideravelmente baixo. Não obstante essas vantagens aparentes, sua ação corrosiva frente a metais, e o odor desagradável dos gases de escape, impediam que a anilina fosse utilizada em escala comercial. Realizando mais testes, dessa vez sintetizando compostos com os grupos etila e fenila, Midgley observou propriedades antidetonantes no dietilselênio e no dietiltelúrio. Novamente, porém, a questão do odor impossibilitava o emprego dessas substâncias, além da relativamente pequena disponibilidade dos elementos selênio e telúrio para a produção em larga escala a baixo custo. Apesar desses resultados desestimulantes à primeira vista, Midgley começou a orientar suas tentativas considerando a periodicidade das propriedades dos elementos químicos.

Assim, a tabela periódica começou a ser empregada para prever a composição de novos possíveis antidetonantes a serem testados. Seguindo a tabela periódica, foram testados compostos dos elementos do grupo do nitrogênio e do carbono. Nessa sequência, os compostos de estanho, especialmente o dietilestanho, se mostraram excelentes antidetonantes. Tais resultados, associados a considerações teóricas, apontavam que um composto contendo chumbo seria promissor em termos das propriedades desejadas. E assim, de fato, se observou que os resultados mais satisfatórios eram obtidos com o tetraetilchumbo (Garrett, 1962). Isso foi posteriormente mostrado por Midgley, de maneira didática, registrando em um gráfico o efeito antidetonante das substâncias em função do número atômico do elemento que estava unido à cadeia carbônica respectiva (Figura 1).

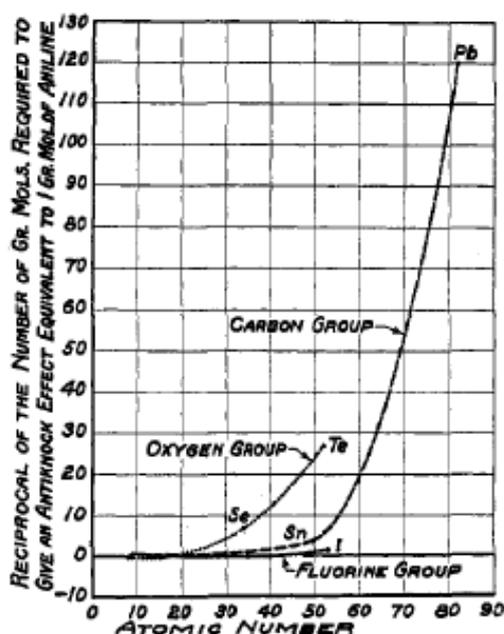


Figura 1 – Gráfico utilizado por Midgley para ilustrar o efeito antidetonante de vários compostos, comparando a influência de elementos pertencentes a diferentes grupos da tabela periódica (Midgley, Jr., 1937).

Com o gráfico reproduzido na Figura 1, pode-se comparar as propriedades antidetonantes de alguns grupos de compostos etilados, tomando o efeito antidetonante da

anilina como referência. Observa-se que, dentro de cada um dos três grupos, o efeito antidetonante aumenta conforme aumenta o número atômico do elemento ligado ao grupo etila. Porém, esse efeito é muito mais pronunciado no grupo do carbono: o composto etilado de chumbo apresenta propriedades antidetonantes muito maiores do que os demais compostos (Midgley, Jr., 1937).

Sobre essa mudança na metodologia de investigação, da tentativa e erro para os testes orientados pela tabela periódica dos elementos, Midgley escreveu:

Com esses fatos diante de nós, lucrámos em abandonar o método de Edison [*i.e.*, *tentativa e erro*] em favor de um procedimento correlativo, baseado na tabela periódica. O que tinha parecido, algumas vezes, uma busca inútil, levando muitos anos e custando uma considerável soma de dinheiro, rapidamente se tornou uma “caça à raposa”. Previsões começavam a ser cumpridas em vez de fracassarem (Midgley, Jr., 1937, p. 242).

Existem registros divergentes a respeito de como teria sido a aproximação de Midgley com a tabela periódica. Em artigo de 1937, Midgley escreveu que devia a seu professor de química no ensino médio, H. M. Robert, a inspiração para usar a tabela periódica:

Quando a tabela periódica foi descrita para nós por Robert, ele sugeriu que este arranjo regular dos átomos era uma evidência da existência da Divindade. (...) Argumentei que isso indicava simplesmente que os átomos eram constituídos de partículas ainda menores. A discussão prosseguiu por dias e semanas. (...) No decorrer [dessa discussão] tive oportunidade de aprender muito sobre a tabela periódica, e de tê-la impressa em minha memória como uma ferramenta muito útil no trabalho de pesquisa (Midgley, Jr., 1937, p. 241).

O início das pesquisas de Midgley sobre os antidetonantes, porém, parece contrariar a versão de que ele havia interiorizado a tabela periódica como ferramenta de trabalho. O historiador Alan Loeb (1995) apresenta uma versão que parece mais plausível, e que é

apoiada por McGrayne (2002) e por Seyferth (2003b). Segundo Loeb, após anos de tentativas na busca pelo antidetonante:

Para dar à pesquisa um pouco de direção, Midgley consultou o Dr. Robert E. Wilson, no MIT [em meados de 1921]. Wilson sugeriu que Midgley usasse a tabela periódica de Langmuir, que era organizada de acordo com a valência química. Colocando em um gráfico as descobertas feitas até então, Midgley observou um padrão que apontava para o chumbo (Loeb, 1995, p. 81).

Assim, em dezembro de 1921, Midgley e seus colaboradores observaram que a adição de pequenas quantidades de tetraetilchumbo à gasolina eram suficientes para obter o efeito antidetonante desejado.

Isso não significa que o tetraetilchumbo tenha sido a única solução encontrada por Midgley e sua equipe para o problema da detonação da gasolina nos motores. Em suas pesquisas para a melhoria de combustíveis para aviação, durante a Primeira Guerra Mundial, Midgley já observara que o etanol (álcool etílico) era um antidetonante. Em 1920, Midgley requereu patente de um combustível antidetonante, consistindo em uma mistura de etanol e gasolina olefínica. Outras vozes da indústria automobilística, na época, também manifestaram seu otimismo em relação à utilização do etanol como antidetonante, misturado à gasolina. Entretanto, alguns obstáculos impediram que o etanol fosse o aditivo adotado em larga escala pelas empresas de petróleo e pela indústria automobilística dos EUA. Para atender o mercado, seriam necessárias grandes quantidades de etanol (combustíveis utilizados na época podiam conter de 16 a 30% de etanol misturado à gasolina). Não eram conhecidos métodos para produzir etanol a partir do petróleo a um custo que fosse competitivo; assim, a indústria de combustíveis passaria a depender de outro setor produtivo, sobre o qual não tinha controle, que era o agrícola. Sob esse ponto de vista, o tetraetilchumbo era muito mais vantajoso para a *General Motors*, que financiava as pesquisas de Midgley e seu grupo. A quantidade de tetraetilchumbo dissolvida em gasolina, para obter o efeito desejado, era inferior a 1 parte em

1000, e seu custo mantinha baixo o preço de venda da gasolina. Além disso, diferente do etanol, o processo de produção do tetraetilchumbo podia ser patenteado, garantindo lucros para a *General Motors*. Tampouco a empresa automobilística entrava em conflito com os produtores de gasolina, a quem evidentemente não interessava a entrada de destiladores de etanol no mercado de combustíveis para automóveis (Kitman, 2000).

O tetraetilchumbo era já conhecido pelos químicos desde o século XIX. Provavelmente, foi preparado pela primeira vez, em forma impura, pelo químico alemão Carl Jacob Löwig (1803 – 1890) por volta de 1853, tendo sido isolado e caracterizado em 1859 pelo inglês George Bowdler Buckton (1818 – 1905) (Seyferth, 2003a). Porém, nunca havia encontrado qualquer utilização prática, em função de sua grande toxicidade.

Os danos à saúde que o tetraetilchumbo poderia causar já eram bem conhecidos por médicos e químicos, havia séculos conhecedores dos problemas causados pelo envenenamento pelo chumbo e seus compostos. Mesmo ciente disso, Midgley defendia publicamente que não existiria perigo concreto na utilização do tetraetilchumbo, pois, devido a sua baixa concentração na gasolina, o chumbo se diluiria no ambiente. Assim, os estudos para a produção em larga escala e comercialização do tetraetilchumbo tiveram continuidade, e em 1923 a gasolina com esse aditivo passou a ser vendida ao público. No ano seguinte, a *General Motors* (fabricante de veículos) e a *Standard Oil* (indústria petrolífera) se uniram em *joint venture* para criar uma empresa dedicada à produção em escala industrial e distribuição do combustível com tetraetilchumbo: a *Ethyl Corporation* (Loeb, 1995).

