

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUIMICA



Ano 5-Série II n.º 17/18 • Jan/Abr 84 • Director: V.A.M. SOARES



QUÍMICA
INTERESTELAR

NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 2 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º — 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder 25 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Caso entenda não aceitar a publicação, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, três sócios da SPQ, designados pela Direcção Nacional da Sociedade.

SUMÁRIO

3. A Astroquímica (ou Química Interestelar — Um novo ramo da Química já em crescimento acelerado
4. A Química Interestelar
8. Química Orgânica Interestelar
14. A Evolução Química no Espaço — Uma fonte de moléculas Prebióticas
25. A inovação em Engenharia e Tecnologia Químicas e o seu contributo para o desenvolvimento
31. A Química em Portugal também tem História O Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa
33. Quimiometria: Ciências das Medições em Química
33. Quimiometria: Ciência das Medições Química
35. Congressos e Conferências no Estrangeiro

PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

Página interior (só preto)

1/8 de página	1 250\$00
1/4 de página	2 500\$00
1/2 página	5 000\$00
1 página	10 000\$00

Capas 2/3 (a preto e vermelho)

1/8 de página	2 500\$00
1/4 de página	5 000\$00
1/2 página	10 000\$00
1 página	20 000\$00

boletim

SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE
QUÍMICA



DIRECÇÃO DA S.P.Q.

Presidente — **J. J. R. Fraústo da Silva**
 Vice-Presidente — **Manuel A. V. Ribeiro da Silva**
 Secretário-Geral — **A. Romão Dias**
 Secretário-Geral-Adjunto — **Raquel Gonçalves**
 Tesoureiro — **Francisco Pedroso**
 Secretário-Adjunto — **M. Cândida Vaz**

Conselho Fiscal

Presidente — **V. Meira Soares**
 Vice-Presidente — **Luis Alcácer**
 Relator — **Margarida Salema**

Mesa da Assembleia Geral

Presidente — **J. Ferreira Gomes**
 1.º Secretário — **C. A. Nieto de Castro**
 2.º Secretário — **A. J. Ferrer Correia**

Assembleias Regionais

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

Assembleia Regional

Presidente — **João Luís Cabreira de Oliveira Cabral**
 1.º Secretário — **Barroca Gil**
 2.º Secretário — **J. L. C. Conceição Figueiredo**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **Manuel Aníbal V. Ribeiro da Silva**
 Secretário — **Duarte Costa Pereira**
 Vogal — **José Luís Fontes da Costa Lima**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

Assembleia Regional

Presidente — **Fernando Pinto Coelho**
 1.º Secretário — **Júlio A. M. Cunha Pinto**
 2.º Secretário — **A. Ferrer Correia**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **A. J. Campos Varandas**
 Secretário — **Lélio Quaresma Lobo**
 Vogal — **Helena Teixeira**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

Assembleia Regional

Presidente — **César A. N. Viana**
 1.º Secretário — **Carlos J. R. C. Romão**
 2.º Secretário — **Fernando M. S. Fernandes**

Direcção da Delegação Regional

Presidente — **J. J. R. Fraústo da Silva**
 Secretário — **A. Gonçalves da Silva**
 Vogal — **Vitor Teodoro**

EXECUÇÃO GRÁFICA — PROENÇA, Coop. de Artes Gráficas, SCARL
 Rua da Saudade, 6-A — Telef. 869249 — LISBOA

Boletim da S.P.Q.

Subdirector:

JOSÉ L.F.C. LIMA
 Departamento de Química — Faculdade de Ciências — 4000 Porto

Directores adjuntos:

PEDRO M.M. TEIXEIRA GOMES
 JOÃO L.A. FERREIRA DA SILVA
 Centro de Química Estrutural — Complexo I, Av. Rovisco Pais
 1096 Lisboa Telef. 57 26 12 Ext. 225

— Noticiário, congressos, conferências e seminários (Portugal e Estrangeiro)

DR. M. REGINA TAVARES

Centro de Química Estrutural
 Complexo I, Av. Rovisco Pais

1096 Lisboa Tel. 57 26 12 Ext. 266

— S.P.Q. — Divisão de Educação

DR. VÍTOR TEODORO
 Escola Secundária de Almada
 Almada

— S.P.Q. — Segurança

DR. M. JOÃO O. BAPTISTA
 Sociedade Portuguesa de Química
 Av. da República, 37-4.º
 1000 Lisboa

— Publicidade

CARLOS J. CRISPIM ROMÃO
 M. MATILDE MARQUES
 Centro de Química Estrutural
 Complexo I — Av. Rovisco Pais
 1096 Lisboa Telef. 57 26 16 Ext. 266

FERNANDA M. ABREU DA COSTA
 Laboratório de Química — Faculdade de Ciências
 Rua da Escola Politécnica
 1294 Lisboa Telef. 60 89 32

— Expedição e venda avulso do Boletim

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

Horário de expediente:
 das 10 às 13 horas
 de 2.ª a 6.ª-feira

CAPA — *A nébula de Orion é uma nuvem molecular situada a 1303 anos-luz, sendo de todas as nuvens de matéria interestelar aquela que tem sido estudada com maior profundidade. Nela existem regiões de elevada densidade que são locais de formação de novas estrelas. Nela se detectaram dezenas de moléculas orgânicas complexas. Por estas razões a nébula Orion é um verdadeiro laboratório para o estudo da evolução estelar e da evolução química. A fotografia aqui apresentada foi obtida em 25/12/82 por Pedro Ré da Associação Portuguesa dos Astrónomos Amadores com um telescópio reflector de 300 mm de abertura f/7.1. com um tempo de exposição de 11 minutos e utilizando um filme Kodak 103 aF sem filtro.*



Nébulas Norte América NGC 7000. Fotografia obtida em 1/10/83 por Pedro Ré da Associação Portuguesa dos Astrónomos Amadores, com uma teleobjectiva de 200 mm f/2.8., tempo de exposição de 45 minutos, filme Kodak 103 aE, filtro H-alpha

A ASTROQUÍMICA (OU QUÍMICA INTERESTELAR)

— Um novo ramo da Química já em crescimento acelerado

Há menos de 15 anos nasceu a astroquímica, ciência que tem conhecido importantes desenvolvimentos no seu ainda curto tempo de vida. Neste número do Boletim da SPQ pretendemos dar conta do nascimento e progresso deste novo ramo da Química.

Razões de natureza prática, mas também de natureza metafísica e estética, fizeram da astronomia a mais antiga das ciências, aquela que mais cedo conheceu desenvolvimentos significativos. Do ponto de vista prático basta referir a importância que durante séculos teve a astronomia na navegação. Mas houve outras razões de natureza estética e metafísica, como a atracção pelo infinitamente grande, pelo "além" desconhecido, a beleza e a mística do céu estrelado, que voltaram os homens desde muito cedo para a observação do espaço. O espaço interestelar foi durante séculos a sede do poder "extra-terreno". O *espaço* celeste era assim incluído no *tempo* da religião.

Quando, há cerca de um século, se constatou que a composição química e as características físicas de um astro se podiam deduzir das características do espectro da sua luz, nasceu a astrofísica. Começou então a ganhar peso a ideia segundo a qual o Universo contém laboratórios naturais em que reinam as mais variadas condições de temperatura, de densidade, de campo magnético e de fluxo de radiação, condições estas que na grande maioria dos casos são irrealizáveis nos laboratórios terrestres dados os limites do nosso desenvolvimento tecnológico. O reconhecimento da importância da astrofísica para o desenvolvimento da ciência fundamental está bem patente na atribuição dos últimos prémios Nobel da Física.

O nascimento da astrofísica está associado à detecção de matéria (átomos, moléculas, grãos de poeira) no espaço compreendido entre as estrelas. Foi um acontecimento imprevisível; o meio interestelar era considerado como um meio vazio e frio, hostil a quaisquer processos químicos mesmo dos mais simples. Os desenvolvimentos neste domínio deveram-se sobretudo à aplicação à astronomia das técnicas espectroscópicas no domínio das radiofrequências. Em 1951, Edward Purcell detectou o hidrogénio atómico (o elemento mais abundante no Universo) no meio interestelar através da sua transição a 1420 MHz (21,1 cm). Esta descoberta deu origem a várias tentativas para detectar outras espécies, tentativas estas que só foram coroadas de êxito bastante mais tarde com a detecção em 1962 do radical hidroxilo (OH) e em 1968 da amónia (NH₃) e da água (H₂O). Actualmente é já longa a lista das moléculas (muitas delas complexas) detectadas no espaço interestelar. A compreensão dos mecanismos de formação destas moléculas nas condições de pressão e temperatura reinantes no espaço é um dos

objectivos essenciais da astroquímica. Algumas espécies detectadas eram até então desconhecidas nos nossos laboratórios; foi o caso dos iões HCO⁺ e N₂H⁺ cujo espectro só foi obtido em laboratório após a sua detecção no meio interestelar.