Em pouco tempo, começaram a ser observados casos de mortes e dezenas de intoxicações de trabalhadores que atuavam na linha de produção do tetraetilchumbo (Seyferth, 2003b). O próprio Midgley, apresentando sintomas de intoxicação por chumbo, decidiu abandonar o laboratório por algumas semanas para se recuperar na Flórida (Kitman, 2000; McGrayne, 2002). Diversos profissionais ligados aos serviços de saúde pública dos EUA,

bem como pesquisadores da área médica, alertaram para os riscos da liberação de chumbo no ambiente. Por exemplo, em 1922, W. M. Clark alertou que “em vias de tráfego intenso, é altamente provável que a poeira de óxido de chumbo irá permanecer no estrato inferior [da atmosfera] ... [podendo se constituir em] séria ameaça à saúde pública” (W. M. Clark, *apud* Nriagu, 1990, p. 18). Os produtores de tetraetilchumbo, por sua vez, argumentavam que “as ruas, em média, estarão provavelmente tão livres de chumbo que será impossível detectá-lo, ou detectar sua absorção” (Rosner & Markowitz, *apud* Nriagu, 1990, p. 19).

A produção do tetraetilchumbo foi interrompida nos EUA por determinação governamental entre maio de 1925 e junho de 1926, devido à série de envenenamentos e mortes nas indústrias. Medidas de segurança para a manipulação do tetraetilchumbo nas fábricas foram reforçadas, e envenenamentos posteriores à retomada da produção foram atribuídos à falta de cuidado dos trabalhadores envolvidos. Apesar dos vários alertas, os organismos governamentais de saúde dos EUA não impediram a utilização do tetraetilchumbo na gasolina, concordando oficialmente com o argumento de que não existiam estudos conclusivos comprovando os efeitos a longo prazo, sobre a saúde da população, da dispersão de chumbo pelo ambiente. Além disso, os organismos governamentais transferiram para os produtores de tetraetilchumbo a responsabilidade de investigar esses efeitos (Nadim *et al.*, 2001; Kitman, 2000). Buscando respaldo para seu produto, a *Ethyl Corporation* financiou uma equipe multidisciplinar, liderada pelo médico e pesquisador da Universidade de Cincinnati, Robert Kehoe, para analisar os riscos do tetraetilchumbo. De maneira não surpreendente, os resultados da equipe de Kehoe sugeriam não haver dados suficientes para concluir que a dispersão do chumbo pelos gases de escape dos automóveis era uma ameaça à saúde pública. E assim, pelas décadas seguintes, o tetraetilchumbo continuou a ser usado como aditivo para gasolina nos EUA, e passou a ser comercializado também em todo o

mundo. Um relato da *Ethyl Corporation*, de 1963, afirmava que 98% da gasolina vendida nos EUA continha compostos antidetonantes à base de chumbo (Seyferth, 2003b; Kitman, 2000).

Nos anos 1960, a ascensão do movimento ambientalista nos EUA colocou novamente em discussão os riscos associados ao uso do tetraetilchumbo na gasolina. Estudos epidemiológicos mostraram que os níveis de chumbo presentes no sangue eram maiores nas populações urbanas do que nas rurais, e mesmo estas apresentavam níveis de chumbo no organismo muito maiores do que se observava em corpos de indivíduos que viveram em épocas passadas. Outros estudos que geraram impacto mostravam que a exposição a altos níveis de chumbo no ambiente era especialmente prejudicial à saúde e ao desenvolvimento das crianças, e que havia correlação entre valores mais elevados de chumbo no sangue e valores mais baixos em testes de quociente de inteligência (Nriagu, 1990; Thomas, 1995).

O tetraetilchumbo começou a ser banido da gasolina vendida nos EUA como consequência de uma lei federal de controle de poluentes atmosféricos, aprovada em 1970. A redução da emissão de gases poluentes por automóveis requeria a instalação de catalisadores nos veículos – porém, a presença de chumbo nos gases do escapamento tornaria os catalisadores inativos; logo, o tetraetilchumbo teria que ser eliminado da gasolina. Não sem enfrentar resistência das indústrias produtoras do aditivo, o processo gradual de retirada do tetraetilchumbo da gasolina vendida nos EUA teve início em 1973, e se prolongou até 1996 (Kitman, 2000; Nadim *et al.*, 2001). De acordo com programas apoiados pela ONU, gasolinas com aditivos à base de chumbo são usadas atualmente em poucos países do mundo, e sua eliminação completa está prevista para 2013 (United States Environmental Protection Agency, 2011).

1.2 - Um novo desafio para Midgley: a indústria da refrigeração e os CFCs

No final da década de 1920, Midgley havia alcançado posição de destaque em sua carreira: ocupava a vice-presidência da *Ethyl Corporation* e era consultor da *General Motors*. Reconhecido pelo sucesso na resolução do problema da qualidade da gasolina, desde a pesquisa em laboratório até as etapas de fabricação e comercialização, Midgley recebeu nessa época outra missão complexa: desenvolver um novo fluido que pudesse ser utilizado na indústria de refrigeração.

No começo do século XX, os fluidos utilizados em refrigeradores eram potenciais fontes de graves acidentes, como explosões e intoxicações (Giunta, 2006). Isso inibia o uso dos aparelhos de refrigeração em residências, em locais onde houvesse grande fluxo de pessoas, e também em automóveis. Assim, havia a demanda por um fluido refrigerante que fosse, ao mesmo tempo, não tóxico, não inflamável, barato e com as propriedades de engenharia adequadas (isto é, este fluido deveria liquefazer facilmente com o aumento de pressão, sem necessidade do emprego de temperaturas muito baixas, absorvendo energia do ambiente para retornar ao estado gasoso).

Fluidos	Propriedades de engenharia	Inflamabilidade	Toxicidade
Ar	Não liquefaz	OK	OK
Dióxido de carbono	Pressão de vapor excessiva	OK	OK
Água	Requer pressão excessivamente baixa	OK	OK
Amônia	OK	Levemente inflamável	Tóxico, mas fornece ampla advertência
Dióxido de enxofre	OK	OK	Tóxico, mas fornece ampla advertência
Cloreto de metila	OK	Levemente inflamável	Tóxico, sem advertência
Brometo de metila	Vácuo	Levemente inflamável	Tóxico, sem advertência
Butano	OK	Muito inflamável	OK

Tabela 1 – Comparação de propriedades relevantes para a construção de refrigeradores, para algumas substâncias usadas com essa finalidade na década de 1920 (Midgley, Jr. & Henne, 1930, p. 542).

A Tabela 1, reproduzida de um artigo escrito por Midgley e Henne em 1930, traz uma comparação entre algumas propriedades relevantes de substâncias então usadas como fluidos em refrigeradores. Analisando cada um dos fluidos listados, percebe-se que nenhum deles satisfazia simultaneamente os requisitos desejados para as três propriedades destacadas: 1) propriedades de engenharia (abrangendo estabilidade, não corrosividade e pressão de vapor apropriada); 2) inflamabilidade; e 3) toxicidade. Disposto a enfrentar esse problema, Midgley e colaboradores iniciaram uma investigação buscando novos fluidos que pudessem substituir aqueles até então utilizados (McGrayne, 2002). Desta vez, em vez de recorrer à tentativa e erro, Midgley desde logo se orientou pela tabela periódica dos elementos.

Observando a tabela periódica segundo a organização de Langmuir (Figura 2), Midgley rapidamente percebeu que os elementos químicos, cujos compostos apresentavam pontos de ebulição situados na faixa adequada para serem usados como fluidos de refrigeração, estavam situados no lado direito da tabela. Com relação à toxicidade, observou que, de modo geral, essa propriedade diminuía dos elementos mais “pesados” (situados na

parte inferior da tabela) para os elementos mais “leves” (situados na parte superior da tabela).

A inflamabilidade, por sua vez

, diminuía no sentido da esquerda para a direita da tabela periódica.

NUMBER OF VACANT SPACES IN OUTER SHELL

SHELL	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0		
I																																		H 1.008 ⁰	
II a																																			He 4.0
II b																																			
III a																																			
III b																																			
IV a																																			
IV b																																			

Figura 2 – Tabela periódica baseada no sistema de Langmuir (Midgley, Jr., 1937).

Considerando essas observações em conjunto, Midgley concluiu que as tendências analisadas apontavam para o flúor, porém era sabido que a substância simples flúor era extremamente tóxica. Midgley e seu principal colaborador nessa empreitada, Albert L. Henne, supuseram, entretanto, que o composto almejado poderia conter flúor em sua estrutura. A partir das propriedades físico-químicas do metano (CH₄), do tetrafluoreto de carbono (CF₄), do tetracloreto de carbono (CCl₄) e de outros organoclorados – Henne era um especialista em organoclorados – Midgley e Henne elaboraram diagramas relacionando o ponto de ebulição com a estabilidade, toxicidade e inflamabilidade desses compostos com os de vários haletos orgânicos. Uma dificuldade que encontraram no início da investigação esteve relacionada ao valor do ponto de ebulição do tetrafluoreto de carbono que encontraram nas tabelas disponíveis na literatura da época. O valor tabelado era de -15°C, muito superior ao que Midgley e Henne esperavam, considerando comparações com os pontos de ebulição de substâncias estruturalmente semelhantes. A estimativa da dupla era de que o valor correto estaria em torno de -136 °C, o que faria do tetrafluoreto de carbono uma substância não adequada para ser usada como fluido para refrigeração. De fato, pouco depois, outros

cientistas publicaram um valor corrigido para o ponto de ebulição do tetrafluoreto de carbono: -128°C , o que mostrava que a estimativa feita por Midgley e Henne era boa, e que eles tinham razão em não acreditar que essa substância poderia ser utilizada para o propósito que buscavam (Midgley, Jr., 1937).

A atenção de Midgley e Henne se voltou para compostos constituídos por carbono, cloro e flúor. Analisando a Figura 3, percebe-se que o CF_2Cl_2 e o CFCl_3 apresentam pontos de ebulição situados (aproximadamente) entre -30 e $+30^{\circ}\text{C}$, que era o intervalo adequado, além de baixa inflamabilidade. Esses compostos apresentavam, portanto, algumas das propriedades desejadas, atraindo o interesse dos pesquisadores. Entretanto, ainda não havia, no momento em que Midgley e Henne investigaram a questão, dados disponíveis na literatura a respeito da eventual toxicidade desses compostos.

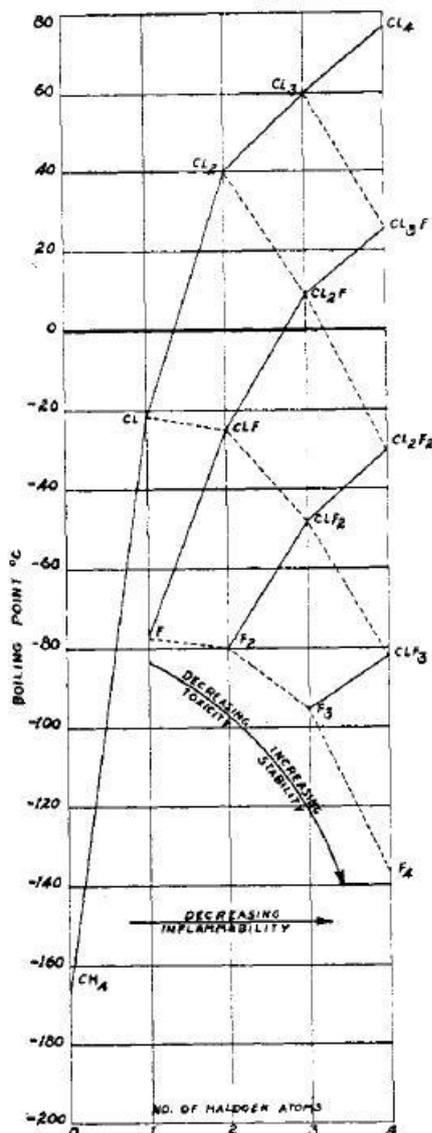
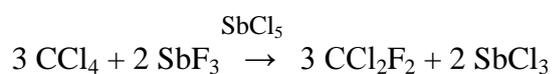


Figura 3 – Diagrama comparando propriedades físico-químicas de diferentes clorofluorocarbonetos (CFCs) (Midgley, Jr., & Henne, 1930, p. 543). Observação: os átomos de carbono e hidrogênio não estão representados nas fórmulas dos CFCs.

Midgley e colaboradores trataram então de preparar amostras de clorofluorocarbonetos (CFCs) para testar sua toxicidade. A equação química a seguir representa o método usado por eles para preparar o CCl_2F_2 , a partir de CCl_4 e SbF_3 (Midgley, Jr., & Henne, 1930, p. 544):



Testando a toxicidade do CCl_2F_2 em cobaias, Midgley não percebeu nenhum efeito danoso à vida (Tabela 2). Com relação a essa propriedade, a vantagem do CCl_2F_2 em relação aos fluidos então usados em refrigeração era dramática. Midgley, Henne e sua equipe haviam encontrado a substância que precisavam, e o passo seguinte passou a ser viabilizar sua produção e uso industriais.

Gás	Provoca a morte de animais em um curto intervalo de tempo (%)	Oferece risco à vida no intervalo de 30 a 60 minutos (%)	Concentração máxima em que não oferece risco à vida por horas (%)
Amônia	0,5 a 1,0	0,25 a 0,45	0,01
Cloreto de metila	15 a 30	2 a 4	0,05 a 0,1
Dióxido de carbono	30	6 a 8	2 a 3
Diclorodifluorometano	Não alcançável	80	40

Tabela 2 – Toxicidade de substâncias usadas na indústria de refrigeradores (concentrações expressas em porcentagens em volume no ar) (Midgley, Jr., & Henne, 1930, p. 544).

A habilidade de Midgley em divulgar seu trabalho e a viabilidade de suas invenções pode ser exemplificada pelo seguinte episódio. Em 1930, ao apresentar o resultado de suas pesquisas que culminaram na preparação dos CFCs como fluidos para refrigeração (os quais ganharam o nome comercial de *freons*), Midgley fez uma demonstração de grande apelo para a plateia que assistia a sua fala na cidade de Atlanta:

[Midgley] demonstrou, de uma só vez, tanto a não toxicidade quanto a não inflamabilidade do freon: aspirou um pouco de seu vapor, e suavemente o exalou para apagar a chama de uma vela (Kettering, 1944, p. 1182).

Os nomes comerciais dos CFCs foram dados tomando por base a relação entre o número de átomos de carbono e flúor existente nas moléculas (por exemplo, o CFCl_3 passou a ser conhecido como CFC-11 ou freon-11, e o CF_2Cl_2 foi denominado CFC-12 ou freon-12). As peculiares propriedades dos CFCs logo permitiram que fossem utilizados em outras

aplicações, como propelentes em aerossóis, por exemplo. Assim, a produção industrial de CFCs foi crescendo, inicialmente nos EUA e logo também em outros países (Tabela 3).

Ano	CFCl ₃		CF ₂ Cl ₂	
	Estados Unidos	Mundo	Estados Unidos	Mundo
1950-1955	54	54
1956-1957	32	32
1958	23	23	59	59
1959	27	27	71	71
1960	33	40	75	87
1961	41	52	78	94
1962	56	72	94	117
1963	64	83	98	129
1964	67	93	103	143
1965	77	112	123	175
1966	77	122	130	196
1967	83	139	141	225
1968	93	165	148	256
1969	108	197	167	300
1970	111	217	170	329
1971	117	341	177	363
1972	136	285	191	422
1973	147	313	221	469
Até novembro de 1974		2576		3830

Tabela 3 – Produção estimada de CFCl₃ e de CF₂Cl₂, em 10⁹ g (Rowland e Molina, 1975, p. 4).

2 - As substâncias produzidas pelo ser humano no meio ambiente: o caso dos CFCs

2.1 - Casos que antecederam os CFCs

À medida que novas substâncias eram sintetizadas em larga escala nas indústrias, a toxicidade de algumas delas ia sendo percebida. Assim foi com o tetraetilchumbo, que, tão logo foi produzido em larga escala, causou mortes e intoxicações de operários. Todavia, esses problemas foram incapazes de deter a produção do tetraetilchumbo, em prol do progresso e da urgente demanda por um antidetonante pela indústria automobilística. Desse modo, a expansão da indústria química gerou preocupações a respeito da degradação das condições de vida no entorno das instalações industriais. Outros sinais de alerta foram dados já nos anos 1950, como o episódio da Baía de Minamata no Japão (Ishimure, 1990), a questão do *smog* em Londres e em outras cidades, e também o questionamento do uso de pesticidas (Carson, 1962). Vamos considerar brevemente cada um desses episódios.

Minamata é uma cidade localizada em uma baía na costa oeste do Japão. Por esta razão, pode-se considerar seu ecossistema como sendo relativamente fechado. Foi justamente a dificuldade de dispersão dos poluentes nessa região que desencadeou um dos mais trágicos desastres da história: o envenenamento de Minamata. Em 1932, a *Chisso Corporation*, uma importante indústria japonesa da época, instalou-se em Minamata com o propósito de produzir acetaldeído (importante matéria-prima para a produção de polímeros). Para a produção do acetaldeído era empregado mercúrio, cujos resíduos eram despejados nas águas da baía. O mercúrio passou a se acumular no sedimento da baía e, com o passar dos anos, foi incorporado pelos peixes na forma de cloreto de metilmercúrio. Como os alimentos oriundos do mar formam a base da culinária japonesa, o cloreto de metilmercúrio, presente nas cadeias alimentares de todos os seres vivos da região, passou a se acumular também nos seres

humanos. Após a Segunda Guerra Mundial (por volta de 1952), com o processo de desenvolvimento japonês, a produção de acetaldeído aumentou ainda mais, para abastecer a indústria de plásticos. As consequências do aumento do despejo de mercúrio foram devastadoras: seres vivos passaram a apresentar distúrbios e centenas de vidas foram ceifadas. Pesquisadores da área médica já haviam detectado, em 1958, que a causa dos sintomas era a intoxicação por metais pesados presentes nos peixes da baía. No ano de 1963, pesquisadores do serviço público de Saúde relacionaram as doenças ao mercúrio eliminado nos efluentes da empresa *Chisso Corporation*. Pesquisas de universidades locais apontam que o número de pessoas mortas por causa da intoxicação por mercúrio pode ter passado de 3000.