O nascimento e desenvolvimento da astroquímica vem reforçar a ideia de uma evolução química como aspecto particular da evolução geral do Universo. Esta ideia remonta já a fins do século passado com Svante Arrhenius e a sua teoria da panspermia universal (ver p. ex. o texto de François Raulin no n.º 13/14 deste Boletim). Quando surgiu, a panspermia universal era mais uma proposta de natureza filosófica do que uma teoria científica, até porque o conhecimento do Universo era então muito embrionário e as informações sobre a origem da vida extremamente esparsas. Daí um certo declínio que as teorias panspermistas conheceram nos meios científicos com o advento da chamada química prebiótica resultante das experiências de Calvin, Urey e Miller realizadas no início dos anos 50. O desenvolvimento da astroquímica a partir de finais da década de 60 vem dar uma nova vitalidade à hipótese panspérmica: longe de ser um meio hostil aos processos de complexificação química, o espaço interestelar é um meio em que se desenvolve uma química particular que conduz à constituição de enormes reservatórios de matéria orgânica. Não quer isto dizer que os progressos da astroquímica permitam dar respostas convincentes ao problema da origem da vida. No entanto, e como sublinha James Lequeux no seu artigo que aqui se publica, o facto de se poderem sintetizar moléculas complexas em meios aparentemente muito pouco favoráveis constitui um encorajamento para os investigadores que se interessam pelo problema da origem da vida.

Os textos que aqui publicamos constituem uma introdução à astroquímica a nível elementar, muito actualizada do ponto de vista informativo. Aos autores, investigadores dos mais destacados neste domínio, agradecemos a possibilidade de apresentar aos químicos portugueses esta síntese.

Para concluir, apenas uma nota de actualidade. Muito recentemente (Janeiro de 1984) foi anunciada a detecção de mais uma molécula interestelar, o metilcianoacetileno (CH₃C₃N), na nuvem molecular Taurus-1 (TMC-1), por uma equipa de investigadores suecos, canadianos e americanos. Os resultados serão publicados no *Astrophysical Journal Letters*.

Fevereiro 1984

A QUÍMICA INTERESTELAR

James LEQUEUX (*)

Introdução

A descoberta nos anos 70 de uma grande quantidade de moléculas — algumas delas bastante complexas — no meio muito rarefeito que separa as estrelas foi uma descoberta profundamente surpreendente. Apesar de alguns espíritos audaciosos, como o americano C. Townes, terem há muito previsto que o meio interestelar poderia ser sede de reacções químicas que conduziriam à formação de alguns radicais livres diatómicos como o radical OH, ou até à formação de moléculas com 3 ou 4 átomos como H_2O ou NH_3 , estávamos longe de imaginar a presença de espécies como HC_{11}N , a molécula mais pesada até hoje observada. Não só o gás interestelar se revelou fértil em moléculas; o mesmo acontece com os envelopes de gás e poeira que rodeiam algumas estrelas frias.

Existem diferentes métodos para detectar moléculas em astronomia. Um deles consiste em observar as transições electrónicas moleculares em absorção no espectro das estrelas que se encontram por detrás dessas moléculas. Infelizmente são raras as transições desse tipo que caem no domínio do visível e por isso só algumas espécies como CH, CH^+ , CN e muito recentemente CS^+ foram descobertas por este método. O domínio do ultravioleta é mais favorável, mas desde a interrupção do funcionamento do satélite espectroscópico americano Copérnico deixaram de existir meios sensíveis de observação neste domínio do espectro. Esse satélite permitiu estudar em

milimétricas, que possibilitaram a maioria das descobertas: as moléculas são observadas neste domínio através das suas transições de rotação, e eventualmente de desdobramento $\Lambda(\text{OH}, \text{CH})$ ou de inversão (NH_3).

A tabela 1 apresenta a lista das moléculas interestelares ou circunstelares descobertas até hoje (um pequeno número de identificações não está ainda confirmado). Este quadro está certamente longe de estar completo. Faltam com efeito a maioria das moléculas simétricas como O_2 , N_2 , etc... que podem ser muito abundantes: dado que as suas transições de rotação e de vibração são interditas, elas só poderiam ser observadas através das suas transições electrónicas. Também são muito difíceis de detectar, mesmo admitindo que existem, moléculas complexas como os aminoácidos: o seu espectro é muito complexo e mal conhecido, e a energia que emitem no domínio rádio encontra-se diluída num grande número de riscas de forma que cada uma delas é muito fraca. As tentativas insistentes para detectar a glicina, o mais simples dos aminoácidos, não foram conclusivas. Pelo contrário, a ausência de moléculas cíclicas no meio interestelar é um facto notável e real. Para além disso, as moléculas lineares são claramente favorecidas relativamente às moléculas ramificadas.

Vamos agora ver as condições físicas em que estas moléculas se formam e, em seguida, indicar os princípios

TABELA 1
Lista das moléculas interestelares e circunstelares detectadas; as mais abundantes encontram-se sublinhadas

2 átomos	3 átomos	4 átomos	5 átomos	6 átomos	7 átomos	8 átomos	9 átomos	11 átomos	13 átomos
<u>H_2</u>	<u>H_2O</u>	<u>NH_3</u>	<u>H_2CNH</u>	<u>CH_3OH</u>	<u>CH_3NH_2</u>	<u>HCOOCH_3</u>	<u>CH_3OCH_3</u>	<u>HC_9N</u>	<u>HC_{11}N</u>
<u>CH</u>	<u>H_2S</u>	<u>H_2CO</u>	<u>CH_2CO</u>	<u>CH_3CN</u>	<u>$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$</u>	<u>$\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}$</u>	<u>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$</u>		
<u>CH^+</u>	<u>C_2H</u>	<u>H_2CS</u>	<u>H_2NCN</u>	<u>HCONH_2</u>	<u>CH_3CHO</u>		<u>$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$</u>		
<u>CN</u>	<u>HCN</u>	<u>HNCO</u>	<u>HCOOH</u>		<u>$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$</u>		<u>HC_7N</u>		
<u>CO</u>	<u>HNC</u>	<u>HCNO</u>	<u>C_4H</u>		<u>HC_5N</u>				
<u>CS</u>	<u>HCO</u>	<u>C_3N</u>	<u>HC_3N</u>						
<u>CS^+</u>	<u>HCO^+</u>	<u>$\text{C}_3\text{H}?$</u>							
<u>C_2</u>	<u>HN_2^+</u>	<u>$\text{HCO}_2^+?$</u>							
<u>OH</u>	<u>OCS</u>								
<u>SiO</u>	<u>SO_2</u>								
<u>SiS</u>									
<u>NS</u>									
<u>SO</u>									
<u>$\text{CO}^+?$</u>									

pormenor a molécula de H_2 , de longe a mais abundante pois constitui metade da massa do meio interestelar, assim como as de CO e OH. No infravermelho próximo detectou-se a espécie C_2 e no infravermelho longínquo observaram-se as riscas espectrais de vibração-rotação de várias moléculas entre as quais a de H_2 . Foi no entanto o domínio das ondas rádio e nomeadamente o das ondas

da química interestelar, primeiramente em fase gasosa, e depois à superfície dos grãos de poeira que se encontram misturados com o gás. Finalmente analisaremos as eventuais relações entre as moléculas interestelares e a aparição da vida: problema apaixonante que está na ordem do

* Observatoire de Marseille, 13248 Marseille Codex 4, France.

dia, mas em que tudo ainda faz parte do domínio da especulação.

O meio interestelar

As estrelas que formam a nossa Via Láctea não se encontram separadas por um vazio absoluto, mas estão na realidade mergulhadas num meio muito diluído formado de gás e de finas poeiras. Este meio interestelar é muito heterogéneo: por exemplo, o Sol situa-se numa região quase vazia de matéria. Podemos falar de nuvens interestelares: estas nuvens são entidades mal definidas, de grandes dimensões (da ordem do ano-luz ou maiores) e formas variadas. A sua densidade é em geral muito fraca, correspondendo a um vácuo que não conseguimos realizar no laboratório: foi este facto que desencorajou durante muito tempo a procura de moléculas dado que a sua formação se considerava difícil em tais condições. No entanto, o tempo joga a favor da formação das moléculas, as escalas de tempo sendo neste caso superiores ao milhão de anos em vez dos minutos ou das horas dos nossos laboratórios.