O segundo episódio destacado aqui, o *smog* londrino de 1952, teria sido causado por óxidos de enxofre proveniente da queima de combustíveis fósseis, e se constituiu em um dos episódios mais marcantes no que diz respeito à poluição do ar e suas consequências sobre a saúde da população. A deterioração da qualidade do ar causou aumentos significativos na taxa de mortalidade. Mesmo após o *smog* ter cessado, a taxa de mortalidade permaneceu alta por meses. Inicialmente, essas mortes pós-*smog* foram vinculadas a um surto de gripe. Todavia, estimativas posteriores do “número de mortes da gripe foram geradas usando vários métodos, indicando que apenas uma fração das mortes nos meses após o *smog* poderia ser atribuída à gripe” (Bell *et al.*, 2004, p. 1).

O terceiro episódio relevante a respeito de riscos químicos, que antecedeu aos debates sobre os CFCs, refere-se ao 1,1,1-tricloro-2,2-di(4-clorofenil)etano, ou dicloro-difenil-tricloroetano, ou ainda, simplesmente, DDT. A ação inseticida do DDT havia sido descoberta em 1939. À primeira vista, o DDT impedia o desenvolvimento dos ovos de insetos, passando a ser usado, entre outros propósitos, no combate à malária. Para tal, o mesmo era frequentemente disperso sobre as plantações na forma de um aerossol (nesse caso, os CFCs eram usados como propelentes) e borrifado nos soldados que retornavam de operações

militares. Após alguns anos, o uso indiscriminado de inseticidas chamou a atenção de muitos pesquisadores, como Rachel Carson. Bióloga, Carson era uma atenta observadora da Natureza, constatando, por exemplo, a contínua diminuição no número de pássaros em sua região (Hinsdale, Illinois). Ao longo da década de 1950, Carson percebeu que problemas correlacionados aos inseticidas estavam se tornando cada vez mais frequentes, sendo que a eficácia no combate às pragas estava diminuindo em muitos países:

Em 1957, a lista de países cujos piolhos haviam se tornado resistentes ao DDT tinha passado a incluir Irã, Turquia, Etiópia, África do Sul, África Ocidental, Peru, Chile, França, Iugoslávia, Afeganistão, Uganda, México e Tanzânia; o triunfo inicial na Itália não se manifesta mais (Carson, 1962, p. 235).

Associando sua experiência às observações feitas por pesquisadores da área da saúde, Carson supôs que o DDT, assim como outros inseticidas, poderia ser maléfico à saúde dos seres vivos por serem cumulativos, podendo levar a mortes. De acordo com Carson (1962):

Isto realmente não é surpreendente. A química normal do ser humano é apenas uma relação de causa e efeito. Por exemplo, a quantidade de iodo é tão pequena que dois miligramas traduzem a diferença entre saúde e doença. Por causa das pequenas quantidades de pesticidas cumulativamente estocadas e somente vagarosamente eliminadas, o envenenamento crônico, e as mudanças degenerativas do fígado e outros órgãos, são muito reais (Carson, 1962, p. 36).

Dessa forma, é fundamental ressaltar aqui a importância do trabalho de Rachel Carson, em especial o livro *Primavera Silenciosa* (*Silent Spring*, 1962). Essa obra, considerada um marco para o movimento ambientalista, chamou a atenção da opinião pública para os perigos relacionados aos pesticidas: produtos químicos poderiam ser perigosos à vida selvagem.

Com o tempo, acumularam-se evidências de que os danos ambientais não ficavam restritos ao entorno das indústrias ou das regiões agrícolas que usavam inseticidas: podiam se espalhar por regiões muito amplas. As moléculas produzidas pelos seres humanos passaram a integrar – e a perturbar – o ambiente. A identificação da reatividade dos CFCs na estratosfera levou ao conhecimento dos cientistas que essa perturbação poderia alcançar a escala do planeta como um todo. Para compreender o gradual processo que levou a essa tomada de consciência, é preciso considerar o desenvolvimento das técnicas analíticas que permitiram rastrear os CFCs na atmosfera, bem como o desenvolvimento de modelos teóricos para a reatividade do ozônio, conforme se verá a seguir.

2.2 - Identificação de CFCs na atmosfera

Ao longo do século XX, diversas técnicas analíticas foram inventadas e aperfeiçoadas. Dentre elas está a cromatografia. Inventada no começo do século XX, a cromatografia foi se desenvolvendo em técnicas cada vez mais sofisticadas, como a cromatografia gasosa. Isso gerou novos desafios técnicos: eram necessários sistemas de detecção mais eficientes para acompanhar a eficiência das separações. Nesse momento entra em cena um dos grandes ícones da ciência no século XX: o químico James E. Lovelock (1919 –). Com o propósito de quantificar lipídeos na membrana plasmática, Lovelock, no ano de 1957, construiu um novo detector para a cromatografia gasosa: o detector de captura eletrônica, ou ECD. Nessa aparelhagem, estão presentes uma fonte de partículas beta e um ânodo na saída da coluna cromatográfica. As partículas beta emitidas promovem a ionização do gás de arraste que emerge da coluna, resultando na formação de íons e elétrons. Esses elétrons migram para o pólo positivo, gerando uma corrente constante que é registrada como uma linha base. Quando uma amostra contendo átomos com elevada afinidade eletrônica sai da coluna, os elétrons são capturados por esses átomos, ocasionando uma rápida queda na corrente circulante (menos

elétrons atingem o ânodo), gerando um sinal proporcional à concentração do composto. Assim, essa técnica permite a identificação de concentrações muito pequenas de compostos, em especial de moléculas contendo átomos de halogênios e calcogênios.

A cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons logo foi utilizada para o estudo de um composto que fazia parte de embates científicos ambientais: o DDT. Assim, foram os dados gerados com o auxílio do detector ECD que deram credibilidade científica aos argumentos com pouca base empírica apresentados inicialmente por Rachel Carson em seu livro *Primavera Silenciosa* (Lovelock, 1981, p. 533; Carson, [1962] 2002; Wilson, [1962] 2002; Kroll, 2006).

Em outro estudo, Lovelock realizou várias medidas acerca da turbidez atmosférica, e delas inferiu que a diminuição da luminosidade na Grã-Bretanha poderia estar relacionada com os compostos lançados pelo ser humano na atmosfera. Considerando a constituição química dos pesticidas halogenados, que já haviam sido estudados, Lovelock concluiu que os CFCs na atmosfera poderiam ser identificados por técnicas análogas. Assim, em 1972, Lovelock identificou a presença de CFCs sobre os mares da Irlanda (Lovelock, 1972). Lovelock observou também que, conforme a direção dos ventos, os resultados de suas análises de CFCs podiam variar. Analisando esses resultados, Lovelock concluiu que essas variações resultavam de diferentes concentrações de CFCs nas regiões de onde esses ventos provinham. A coleta de gases em várias altitudes possibilitou a compreensão da variação da concentração desse poluente em relação à altitude. Além disso, cálculos envolvendo as concentrações de CFCs permitiram inferir que a quantidade de CFCs presente na atmosfera corresponderia praticamente a toda a quantidade de CFCs liberada no ambiente até então (Kirchhoff, 1994). Em princípio, Lovelock considerou essa informação como uma evidência de que os CFCs não ofereciam riscos. Todavia, o comportamento dos CFCs no ambiente era

sui generis, pois não se observara nenhum sorvedouro natural no qual esses gases, produzidos pela ação antrópica, fossem decompostos.

Em reunião conjunta de químicos e meteorologistas em 1972, F. Sherwood Rowland, da Universidade da Califórnia, ficou intrigado ao conhecer a pesquisa de Lovelock. Especialista em cinética química e fotoquímica, Rowland imaginou que os CFCs não poderiam permanecer inalterados para sempre na atmosfera. No ano seguinte, ele e Mário Molina, então um pós-doutorando, lançaram-se a rastrear a perambulação dos CFCs pela atmosfera. Perceberam que os CFCs, estáveis na troposfera, podiam ser decompostos pela radiação ultravioleta da estratosfera (Storlarki e Cicerone, 1974). Nessa situação, esses compostos geram átomos de cloro, que reagem rapidamente com as moléculas de ozônio.

Para entender como os átomos de cloro interagem com o ozônio, faz-se necessária maior compreensão acerca da formação e decomposição do ozônio na estratosfera. Sendo assim, alguns mecanismos que envolvem esse ozônio serão esclarecidos a seguir, para que depois possamos voltar a focar a questão dos CFCs.

3 - Os CFCs como vilões ambientais

3.1 - Teorias relacionadas com a manutenção do ozônio estratosférico

3.1.1 - O mecanismo de Chapman

Há séculos, balões e pipas vêm sendo empregados na exploração atmosférica (Fabry, 1950). Esses dispositivos foram úteis, em especial, para as primeiras medidas de temperatura em relação à altitude. Já no século XIX, o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas permitiu aos cientistas a realização de uma série de experimentos que alargaram as fronteiras do conhecimento. Dentre eles, pode-se citar os estudos sobre o espectro solar. Nesse contexto, Marie-Alfred Cornu percebeu, em 1879, a existência de lacunas no espectro solar, na faixa de 293 nm. Anos depois, Walter N. Hartley observou que o ozônio apresentava absorção no ultravioleta até 293 nm (Rowland, 2006). Aliando as suas constatações com as de Cornu, Hartley concluiu, em 1881, que a limitação da radiação solar ultravioleta que chegava à Terra era causada pela presença de ozônio na atmosfera. Seguiram-se então diversas tentativas para caracterizar a distribuição do ozônio na atmosfera. Para isso, foram utilizadas, especialmente, análises de caracterização do ozônio mediante o uso de iodeto de potássio. Não obstante a utilidade desses experimentos, o maior passo no estudo do ozônio na atmosfera só foi dado por Gordon Miller Bourne Dobson, no início da década de 1920: ele percebeu que medidas precisas na quantidade relativa da radiação solar ultravioleta, em diferentes comprimentos de onda, poderiam ser convertidas em estimativas da concentração de ozônio na atmosfera (Figura 4).

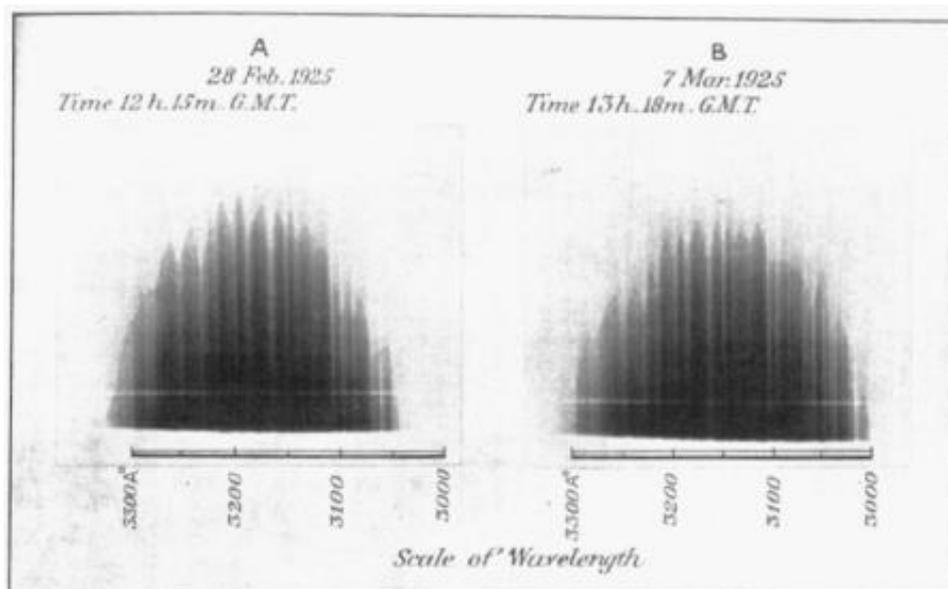
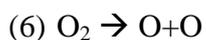
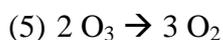
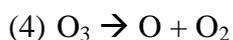
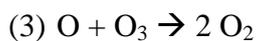
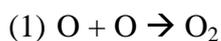


Figura 4 – Espectros obtidos por Dobson em duas datas distintas do ano de 1925 (Dobson e Harrison, 1925, p. 74).

No final da década de 1920, os resultados obtidos com o espectrômetro de Dobson, que podiam ser relacionados às linhas espectrais verdes obtidas por espectroscopia de emissão, indicavam a presença de oxigênio atômico em uma altitude aproximada de 100 km (Bates e Nicolet, 1950). Essa coloração verde era idêntica àquela produzida pelas auroras boreais e austrais. Esses dados sugeriam que os ventos solares (plasma com elevada temperatura, constituído basicamente por partículas alfa e elétrons), acelerados pelo campo magnético da Terra, estariam excitando átomos de oxigênio e promovendo a emissão da luz esverdeada.

Segundo os estudos de Sydney Chapman, publicados em 1930, a produção de ozônio na atmosfera não podia ser vinculada somente à radiação ultravioleta, pois os valores de O_3 observados no fim do inverno eram superiores àqueles observados no fim do verão (época de radiação mais intensa). Sendo assim, a “radiação dos corpúsculos solares”, cuja magnitude era totalmente desconhecida na época, foi apontada como a principal causa da alteração na produção de ozônio.

Relacionando as medidas do ozônio estratosférico à presença de átomos de oxigênio, Chapman produziu o primeiro modelo para explicar a formação e a decomposição do ozônio estratosférico, no qual constam as reações químicas listadas a seguir.



Chapman considerou que as reações 1 e 5 teriam um efeito desprezível (desse modo, essas reações poderiam ser desconsideradas), e que cada reação seria elementar. Depois de fazer isso, Chapman examinou o estado de equilíbrio para o seu modelo, de modo que nesse estado as taxas de variação de todas as espécies seriam zero.

Considerando o estado de equilíbrio proposto, a reação elementar 4 gera a maior quantidade de átomos de oxigênio disponíveis, os quais são rapidamente consumidos pela reação 2 ($k_2 \gg k_4$). Pode-se usar aqui a aproximação do estado estacionário:

$$d[\text{O}]/dt = 0 \quad \text{eq. I}$$

$$d[O]/dt = J_4.[O_3] - k_2.[O].[O_2] = 0 \quad \text{eq. II}^3$$

Como as reações 6 e 3 possuem velocidades praticamente iguais, pode-se escrever uma igualdade para as equações cinéticas:

$$J_6.[O_2] = k_3.[O].[O_3] \quad \text{eq. III}$$

Substituindo [O], obtida a partir da aproximação do estado estacionário, na eq. III, chegamos a uma expressão que relaciona a [O₃] com [O₂] e [M]:

$$[O_3] = \{(J_6 k_b / J_4 k_3) \cdot [O_2]^2\}^{1/2}$$

Tendo em vista que os átomos de oxigênio podem reagir com diferentes moléculas presentes no ar, em especial N₂, pode-se introduzir o termo [M] na equação final:

$$[O_3] = \{(J_6 k_b / J_4 k_3) \cdot [O_2]^2 \cdot [M]\}^{1/2}$$

3.1.2 - Debates pós-Chapman sobre o ozônio

³ As constantes de velocidade J, usadas em algumas equações cinéticas, são características de reações fotoquímicas (Steinfeld, 1989, pp. 150-151). O parâmetro J pode ser calculado através da expressão:

$$J_i = \int \Phi_i(\lambda) I_i(\lambda) \sigma_i(\lambda) d\lambda$$

onde:

$\Phi_i(\lambda)$: eficiência quântica para a fotodissociação;

$I_i(\lambda)$: intensidade da radiação solar;

$\sigma_i(\lambda)$: absorção na seção atravessada pela radiação.

Os números subscritos nas constantes indicam a respectiva reação a que se referem.

As discussões científicas que se seguiram aos estudos de Chapman acerca do ozônio estratosférico, bem como em torno de outras espécies, permaneceram ligadas à determinação de diferentes espécies químicas em várias altitudes e latitudes (em especial, nas altitudes estratosféricas) e ao desenvolvimento de modelos teóricos que explicassem a dispersão das espécies pela atmosfera. Nessas pesquisas, foguetes e dirigíveis desempenharam um papel de destaque no tocante à coleta de dados (Paneth, 1954).