Sucintamente, a densidade do gás é da ordem de alguns átomos por cm^3 , a sua temperatura de algumas dezenas de Kelvin. O campo de radiação ultravioleta proveniente das estrelas quentes não é desprezável e desempenha um papel importante na química interestelar. As poeiras interestelares são grãos de silicato ou de grafite de tamanho reduzido — da ordem do décimo de μm — mas são abundantes e a sua massa atinge cerca de um por cento da massa do gás. A sua temperatura é da ordem de 10 a 20 K. As poeiras desempenham um duplo papel: por um lado são como veremos, locais possíveis para a formação de uma parte das moléculas; por outro lado absorvem e difundem a luz das estrelas de tal forma que as regiões centrais de um nuvem suficientemente densa podem encontrar-se quase completamente ao abrigo desta luz. Estamos neste caso em presença daquilo que se designa por nuvem sombria, ou nuvem molecular (porque nelas o gás se encontra essencialmente sob a forma molecular). Neste caso, um outro fenómeno, aliás secundário, pode desempenhar um papel capital na química: as partículas cósmicas, que penetram livremente no interior destas nuvens, produzem aí ionizações que são o ponto de partida para reacções químicas.

A composição do gás interestelar é relativamente bem conhecida. Nove átomos em dez são átomos de hidrogénio, um em dez é um átomo de hélio, e os elementos mais pesados, dos quais os mais abundantes são C, N, O, S, Si, Fe, apenas estão presentes em fraca quantidade: o oxigénio, que é o elemento mais abundante a seguir ao H e He, tem uma abundância de 8×10^{-4} (relativamente ao hidrogénio). É claro que isto vai influenciar directamente a química interestelar. De facto, as moléculas mais abundantes observadas, e nomeadamente as moléculas orgânicas, são precisamente aquelas que são formadas pelos elementos mais correntes: não há “milagre” na química interestelar, mas apenas algumas peças que ainda faltam para completar o **puzzle**.

É necessário dizer algumas palavras acerca da química nos envelopes das estrelas frias. Estes envelopes são formados de gás inicialmente quente e denso ejectado pelas estrelas (estas só são “frias” relativamente às outras estrelas dado que a sua temperatura é da ordem de 3000 K). Inicialmente produzem-se reacções em equilíbrio que dão origem a moléculas como CO, H₂O, C₂H₂, etc...;

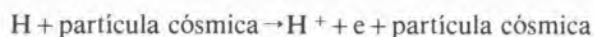
estas moléculas podem constituir materiais de base para reacções mais complexas que se realizarão posteriormente, nas regiões exteriores do envelope em que as condições físicas são bastante próximas das que reinam no meio interestelar. Uma diferença importante entre este e o meio circumstelar reside na composição química: em torno de algumas estrelas ditas estrelas carbonadas, o carbono é mais abundante que o oxigénio. Todo o oxigénio disponível está então “bloqueado” sob a forma de CO (e de H₂O ?) e a química é essencialmente uma química do carbono: é o caso da célebre estrela carbonada IRC + 10216 (célebre pelo menos entre os astrónomos!) em torno da qual foi descoberta uma série de moléculas de longa cadeia carbonada, até a HC₁₁N. Os envelopes de estrelas frias são também os locais em que se condensam as poeiras que posteriormente se encontrarão no meio interestelar: silicatos nas atmosferas ricas em oxigénio, grafite naquelas em que o carbono domina.

A química em fase gasosa

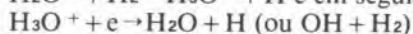
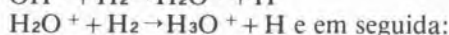
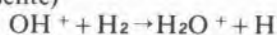
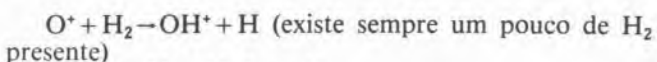
É certo que uma grande parte das moléculas interestelares se formam em fase gasosa. É seguramente este o caso de iões moleculares como HCO⁺ ou N₂H⁺, cuja formação é dificilmente imaginável sobre os grãos de poeira.

A muito baixa temperatura do gás implica que as únicas reacções susceptíveis de se realizarem são as reacções exotérmicas, ou muito fracamente endotérmicas. É para além disso necessário que estas reacções não tenham barreiras de activação insuperáveis a essas baixas temperaturas. Só as reacções com iões, atómicos ou moleculares, são geralmente desprovidas de barreira de activação: as reacções espécie neutra-espécie neutra têm geralmente barreiras elevadas e são por isso quase sempre impossíveis.

Contrariamente à química dos nossos laboratórios, a química interestelar em fase gasosa é pois essencialmente uma química iónica. A base desta química é a transferência de ionização das espécies abundantes (H⁺, He⁺) para as espécies menos abundantes (C, N, O); é pois necessário dispôr à partida de iões H⁺ (e He⁺). Os fotões ultravioletas estelares são incapazes de produzir estes iões nas núvens que nos interessam; os fotões susceptíveis de ionizar o hidrogénio ($h\nu > 13,6 \text{ eV}$) são absorvidos pelo hidrogénio presente na vizinhança da estrela que os emite, e não podem ir muito longe. A ionização é devida aos raios cósmicos:



H⁺ é capaz de ionizar o átomo de oxigénio através da reacção de transferência de carga quase-ressonante $\text{H}^+ + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}^+$ e o ião O⁺ assim formado é o ponto de partida de reacções que conduzem às moléculas abundantes e inequivocamente observadas OH e H₂O:

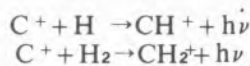


Nas nuvens interestelares não muito densas, em que está presente radiação ultravioleta susceptível de ionizar

o carbono, existem íões C^+ . Uma importante reacção de transferência produz então CO:



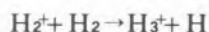
Poder-se-ia pensar que as reacções de associação radiativa conduziram à formação de moléculas carbonadas como CH^+ , CH_2^+ , etc...



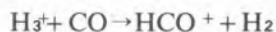
No entanto, a abundância bem determinada de CH^+ é demasiado grande para poder ser explicada pela primeira destas duas reacções, que é uma reacção lenta, tanto mais que a reacção de destruição $CH^+ + e \rightarrow C + H$ é muito rápida. Somos pois levados a pensar que CH^+ é formado através de outras reacções, provavelmente nas ondas de choque; se bem que não haja lugar no contexto deste artigo para aprofundarmos a química nas ondas de choque, convém sublinhar que ela pode desempenhar um papel importante. A sua característica principal é que a temperatura do gás é elevada e, nestas condições, tornam-se possíveis algumas reacções endotérmicas e as barreiras de activação que impedem a maioria das reacções espécie neutra-espécie neutra a baixas temperaturas podem ser superadas.

A radiação ultravioleta que provoca a ionização de carbono nas núvens pouco densas provoca também a fotodissociação das moléculas formadas. Mesmo a água é fotodissociada em $OH + H$. Por isso não é de prever que existam moléculas complexas nestas condições: com efeito, o formaldeído H_2CO é a molécula mais complexa detectada no contexto referido.

A situação é totalmente diferente nas nuvens moleculares, mais densas, em que a radiação ultravioleta não consegue penetrar. A química iónica é neste caso muito diferente da que descrevemos precedentemente. Em primeiro lugar o material de base é o H_2 em vez do H . A sua ionização pelas partículas cósmicas produz H_2^+ que reage rapidamente para dar origem a H_3^+ , mais estável:

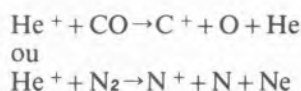


Em seguida o íão H_3^+ vai ser o ponto de partida para uma vasta série de reacções, por exemplo:



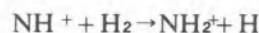
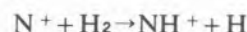
A detecção de HCO^+ e de N_2H^+ constitui um dos grandes sucessos da química interestelar; infelizmente a detecção de H_3^+ não foi ainda possível, sendo aliás esta detecção muito difícil *a priori*.