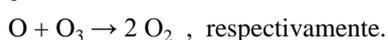
Assim, a identificação de radicais hidróxi na estratosfera, por espectroscopia no infravermelho, possibilitou que Bates e Nicolet se aproximassem da idéia de interferência desses radicais na quantidade de ozônio estratosférico. Essa hipótese se tornou mais verossímil no final da década de 1950, época em que as constantes de velocidade das transformações químicas passaram a ser determinadas com mais precisão pela técnica de fotólise de pulso (*flash photolysis*). Os baixos valores das constantes associadas às decomposições do oxigênio e do ozônio pelo oxigênio atômico sugeriam que outras reações poderiam estar interferindo no mecanismo proposto por Chapman, conforme observou o cientista Paul J. Crutzen:

A primeira teoria quantitativa para o oxigênio ímpar (oxigênio atômico e ozônio) da alta atmosfera foi desenvolvida por Chapman [*em 1930*]... Por quase 30 anos, a teoria de Chapman, complementada por considerações sobre transporte, foi muito bem sucedida na descrição do comportamento temporal e espacial brutos do ozônio atmosférico... Entretanto, especialmente após determinações cuidadosas dos coeficientes de velocidade k_2 e k_4 ⁴ [*em 1957*], ficou claro que, para explicar as características do ozônio

⁴ Isto é, os coeficientes de velocidade para as reações:



e



na alta atmosfera, era necessário considerar reações adicionais que reduzem o ozônio atmosférico. (Crutzen, 1974, p. 1570.)

... apenas muito recentemente foram feitas medidas da constante de velocidade para a reação 12 [*i. e.*, $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2 O_2$]. Experimentos em laboratório [*publicados em 1973*] indicam agora um valor de k_{12} na estratosfera entre 10^{-16} e 10^{-15} . Valores tão baixos para k_{12} não podem explicar as observações para o ozônio. (Crutzen, 1974, p. 1570.)

Diante dessa discrepância, B. G. Hunt (1966), chamou a atenção para a necessidade de uma teoria fotoquímica que desse conta do ozônio estratosférico:

[Os valores de constantes de velocidade relativos à formação e a destruição do ozônio] implicam, como consequência, que os esquemas de reações fotoquímicas normalmente considerados não estão adequados, e devem estar ocorrendo reações na atmosfera as quais têm sido negligenciadas. (Hunt, 1966, p. 88.)

Entre o final da década de 1960 e o começo da década de 1970, um debate em especial se desenvolveu na comunidade científica: a possível destruição da chamada camada de ozônio por aviões supersônicos, que voavam na estratosfera. Nesse sentido, a água formada pela queima de combustíveis na estratosfera poderia produzir radicais hidróxi via decomposição pela radiação ultravioleta.

Já no começo da década de 1970, Johnson (1971) chamou a atenção para a formação do óxido nítrico no motor desses aviões. Como Crutzen (1969) já havia demonstrado a possibilidade do óxido nítrico reagir com o ozônio, os aviões supersônicos voltaram a ser vistos como ameaças à camada de ozônio. Nessa perspectiva, segundo Crutzen (1974):

[*Para o ozônio, uma*] comparação mostra uma correspondência muito razoável entre as distribuições teórica e observada por Krueger *et al.*, sendo que os valores medidos são cerca de 10 a 20% menores acima dos 25 km,

região na qual a distribuição do ozônio é dominada pela fotoquímica... Isto poderia, portanto, indicar que a atual teoria fotoquímica para o ozônio estratosférico é satisfatória. Mas, muito mais medidas, especialmente da distribuição de partículas de NO_x na estratosfera, são necessárias para testar isso. (Crutzen, 1974, pp. 1571).

Desse modo, a compreensão dos mecanismos cinéticos, com a concomitante determinação das constantes de velocidades, não foi suficiente para a compreensão da química atmosférica em sua totalidade: foram necessários modelos teóricos que abarcassem a distribuição de partículas pela atmosfera. Nesse contexto, os processos de fotodissociação representaram um papel de destaque. Devido ao fato de esses processos serem dependentes da intensidade da radiação – sendo, conseqüentemente, dependentes da altitude – foi necessário o desenvolvimento de expressões matemáticas que incluíssem essa variável. Um dos modelos desenvolvidos foi o de *eddy diffusion*. Esse modelo, concebido para testar a credibilidade dos mecanismos propostos, mediante a comparação com os valores observados, é unidimensional e descreve a concentração do estado estacionário de um constituinte gasoso X pela equação (Crutzen, 1974, pp. 1571):

$$[\text{I}] \quad P_X - D_X + \frac{\partial}{\partial z} \left\{ K_z[\text{M}] \frac{\partial \mu_X}{\partial z} \right\} = 0$$

onde

P_X , D_X = velocidades de produção e destruição fotoquímica da espécie química X (molécula $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$);

z = altitude;

$[\text{M}]$ = concentração de moléculas de ar;

$\mu_X = [\text{X}]/[\text{M}]$ (razão de mistura das partículas da espécie X); e

$$[II] \quad K_z = \begin{cases} 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} & z \leq 50 \text{ km} \\ 10^4 \exp\{0.13(z - 50)\} & z > 50 \text{ km} \end{cases}$$

Analisando a Figura 5, percebe-se certa discordância entre as concentrações de ozônio calculada e medida em altitudes superiores a 25 km. Essa disparidade está diretamente relacionada com a participação da espécie química em questão em outras reações, que provocam a diminuição do valor de sua concentração.

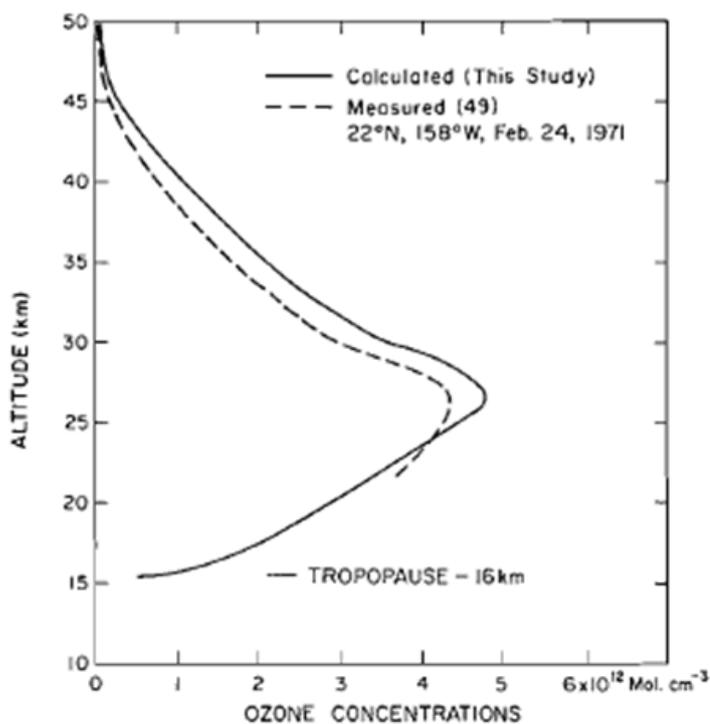


Figura 5 – Valores calculados e medidos para concentrações de ozônio em diferentes altitudes (Crutzen, 1974, p. 1571).

Não obstante as diferenças assinaladas nos valores calculados e medidos para as concentrações de ozônio, os perigos da destruição do ozônio pelos aviões supersônicos foi objeto de discussões na Conferência de Estocolmo (1972).

3.2 - Os CFCs na destruição do ozônio estratosférico

Stolarsky e Cicerone (1974) destacaram o fato de átomos de cloro também apresentarem ação catalítica na destruição do ozônio estratosférico (Figura 6). Entretanto, considerou-se na época que os átomos de cloro seriam de origem natural, e que poderiam estar, intermediariamente, na forma de cloreto de hidrogênio (HCl).

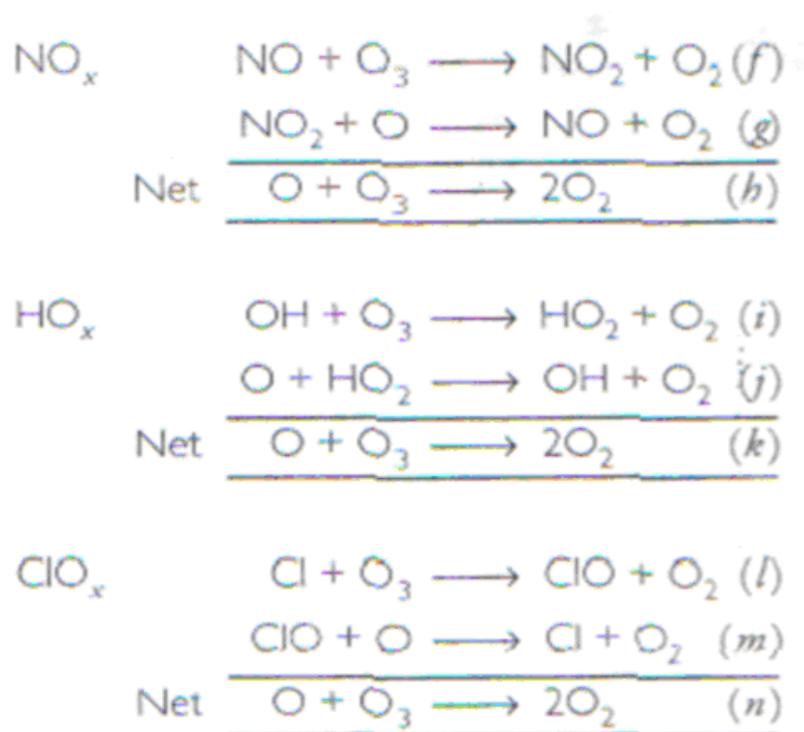


Figura 6 – Ciclos catalíticos responsáveis pela destruição do ozônio (Phillips, 1999, p. 100).