O hélio também é ionizado pelas partículas cósmicas. Dado que o He não pode formar moléculas, He^+ é sobretudo um agente destruidor. Temos por exemplo:

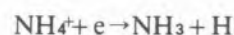


Mas estes processos permitem fabricar íões que podem iniciar novas séries de reacções: o íão C^+ pode for-

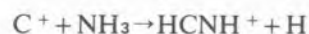
mar novamente CO reagindo sobre OH; N^+ é o ponto de partida de toda a química do azoto:



e assim por diante para formar NH_3^+ e NH_4^+ , o qual dá amónia por recombinação dissociativa:



Quanto ao íão C^+ , ele pode reagir com NH_3 conduzindo a reacções interessantes:

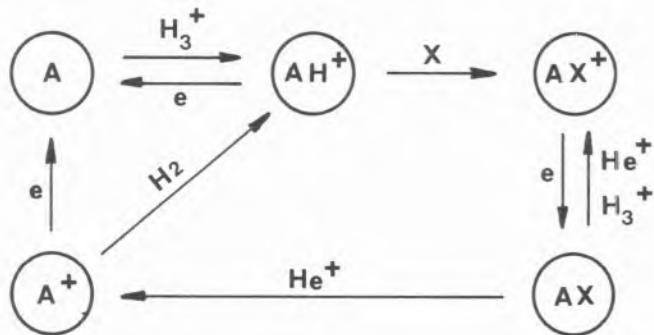


e em seguida $HCNH^+ + e \rightarrow HCN + H$

ou $HNC + H$

sendo as duas últimas moléculas observadas com abundância.

Não é possível aprofundar mais as coisas no contexto deste artigo. Podemos reter que as reacções espécie neutra-espécie neutra possíveis são raras, excepto nas ondas de choque. A única destas reacções que parece ter importância fora das ondas de choque é: $CH_3 + O \rightarrow H_2CO + H$, que está na origem do formaldeído. Quanto às reacções iónicas, elas correspondem basicamente ao esquema geral seguinte (em que A é um átomo ou eventualmente uma molécula):



A partir destes princípios, e conhecendo aproximadamente as velocidades de reacção (muitas não estão experimentalmente determinadas e são raras as que estão estudadas às baixas temperaturas que nos interessam), foi possível construir modelos numéricos para prever as abundâncias das moléculas interestelares quer em equilíbrio, quer em função do tempo; estes modelos conduzem a previsões em acordo razoável com as observações. No entanto ainda não estão suficientemente elaborados para poderem analisar as moléculas mais complexas como as longas cadeias carbonadas de C_4H ou dos cianopoli-íons $HC_{2n+1}N$, cujos mecanismos de formação ainda não estão perfeitamente esclarecidos. Para explicar a formação dos cianopoli-íons é talvez necessário recorrer às reacções de associação radiativa directa. Uma tal reacção ($AB^+ + CD \rightarrow ABCD^+ + h\nu$) só pode desempenhar um papel efectivo se a reacção $AB^+ + H_2 \rightarrow ABH^+ + H$, necessariamente mais rápida, for endotérmica. Para além disso é necessário que ela própria seja suficientemente rápida, isto é que o complexo excitado intermediário se de-
sexcite radiativamente suficientemente depressa. A medi-

da experimental das velocidades destas reacções é muito difícil: a única até agora estudada é a reacção $\text{CH}_3^+ + \text{HCN}$, que se verifica ser muito rápida. Será este dado generalizável? A questão é polémica.

A química à superfície dos grãos

Os sucessos da química interestelar em fase gasosa, assim como as incertezas acerca da natureza, forma e dimensões dos grãos interestelares, conduziram a um certo menosprezo das possibilidades de formação de moléculas à superfície dos grãos. Esta atitude não é justificável e é provável que os grãos desempenhem um papel importante na química interestelar. Este papel importante é uma certeza no que diz respeito à formação do hidrogénio molecular, dado que a reacção $\text{H} + \text{H}$ é impossível na ausência de um terceiro corpo que forneça a energia necessária, não se produzindo pois em fase gasosa às baixas densidades do meio interestelar. O hidrogénio molecular forma-se pois à superfície dos grãos. Os átomos de hidrogénio que colidem com os grãos colam-se a eles com uma probabilidade praticamente unitária, deslocam-se à sua superfície e aí formam moléculas de H_2 que se evaporam posteriormente: as previsões quantitativas deste mecanismo estão em acordo satisfatório com a observação. É importante notar que não se trata de catálise: a quimisorção não é necessária, bastando para o efeito a adsorção física; a natureza e a forma dos grãos não desempenham um papel tão importante como se poderia pensar. Pelo contrário a carga eléctrica dos grãos é importante.

Os estudos sobre a química interestelar nos grãos sofreram recentemente um novo impulso, mas não se encontram ainda muito avançados. Um facto encorajante é que a espectroscopia no infravermelho das nuvens interestelares densas mostre que os grãos que elas contêm devem estar cobertos por uma carapaça de moléculas (formadas *in loco* ou capturadas?) que dão origem a bandas de absorção características, se bem que nem sempre atribuíveis a uma dada molécula. Isto mostra em todo o caso que átomos que não de hidrogénio, e também moléculas, se podem colar sobre os grãos.

Ainda não é fácil fazer previsões quantitativas. O que é certo é que o átomo de hidrogénio se desloca mais facilmente à superfície dos grãos do que os outros átomos ou as moléculas, e participará por isso mais facilmente em reacções químicas: prevê-se ainda que as moléculas hidrogenadas se formarão mais facilmente que as outras. O dará H_2O , C dará CH_4 e N dará NH_3 , ao passo que CO (a molécula mais abundante depois de H_2), dará HCO depois de se ter fixado sobre um grão (mas não dará H_2CO devido a uma energia de activação elevada): tudo isto foi verificado em laboratório, por exemplo através de experiências em matriz de argon sólido. Reacções como $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$, $\text{O} + \text{N} \rightarrow \text{NO}$, etc... são também possíveis mas necessariamente mais lentas.

O problema maior é o da ejeção das moléculas dos grãos onde se formaram e onde permanecem fisicamente adsorvidas. Este problema está ainda mal elucidado, mas experiências recentes mostram que se se submeterem os grãos a uma radiação ultravioleta e aquecerem simultaneamente a cerca de 27 K — condições que podem perfeitamente produzir-se não muito longe das estrelas quentes — se produz uma ejeção quase explosiva do seu manto molecular. Parece assim possível fabricar sobre os grãos uma parte importante e talvez maioritária do CH_2 ,

H_2O e NH_3 interestelares e dos seus subprodutos (nomeadamente OH que provém da fotodissociação de H_2O). Estas moléculas teriam sido sobretudo sintetizadas nas nuvens densas e teriam sido dispersas depois da dissipação destas, por exemplo depois da formação no seu seio de novas estrelas.

Nada se sabe sobre a possibilidade de formar moléculas mais complicadas sobre os grãos: é certo que foi possível produzir em laboratório moléculas orgânicas bastante pesadas por fotólise UV de depósitos de moléculas simples em superfícies frias, mas estas experiências requerem condições bastante complexas e bem definidas que não temos a certeza de se poderem produzir na natureza.

Uma última possibilidade para fabricar moléculas nos grãos (e não neste caso sobre os grãos) é submetê-los a um bombardeamento iónico. Foi assim que foi possível fabricar CO e CO_2 por implantação de iões C^+ na sílica ou em silicatos. As moléculas CO e CO_2 foram efectivamente observadas nos grãos lunares, que estão submetidos ao bombardeamento pelo vento solar, e um fenómeno semelhante poderia perfeitamente produzir-se nos envelopes circunstelares ou imediatamente após a formação das estrelas, período em que elas emitem um vento intenso. É no entanto demasiado cedo para tirarmos conclusões quantitativas e o problema da ejeção das moléculas assim formadas no gás interestelar fica assim formulado.

Química interestelar e química prebiótica

Muito se disse neste domínio, mas tudo ou quase tudo releva da especulação, e a maior parte é sem fundamento. Três questões (pelo menos) podem ser formuladas a este respeito: 1) poderão as moléculas prebióticas existir no meio interestelar? 2) poderão as moléculas interestelares ter sido trazidas para a Terra primitiva e terem aí servido eventualmente de elementos para a construção das primeiras moléculas vivas? 3) qual pode ser a contribuição da química interestelar para a compreensão da química prebiótica?. Eis alguns elementos da resposta a estas questões:

1) É certo que no meio interestelar se podem formar moléculas bastante complexas. Mas será que daquelas já observadas haverá algumas que poderemos realmente qualificar de prebióticas? Provavelmente que não. A detecção de um aminoácido constituiria uma resposta positiva, mas já vimos que esta detecção é uma operação extremamente difícil que ainda não foi conseguida.

2) Não é fácil imaginar como é que as moléculas interestelares terão podido sobreviver às condições tão extremas que devem ter acompanhado a formação do sistema solar, e nomeadamente ao vento violento que deve ter sido emitido pelo protosol. É no entanto possível que tenha havido moléculas que foram capturadas e preservadas nos cometas que residem ordinariamente nos confins do sistema solar. Resta então saber como é que a matéria cometária poderá ter caído na Terra sem que que as moléculas nela contida tenham sido destruídas...

3) As relações entre a química interestelar e a química prebiótica são longe de ser evidentes. As condições fi-

sicas que reinam no meio interestelar e nos envelopes circunstelares e na atmosfera primitiva da Terra são extremamente diferentes. Experiências como as de Urey e de Miller, em que se produzem moléculas orgânicas complexas pela acção de descargas eléctricas ou de radiação ultravioleta sobre determinadas misturas gasosas, têm pou-

co a ver com o que se pode passar no meio interestelar. No entanto, o estudo das moléculas interestelares mostra que se podem sintetizar moléculas complexas em meios aparentemente muito pouco favoráveis, e isto constitui um encorajamento para os investigadores que se interessam pelo problema da origem da vida.

QUÍMICA ORGÂNICA INTERESTELAR

Eric Herbst (*)

I — O MEIO INTERESTELAR

Existe no plano da nossa galáxia, e no de outras idênticas à nossa, uma quantidade importante de matéria sob a forma de gás e de poeira. Esta matéria interestelar não é homogênea encontrando-se concentrada em regiões a que os astrónomos chamam «nuvens interestelares». Estas nuvens têm uma extensão de alguns anos-luz e são bastante frias; as estimativas da temperatura variam entre 10 e 50 K. A matéria é predominantemente gasosa, sendo cerca de 1% constituída por partículas de 0,1 micrómetro designadas por «poeira» ou «grãos». As densidades do gás variam de valores baixos da ordem de 100 cm^{-3} nas nuvens ditas «difusas» até valores elevados de talvez 10^6 cm^{-3} nas nuvens ditas «densas». Tal como a maioria do Universo, o gás das nuvens interestelares é constituído essencialmente por hidrogénio em qualquer das suas formas. Nas nuvens difusas o hidrogénio encontra-se essencialmente na forma atómica enquanto nas nuvens densas ele se encontra predominantemente na forma molecular. As abundâncias dos outros elementos na fase gasosa são inferiores às abundâncias cósmicas («depleted cosmic abundance ratios»), e são apresentadas na Tabela 1. As nuvens densas interestelares podem ser subdivididas em dois tipos: as nuvens negras, que são normalmente frias (10 K), e as nuvens moleculares gigantes que são locais de formação activa de estrelas, em que se observam estrelas recentemente formadas, e são um pouco mais quentes (50 K).

As moléculas interestelares são observadas tanto nas nuvens difusas como nas densas, se bem que as moléculas mais complexas se observam apenas nas regiões mais densas. Nas nuvens mais difusas a radiação das estrelas exteriores penetra facilmente nas nuvens e fotodissocia as espécies moleculares tornando impossível a complexificação molecular. Nas nuvens mais densas existe poeira suficiente para isolar as regiões interiores da nuvem da radiação estelar letal. A grande quantidade de poeira impede as observações na região visível do espectro mas não nas regiões rádio e das micro-ondas em que os comprimentos de onda são muito superiores ao tamanho das partículas de poeira não sendo essas radiações atenuadas por estas partículas.

Mais de cinquenta moléculas interestelares no estado gasoso foram até hoje descobertas no espaço

TABELA 1
Abundâncias dos elementos (a)

Elemento	Abundância
H	1.00
He	1.40×10^{-1}
O	1.76×10^{-4}
C	7.30×10^{-5}
N	2.14×10^{-5}
S	8.00×10^{-6}
Si	8.00×10^{-7}
Fe	3.00×10^{-7}
Na	2.00×10^{-7}
Mg	7.00×10^{-7}

(a) Os elementos mais pesados que o hélio apresentam abundâncias inferiores às abundâncias estelares normais. As abundâncias aqui apresentadas resultam do estudo da fase gasosa das nuvens difusas e a diminuição das abundâncias pensa-se ser devida à presença de poeira.

interestelar a partir sobretudo da radioastronomia. Estas moléculas estão inventariadas na Tabela 2, e a sua complexidade varia desde as moléculas diatómicas como H_2 e CO até ao nitrilo de onze átomos HC_9N , incluindo um vasta série de espécies orgânicas de complexidade intermédia. A observação destas moléculas faz-se normalmente através das suas riscas espectrais de emissão na região das radiofrequências e das micro-ondas. O espectro nestes domínios de frequência resulta das transições entre níveis quânticos rotacionais das moléculas em fase gasosa. Os espectroscopistas de micro-ondas estudaram no laboratório o espectro rotacional de um grande número de espécies estáveis em fase gasosa, o que permite aos radioastrónomos a identificação rápida de muitas das riscas de emissão observadas. Foram no entanto observadas no espectro interestelar algumas riscas não identificadas, designadas por riscas «U» (*). Estas são devidas a espécies instáveis — iões ou radicais moleculares — ou a espécies estáveis

(*) Department of Physics, Duke University, Durham, NC 27706, U.S.A.

(*) «U» de unidentified (Nota do tradutor).

TABELA 2
Moléculas interestelares observadas (a)

N.º de Átomos	Espécies
2	H ₂ , CH, CH ⁺ , CN, CO, CS, C ₂ , OH, SiO, NS, SO, SiS, NO, CO ⁺ , CS ⁺
3	H ₂ O, H ₂ S, HCN, HCO ⁺ , HOC ⁺ , HNC, HN ₂ ⁺ , CCH, OCS, SO ₂ , HNO, HCS ⁺ , NaOH(?)
4	NH ₃ , H ₂ CO, H ₂ CS, HNCO, CCCN, HCNS, C ₃ H(?)
5	CH ₂ CO, CCCCH, H ₂ CNH, H ₂ NCN, HCOOH, HCCCN
6	CH ₃ OH, CH ₃ CN, HCONH ₂ , CH ₃ SH
7	CH ₃ NH ₂ , CH ₃ CCH, CH ₃ CHO, C ₂ H ₃ CN, HC ₅ N
8	HCOOCH ₃ , CH ₃ CCCN
9	CH ₃ OCH ₃ , C ₂ H ₅ OH, HC ₇ N, C ₂ H ₅ CN
11	HC ₉ N

(a) Todas as variantes isotópicas se encontram excluídas da lista.

cujo espectro ainda não foi obtido em laboratório. Algumas moléculas já foram identificadas a partir do espectro interestelar apesar da ausência de estudos laboratoriais. Estas espécies, entre as quais se incluem HCO⁺, HN₂⁺, HNC e CCH, foram identificadas através da conjugação de cálculos de frequências a partir da química quântica, da previsão das características espectrais e do conhecimento experimental de espécies quimicamente semelhantes. A identificação interestelar foi confirmada, para todas estas espécies por experiências laboratoriais ulteriores. Mesmo no caso de espécies estáveis nas condições laboratoriais acontece frequentemente que o espectro rotacional não é conhecido para frequências de micro-ondas superiores a 100 GHz(*). As medidas, que recentemente realizámos na Universidade de Duke, do espectro de formato de metilo a altas frequências permitiu a atribuição de quase 100 riscas interestelares até então não identificadas.

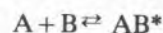
O estudo do espectro molecular nas nuvens densas interestelares permite aos astrónomos obter informações não só sobre as concentrações das diferentes moléculas como também sobre as condições físicas reinantes nas nuvens (temperatura, densidade do gás, grau de homogeneidade). Para além do hidrogénio molecular, todas as espécies moleculares são constituintes minoritários das nuvens. Por exemplo, na conhecida nuvem molecular Orion observam-se as seguintes concentrações (relativas ao H₂): CO/H₂ ≈ 4,3 × 10⁻⁵, H₂O/H₂ ≈ 4,3 × 10⁻⁶, HCO⁺/H₂ ≈ 4,3 × 10⁻⁹, CH₃OCH₃/H₂ ≈ 8,3 × 10⁻⁹. Apesar das fracas «abundâncias» relativas, é grande a quantidade de matéria contida nas moléculas orgânicas interestelares. Para

uma nuvem de massa igual a 10³ vezes a massa do Sol, a quantidade de éter dimetilico (CH₃OCH₃) presente é maior que a massa do nosso planeta! Encarado deste ponto de vista, a química interestelar é de facto um tema importante.