Assim, no início da década de 1970, diante da insuficiência dos modelos existentes para explicar o comportamento do ozônio atmosférico, esta vertente de pesquisa se aproximou do estudo das propriedades dos CFCs. Foi constatado que o CFC-12 absorve intensamente no ultravioleta (Figura 7), e possui um tempo de fotodissociação na atmosfera que decresce conforme aumenta a altitude – ou melhor, de acordo com a variação da radiação UV (Tabela 4). Sendo assim, as moléculas de CFCs poderiam ser decompostas pela radiação ultravioleta, gerando os átomos de cloro responsáveis pela decomposição do ozônio estratosférico. Em

trabalho que se tornaria um marco para a química ambiental, Molina e Rowland (1974) observaram que o processo catalítico de decomposição do ozônio estratosférico envolvendo CFCs seria seis vezes mais rápido do que o processo que envolve os óxidos de nitrogênio⁵.

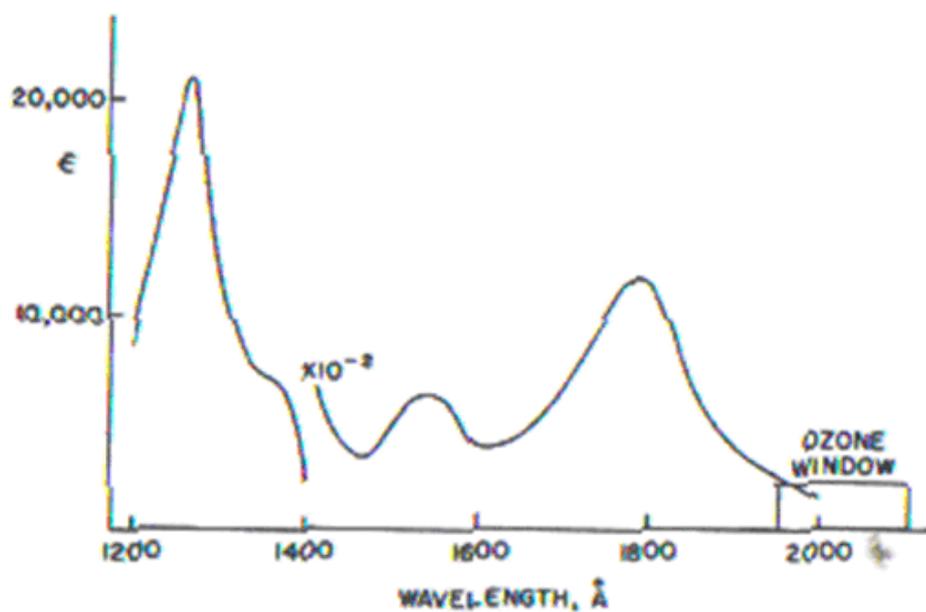
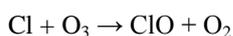
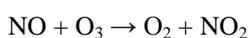


Figura 7 – Espectro de absorção do CF_2Cl_2 (Rowland e Molina, 1975, p. 5).

⁵ Considerando-se as reações paralelas:



São propostas as equações cinéticas:

$$-\text{d}[\text{NO}]/\text{dt} = k_1 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$$

$$-\text{d}[\text{Cl}]/\text{dt} = k_2 \cdot [\text{Cl}] \cdot [\text{O}_3]$$

Segue-se que:

$$\text{d}[\text{NO}]/\text{d}[\text{Cl}] = k_1/k_2 \cdot [\text{NO}]/[\text{Cl}]\text{dt}$$

Integrando ambos os termos, obtém-se:

$$\ln [\text{NO}]/[\text{NO}]_0 = k_1/k_2 \cdot \ln[\text{Cl}]/[\text{Cl}]_0$$

que permite a determinação de k_2 .

Altitude, km	CF ₂ Cl ₂ Lifetime, s	CFCl ₃ Lifetime, s
10	1.2×10^{14} (4×10^6 yr)	8.9×10^{22} (3×10^6 yr)
20	2.1×10^8 (66 yr)	2.1×10^6 (6.6 yr)
30	2.9×10^7 (11 months)	3.4×10^5 (1.3 months)
40	3.3×10^6 (1.3 months)	4.0×10^4 (4.7 days)
50	1.4×10^6 (16 days)	1.8×10^3 (2.1 days)
Top of atmosphere	3.0×10^5 (3.5 days)	5.3×10^2 (15 hours)

Tabela 4 – Tempo médio de fotodissociação do CF₂Cl₂ e do CFCl₃ em várias altitudes (Rowland e Molina, 1975, p. 10).

Com o intuito de resumir as relações entre as diferentes ideias a respeito dos mecanismos de destruição catalítica do ozônio, elaboramos o mapa conceitual apresentado na Figura 8. Nele, pode-se perceber a interconexão entre as propostas dos vários ciclos catalíticos de destruição do ozônio estratosférico, e destaca-se a necessidade de um modelo teórico – como o de *eddy diffusion* – para testar a confiabilidade dos processos envolvidos.

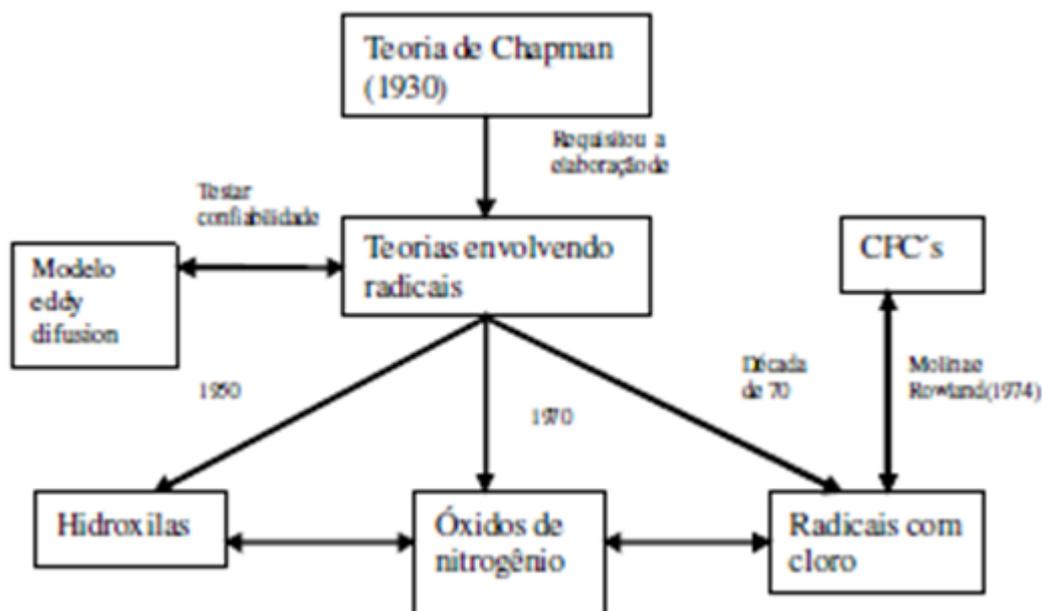


Figura 8 – Mapa conceitual representando as relações entre os ciclos catalíticos propostos para explicar o comportamento do ozônio estratosférico.

O mecanismo proposto por Rowland e Molina para explicar a destruição do ozônio estratosférico foi inicialmente recebido com reservas, não se tendo constituído imediatamente um consenso em torno da ameaça representada por esse fenômeno. Até 1978, os únicos dados que apontavam para a real possibilidade da destruição do ozônio pelos CFCs eram as medidas realizadas na estratosfera por Lovelock. De acordo com Laszlo (2006), a reação inicial da indústria química, e que se estendeu por mais de uma década, foi de contrariedade e de obscurantismo – incluindo tentativas de destruir a credibilidade dos cientistas que fizeram esses estudos. Pesquisadores e ambientalistas denunciaram a posição adotada pela indústria, e argumentaram que era necessário abolir o uso dos CFCs. Esse conflito ficou conhecido como a Guerra do Ozônio, e perdurou até final da década de 1980.

Em 1985, cientistas do levantamento Antártico Britânico chocaram a comunidade científica – e, a partir daí, a opinião pública mundial – com seu trabalho sobre a maciça destruição do ozônio estratosférico sobre a Antártida, a qual ocorria desde o final da década

de 1970 (Seinfeld e Pandis, 2006). O processo cinético de destruição envolve a formação de moléculas de cloro na superfície das nuvens durante o inverno, as quais são fotolizadas pela radiação ultravioleta por ocasião da primavera, gerando radicais cloro que atuam sobre o ozônio estratosférico (vide Figura 9, a seguir). Esse fenômeno, ao ganhar repercussão e notoriedade na imprensa, tornou-se popularmente conhecido como o “buraco na camada de ozônio”.