II — A QUÍMICA NAS NUVENS INTERESTELARES

A observação de uma grande variedade de espécies moleculares nas nuvens densas interestelares levanta o problema de saber como e onde essas espécies foram sintetizadas. A maioria dos «astroquímicos» acha que as moléculas são produzidas localmente («in situ»), nas nuvens em que são observadas. Dado que as densidades e temperaturas das nuvens interestelares são muito baixas quando comparadas com as condições terrestres, as escalas de tempo dos processos químicos são aí muito mais dilatadas. Alguns astrónomos acham no entanto que as moléculas são produzidas em regiões de maior densidade gasosa, com grande quantidade de poeira, e temperaturas mais moderadas como acontece em algumas atmosferas estelares; as moléculas seriam aí produzidas e depois transportadas para as nuvens. Existem vários argumentos contra esta possibilidade. Em primeiro lugar as moléculas seriam provavelmente fotodissociadas pela radiação estelar antes de terem podido atingir uma nuvem densa. Em segundo lugar, as moléculas interestelares observadas apresentam importantes anomalias no fraccionamento isotópico, anomalias essas que são características dos processos químicos a baixas temperaturas. Em terceiro lugar, como tentaremos mostrar em seguida, as moléculas nas nuvens são continuamente destruídas por processos químicos pelo que terão que existir processos de formação contínua. Finalmente, apesar de algumas moléculas complexas terem sido observadas numa atmosfera estelar (IRC + 130216), elas não são observadas em grande número de outras situações do mesmo tipo ao passo que são detectadas em muitas nuvens interestelares através de regiões muito extensas, da ordem dos 100 anos luz. Parece pois razoável sugerir que as moléculas se formam nas nuvens em que são observadas, mesmo sendo enormes as escalas de tempo dos respectivos processos de formação. Essas moléculas formam-se a partir de material atómico originalmente ejectado de determinadas fontes como atmosferas estelares, nébulas planetárias e supernovae, que são simultaneamente reconhecidas como fontes de poeira interestelar. Os átomos e partículas de poeira ejectados podem, em determinadas condições, tornar-se gravitacionalmente ligados e formar uma nuvem interestelar.

Que tipo de química poderá ocorrer nas condições físicas das nuvens densas interestelares? Consideremos em primeiro lugar as reacções em fase gasosa. A baixa densidade do gás limita as reacções possíveis àquelas que envolvem colisões binárias. Concretamente estão excluídas as colisões «a três corpos» em que duas espécies A e B entram em contacto e formam um complexo de colisão AB* de curto tempo de vida que é estabilizado por colisão com um terceiro corpo C:



O processo (1) é impossível nas nuvens interestelares dado que o complexo de colisão AB* se dissocia em A e B muito antes que ocorra uma colisão com C. Este

(*) 1 GHz = 10⁹ Hz.

processo designado por «associação a três corpos» é frequentemente observado em laboratório e constitui um mecanismo de síntese de moléculas complexas a partir de moléculas mais simples.

As baixas temperaturas das nuvens interestelares impedem a ocorrência de qualquer reacção endotérmica ou de qualquer reacção exotérmica com energia de activação significativa. Isto pode compreender-se analisando a conhecida equação de Arrhenius para a constante de velocidade k de uma reacção à temperatura T :

$$k(T) = A(T) \exp(-E_a/k_B T) \quad (2)$$

em que $A(T)$ é o factor pré-exponencial pouco dependente da temperatura, E_a é a energia de activação e k_B a constante de Boltzmann. Para a maioria das reacções exotérmicas entre moléculas neutras, $E_a \sim 1$ eV. Se substituirmos $E_a \sim 1$ eV e $T = 10$ -50 K na relação (2), verificamos imediatamente que as reacções com energias de activação desta ordem são extremamente lentas às temperaturas das nuvens interestelares. Existem algumas reacções entre espécies neutras que não possuem energia de activação: são reacções que envolvem quer átomos, quer radicais. Este tipo de reacção pode ocorrer «rapidamente» nas nuvens interestelares.

Muito mais importantes do que estas reacções são no entanto as reacções exotérmicas ião-molécula nas quais um ião atómico ou molecular A^+ reage com uma espécie neutra B para formar produtos:



As reacções exotérmicas ião-molécula *raramente* possuem energia de activação e são conhecidas por terem factores pré-exponenciais elevados e independentes da temperatura ($A \approx 10^{-9}$ cm³ s⁻¹). Como se verificou em laboratório, são reacções bastante rápidas mesmo a temperaturas próximas de 10 K. Os iões positivos formam-se nas nuvens densas quando os raios cósmicos (que são núcleos de alta energia que viajam através do espaço) penetram no interior da nuvem e arrancam electrões às espécies atómicas e moleculares.

Como é que as reacções ião-molécula podem produzir moléculas complexas a partir de moléculas mais simples? Consideremos a reacção entre o ião diatómico AB^+ e a espécie neutra CD (as letras A , B , C e D representam átomos):



Nesta reacção duas espécies diatómicas reagem entre si para formar uma espécie triatómica e um átomo. A espécie triatómica pode então reagir para formar espécies ainda mais complexas. Portanto, desde que existam moléculas diatómicas, as reacções ião-molécula podem sintetizar moléculas maiores. Então, como se podem formar as moléculas diatómicas? O único processo em fase gasosa capaz de o fazer é um processo binário no qual dois átomos se aproximam e «colam». Este processo é chamado associação radiativa e envolve a estabilização de um complexo reaccional instável por emissão de um fóton:



Trata-se de um processo pouco eficaz nas condições normais e que é difícil de observar no laboratório dado que a associação a três corpos (processo (1)) é de longe

mais rápido nas condições laboratoriais. No entanto, a densidades da ordem de 10^{11} cm⁻³ prevê-se que a associação radiativa seja dominante. As constantes de velocidade das reacções de associação radiativa podem ser calculadas para diferentes sistemas átomo-átomo através dos métodos da mecânica quântica, e esses cálculos conduzem a uma vasta gama de valores. Do ponto de vista da astronomia o processo mais importante é aquele em que se forma H_2 a partir de dois átomos de hidrogénio, e isso porque H_2 é a molécula predominante nas nuvens densas interestelares. Infelizmente a constante de velocidade desta reacção é demasiado pequena para explicar a concentração observada ou «abundância» de H_2 . Este facto levou os astrónomos a considerar outros processos para a síntese de H_2 e de outras moléculas, nomeadamente processos realizados à superfície dos grãos.

Os processos químicos realizados à superfície dos grãos podem ser visualizados como reacções de associação a três corpos em que os grãos desempenham o papel de terceiro corpo. Consideremos dois átomos de hidrogénio que colidem com um grão interestelar. Pouco se sabe acerca da composição dos grãos mas faz parte do consenso considerar que eles são constituídos por um núcleo de substâncias refractárias envolvido por uma crosta formada por espécies adsorvidas ao gás interestelar. Um grão sólido heterogéneo desta natureza não deve actuar como catalizador mas antes como superfície sobre a qual podem ser adsorvidas diferentes espécies. Pensa-se que os átomos de hidrogénio se colam a estes grãos frios numa elevada percentagem de colisões e que podem migrar livremente na sua superfície. Ao colidirem mutuamente à superfície, os átomos de hidrogénio formam um complexo de colisão H_2^* que se estabiliza cedendo o seu excesso de energia ao grão. A molécula de H_2 recentemente formada está fracamente ligada ao grão e evapora-se da sua superfície, mesmo às baixas temperaturas interestelares. Cálculos pormenorizados mostram que este cenário explica de facto a abundância observada para H_2 nas nuvens densas.