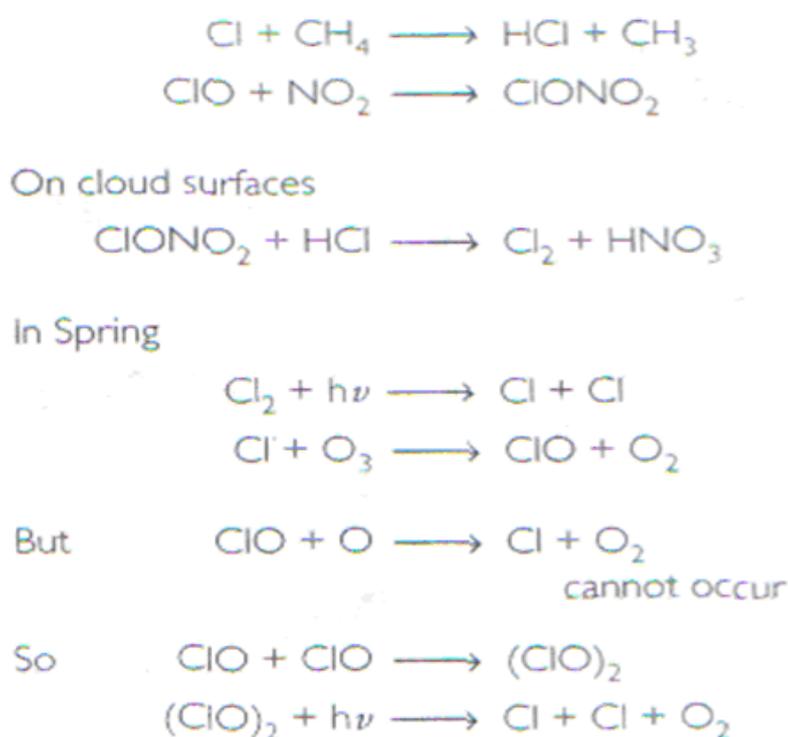


Figura 9 – Sumário das reações químicas envolvidas na diminuição do ozônio Antártico (Phillips, 1999, p. 100).

A diminuição constante da quantidade de ozônio estratosférico acompanhava o crescimento da quantidade de CFCs na atmosfera. Até 1987, a taxa de CFCs na troposfera crescia com velocidade superior a 1,5 megatoneladas por ano (Phillips, 1999). Nesse ritmo de destruição, o número de casos de câncer de pele na população mundial poderia aumentar assustadoramente (Framan, p. 76). Diante de dados tão alarmantes, e do acúmulo de

observações de cientistas que corroboravam esses modelos, foi assinado o Protocolo de Montreal (1989). Por intermédio desse acordo, cento e oitenta países, dentre os quais o Brasil, estabeleceram metas para reduzir a produção e o consumo dos CFCs nas suas várias utilizações (Tabelas 5 e 6).

Data	Redução da produção e consumo para CFCs
1 de janeiro de 1993	100% do nível de 1986
1 de janeiro de 1994	25% do nível de 1986
1 de janeiro de 1995	25% do nível de 1986
1 de janeiro de 1996	0% (exceto para usos essenciais)

Tabela 5 – Cronograma de substituição de CFCs e HCFCs previsto no Protocolo de Montreal – Revisão de Copenhague (Peixoto *et al.*, 1993, p. 378).

Em relação à região	Em relação à utilização
América do Norte: 35%	Aerossóis: 28%
Europa Ocidental: 32%	Espumas: 26%
Ásia e Pacífico: 18% (Japão: 12%)	Refrigerantes: 23%
Europa Oriental: 11%	Solventes: 21%
América Latina: 3%	Outros: 2%
África: 1%	

Tabela 6 – Utilização mundial de CFCs antes do Protocolo de Montreal (Peixoto *et al.*, 1993, p. 381).

Assim, com o Protocolo de Montreal, os CFCs, que até o começo da século XX eram vistos como inócuos, passaram a ser consensualmente vistos como uma ameaça à vida na Terra: testados *in vivo* não registraram nenhuma toxicidade, enquanto que, dispersos pelo ambiente, foram configurados como potenciais destruidores da camada de ozônio. Essas diferentes percepções estão relacionadas com a maneira como a sociedade enxerga os riscos. Compreender a construção social dos riscos ambientais é parte importante do processo de

investigação das diferentes posições que estiveram em jogo na Guerra do Ozônio. Na segunda parte desta tese, enfocamos essa construção considerando publicações em periódicos científicos e livros didáticos de química ambiental da época.

Com o propósito de resumir o estudo de caso acerca dos CFCs, discutido até aqui, foi elaborado o diagrama representado na Figura 10.

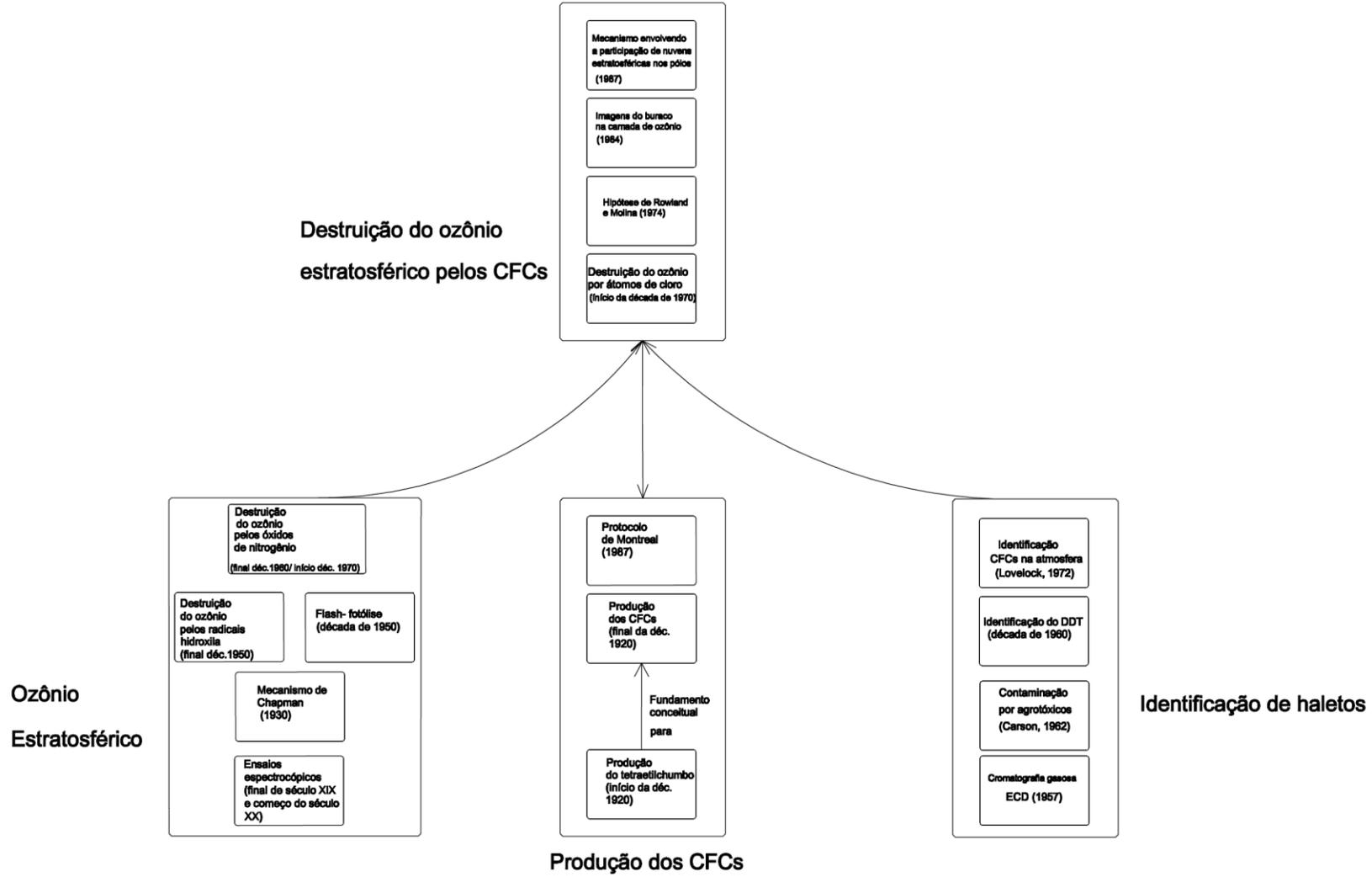


Figura 10 – Diagrama-resumo do estudo de caso “Ascensão e Queda dos CFCs”.