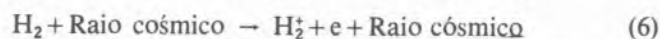
Foram realizados diversos esforços no sentido de utilizar o cenário atrás descrito para explicar a formação de moléculas diferentes de H_2 . No entanto esses esforços não foram coroados de grandes êxitos. O problema essencial que se coloca neste contexto é que, com excepção do H_2 , as outras moléculas não têm tendência a ser ejectadas para a fase gasosa mas permanecem adsorvidas na crosta dos grãos. Isto porque a energia de adsorção das moléculas diferentes de H_2 é suficientemente elevada para que às baixas temperaturas interestelares, a probabilidade de evaporação seja nula mesmo num período de tempo relativamente longo. Existem ainda outros problemas mas que são menos importantes do que o da evaporação atrás referido. Muitos astrónomos consideram pois que todas as moléculas gasosas, excepto H_2 , são provavelmente formadas através de sínteses em fase gasosa.

Existe uma forte evidência para esta hipótese de uma química interestelar em fase gasosa — a química interestelar parece ser bastante específica. Há moléculas que são abundantes ao passo que outras espécies similares não são sequer detectadas. Esta característica é evidente nas nuvens difusas nas quais se observam espécies diatómicas como CH^+ , CH e OH , mas em que a espécie NH não é detectada. Um análise mais profunda das nuvens difusas mostra que a ausência de espécies

como NH é quantitativamente explicada por uma química em fase gasosa: muito simplesmente não existe um mecanismo exotérmico rápido para a formação de NH. Para além disso, os modelos baseados numa química em fase gasosa reproduzem satisfatoriamente as abundâncias observadas para as diferentes espécies.

III — MODELOS PORMENORIZADOS PARA A QUÍMICA EM FASE GASOSA

Como se poderão sintetisar moléculas interestelares (para além de H₂ produzida na superfície dos grãos) através de reacções ião-molécula e partindo de um gás atómico? Em vez de escrevermos sequências de reacções químicas para uma grande variedade de espécies, consideremos antes um caso específico, o de H₂O, uma molécula abundante nas nuvens densas. Ao colidir com H₂, os raios cósmicos produzem iões H⁺ e H₃⁺:



A reacção (8) e muitas das que discutiremos em seguida foram estudadas em laboratório (estas reacções serão identificadas com um asterisco). O ião H₃⁺ reage com o oxigénio atómico para iniciar uma sequência que conduz à formação do ião H₃O⁺:



O ião H₃O⁺ não reage com H₂ mas pode eventualmente recombinar-se com electrões. É um facto conhecido que as reacções de recombinação ião-electrão são tanto mais rápidas quanto menor a temperatura. Estas reacções são *dissociativas* isto é dão origem a produtos neutros constituídos por menos átomos do que o ião reagente. No caso do H₃O⁺ temos:



formando-se pois tanto água como o radical hidroxilo (OH). A razão entre as quantidades dos produtos neutros formados nesta reacção (e em muitas outras do mesmo tipo) não foram infelizmente ainda determinadas experimentalmente pelo que têm que ser calculados aproximadamente. As espécies H₂O e OH são em seguida consumidas por reacções em fase gasosa. A espécie estável H₂O reage apenas com iões enquanto que o radical OH reage também com espécies neutras como o oxigénio atómico:



produzindo assim oxigénio molecular.

Muitas outras moléculas podem ser formadas e destruídas por outros tipos de reacções. Estas reacções podem ser introduzidas em modelos para calcular as abundâncias moleculares através da solução de sistemas de equações cinéticas. Consideremos o caso de OH. Se esta espécie é produzida através da reacção

(13) e consumida pela reacção (14), a sua abundância em função do tempo é dada pela equação cinética

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{13} [\text{H}_3\text{O}^+] [e] - k_{14} [\text{OH}] [\text{O}] \quad (15)$$

em que os «*k*» são constantes cinéticas e os símbolos «*[]*» designam concentrações. Equações do mesmo tipo podem escrever-se para todas as espécies incluídas no modelo. O sistema de equações diferenciais pode então ser resolvido tendo em conta a densidade total do gás e introduzindo a hipótese adicional de que as abundâncias relativas dos elementos são as apresentadas na Tabela 1.

O método mais simples para resolver o sistema de equações é postular a aproximação do «estado estacionário». Nesta aproximação todas as derivadas são consideradas nulas. Este método foi utilizado por W. Klemperer e eu próprio na nossa anterior modelização das nuvens densas interestelares. O modelo, que consistia em 100 reacções envolvendo 35 espécies cujo tamanho ia até quatro átomos, reproduz satisfatoriamente muitas das abundâncias moleculares observadas. A partir de então foram elaborados modelos de estado estacionário mais complexos. No entanto ainda não estamos certos de a condição de «estado estacionário» poder ser alguma vez realizada. Pode fazer-se uma estimativa segundo a qual os processos químicos demoram ≈ 10⁷ anos a atingir o estado estacionário. Por outro lado, o tempo de vida das nuvens interestelares, antes do seu colapso para formar novas estrelas, varia de 10⁶ a 10⁸ anos. Finalmente, pensa-se que basta um período de tempo inferior a 10⁶ anos para que todas as espécies da fase gasosa sejam adsorvidas à superfície dos grãos. Os modelos mais recentes das nuvens densas são modelos dependentes do tempo; quer dizer, as equações cinéticas foram resolvidas numericamente em função do tempo. Os resultados indicam que ao fim de um período de tempo de apenas ~10⁵ ou 10⁶ anos as abundâncias das espécies poliatómicas mais pequenas são aproximadamente iguais ou mesmo superiores aos valores correspondentes ao estado estacionário. A situação actual dos modelos da química em fase gasosa pode ser descrita da seguinte maneira: estes modelos reproduzem muitas abundâncias observadas para as moléculas poliatómicas mais pequenas (até 4 ou 5 átomos) e não requerem uma escala de tempo demasiado longa. *No entanto, estes modelos não comtêm nenhuma das espécies moleculares mais complexas hoje observadas nas nuvens densas!*

IV — AS MOLÉCULAS COMPLEXAS

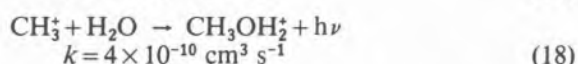
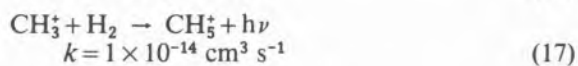
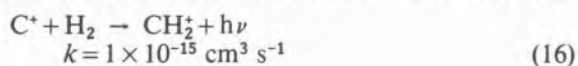
Porque é que as espécies complexas não foram incluídas nos modelos detalhados das nuvens densas? Simplesmente porque para produzir as espécies moleculares mais complexas através de sequências de reacções ião-molécula e ião-electrão, é necessário recorrer a um conjunto muito mais vasto de reacções. Mais vasto o conjunto de reacções necessárias, maior a probabilidade de que uma reacção endotérmica seja necessária. Verificou-se que era impossível construir sequências de reacções constituídas apenas por reacções *exotérmicas* do tipo ião-molécula e ião-electrão, que conduzissem à produção de moléculas complexas.

Para ultrapassar esta dificuldade, eu e outros defendemos a possibilidade de as reacções de asso-

ciação radiativa ião-molécula poderem servir de base para a síntese de iões moleculares complexos. Neste processo, um ião molecular A^+ e uma espécie neutra B unem-se através da emissão de um fóton, como já discutimos precedentemente para o caso da associação radiativa entre espécies monoatómicas. Os estudos teóricos aprofundados realizados por mim, por David Bates, Michael Bowers e outros, mostram que as constantes de velocidade das reacções de associação radiativa ião-molécula,

- (i) são fortemente, e inversamente, dependentes da temperatura,
- (ii) aumentam dramaticamente com o aumento do número de átomos das espécies reagentes,
- (iii) aumentam dramaticamente com o aumento da energia de ligação nos produtos.

Prevêm-se pois velocidades de reacção favoráveis para sistemas de iões moleculares complexos e espécies neutras, colidindo a baixa temperatura, para formar iões fortemente ligados. Consideremos as seguintes constantes de velocidade calculadas a 10 K (notar que a constante de velocidade colisional é $\approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$):



Como podemos ver pelos exemplos anteriores, o ião CH_2^+ produz-se numa entre 10^6 colisões, ao passo que o ião mais complexo $CH_3OH_2^+$ se produz praticamente em todas as colisões. A verificação experimental destes e de outros cálculos relativos a reacções de associação radiativa é dificultada pela presença de associações a três corpos nas condições de pressão típicas obtidas no laboratório. Foi no entanto possível realizar algumas medidas de velocidade de associações radiativas e os resultados obtidos estão em acordo razoável com a teoria. A procura de um mecanismo que explicasse a síntese de moléculas complexas no espaço conduziu assim a um novo tipo de processo reaccional susceptível de ser observado em laboratório.

Como é que as reacções de associação radiativa se inserem no conjunto das reacções ião-molécula? Consideremos em primeiro lugar a produção do metano a partir do ião abundante C^+ . Este ião não reage exotermicamente com H_2 para produzir CH^+ :



No entanto a associação radiativa que leva à formação de CH_2^+ conduz à formação de metano através da sequência

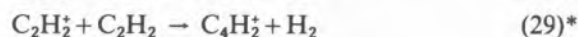
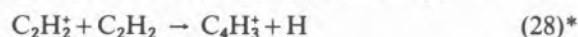


É importante salientar aqui, para se compreender o que vem a seguir, que a destruição de CH_3^+ por H_2 é relativamente lenta e que, consequentemente, CH_3^+ é uma espécie interestelar importante e relativamente abundante. Uma vez formada, a molécula de CH_4

pode reagir com C^+ para formar espécies neutras ou iónicas contendo dois átomos de carbono:



Uma grande variedade de reacções podem então levar à formação de hidrocarbonetos mais complexos. Por exemplo, reacções de «condensação» do tipo



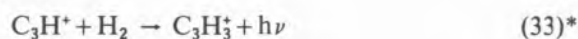
seguidas de



São também importantes as reacções que envolvem o ião C^+ tais como



seguida de



e



Finalmente, são também importantes as reacções que envolvem o átomo neutro de carbono. Consideremos como exemplo as reacções seguintes



que competem com outros processos na formação de hidrocarbonetos complexos. Nas reacções ião-electrão atrás mencionadas são também produzidas outras espécies neutras. Limitei-me aqui a indicar os caminhos que conduzem às espécies neutras mais complexas.

Estudos laboratoriais recentes sobre as reacções de associação a três corpos revelam que muitas das reacções de associação ião hidrocarboneto — H_2 possuem uma energia de activação considerável. Podemos considerar que as reacções de associação radiativa correspondentes possuem também energias de activação demasiado elevadas para se poderem realizar nas condições do espaço interestelar. Tais reacções não podem pois ser incluídas nos modelos. Um exemplo destas reacções é



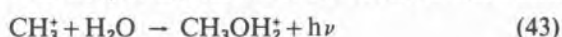
Apesar deste impedimento, mostrei num artigo recente (ver *Sugestões de Leitura*) que as abundâncias de espécies hidrocarbonadas complexas observadas, tais como C_3H_4 (metilacetileno) e C_4H , podem ser razoavelmente explicadas no contexto de um modelo de estado estacionário da química em fase gasosa, em determinadas condições que serão discutidas adiante.

Nitrilos como o HC_3N podem ser produzidos a partir de hidrocarbonetos ionizados por reacção com

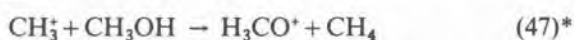
átomos de azoto. Por exemplo a sequência reaccional



Que se passa com espécies como o éter dimetilico, o metanol, o acetaldeído e o etanol? Os trabalhos recentes de Devid Smith, Nigel Adams, Wes Huntress e George Mitchell sugerem que estas espécies se formam a partir de íões precursores como CH_3^+ através de reacções de associação radiativa ou ião-electrão tais como



As velocidades das reacções de associação radiativa relevantes podem ser calculadas teoricamente. As constantes de velocidade assim obtidas são por vezes contestadas devido ao facto de estas reacções estarem em competição com os canais reaccionais exotérmicos normais. Por exemplo, a reacção (45) encontra-se em competição com



A teoria das velocidades da associação radiativa não foi ainda desenvolvida pormenorizadamente no caso de reagentes que podem *também* participar nas reacções exotérmicas normais; parece no entanto ser de prever uma diminuição da velocidade, relativamente à situação em que estão ausentes mecanismos reaccionais competitivos.

V — UM NOVO MODELO PORMENORIZADO

Em colaboração com Chun Leung do Instituto Politécnico de Rennselaer e Walter Huebner do Laboratório Nacional de Los Alamos, estive activamente envolvido na tentativa de incorporar as reacções discutidas na secção IV num modelo pormenorizado, e dependente do tempo, da química das nuvens densas interestelares que inclui uma amostra representativa de moléculas complexas. Os nossos cálculos, contidos num artigo que acaba de ser submetido ao *Astrophysical Journal*, baseiam-se num modelo que inclui 200 espécies e para cima de 1800 reacções químicas! Este modelo permite analisar a evolução ao longo do tempo das abundâncias de um conjunto de espécies atómicas e diatómicas representativas das nuvens difusas. As condições físicas da nuvem (temperatura, densidade do gás, extinção da radiação estelar exterior) são consideradas constantes. As espécies gasosas são simultaneamente formadas e destruídas por reacções em fase gasosa (com excepção do H_2 que é formado à superfície dos grãos). Não é considerada a adsorção de espécies moleculares à superfície dos grãos. Este estudo tem limitações óbvias que serão futuramente removidas.

Os nossos resultados mostram que se podem produzir espécies moleculares complexas como HC_3N , HC_5N , C_4H , CH_3OH , CH_3OCH_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, a partir de uma química em fase gasosa e em concentrações em acordo satisfatório com os valores observados. *No entanto este acordo verifica-se apenas em períodos de tempo anteriores ao estabelecimento do estado estacionário a $\geq 10^7$ anos.* Ainda de acordo com os resultados

deste modelo, verifica-se que as concentrações das espécies mais complexas atingem um valor máximo ao fim de 10^5 - 10^6 anos e depois decrescem significativamente até valores muito inferiores aos observados pelos astrónomos. Qual a razão para esta estranha dependência do tempo? Numa nuvem difusa a forma dominante do elemento carbono é o ião atómico C^+ . À medida que a nuvem evolui a concentração de C^+ diminui e a concentração do carbono atómico neutro aumenta. Depois de $\approx 10^4$ anos o carbono atómico C torna-se a forma dominante do carbono. Mais tarde, e para densidades superiores a 10^3 cm^{-3} , a concentração de C diminui e o monóxido de carbono, CO torna-se o maior repositório de carbono. Se repararmos nas sequências reaccionais conducentes às moléculas complexas discutidas na secção IV, verificamos imediatamente que estas se baseiam no ião C^+ e no carbono atómico C . Não é pois surpreendente que as concentrações de moléculas complexas diminuam se diminuírem as concentrações de C e d e C^+ . Este resultado, obtido com base no modelo dependente do tempo, está de acordo com os meus cálculos precedentes, e necessariamente mais limitados, relativos à abundância de hidrocarbonetos, cálculos esses que postulavam o estado estacionário. A partir desses cálculos eu concluí que a abundância dos hidrocarbonetos *só poderia aumentar em condições de elevada concentração de C.*

Haverá alguma evidência para a existência de carbono atómico nas nuvens densas interestelares? Tom Phillips e P.J. Huggins observaram recentemente esta espécie em nuvens moleculares gigantes e deduziram para ela uma concentração significativa. Dir-se-ia que o nosso trabalho teórico combinado com as observações de C sugere que as nuvens densas ainda não atingiram o estado estacionário, sendo portanto mais jovens do que 10^7 anos. Para obtermos conclusões mais definitivas acerca do tempo de vida das nuvens é necessário esperar pela introdução, no nosso modelo, da dependência no tempo das condições físicas. Outro aspecto talvez mais importante é que o nosso trabalho mostra que na fase gasosa das nuvens interestelares pode ocorrer uma química orgânica em extensão suficiente para explicar as observações, desde que estejam correctas as constantes de velocidade calculadas para as reacções de associação radiativa.

VI — TRABALHO FUTURO

Muito trabalho está ainda por realizar em diversas áreas. É importante que os experimentalistas estudem diversas reacções de associação radiativa a baixas temperaturas de forma a podermos verificar os coeficientes de velocidade calculados. É necessário realizar mais trabalho teórico e experimental para obtermos constantes de velocidade rigorosas para aqueles processos de associação radiativa que competem com os mecanismos exotérmicos normais. Uma vez bem compreendidas as velocidades das reacções de associação radiativa, podemos utilizá-las com menos erros em modelos detalhados das nuvens. Estes modelos podem ainda ser aperfeiçoados através da inclusão dos efeitos físicos dependentes do tempo. Não é satisfatório usar modelos que consideram a dependência no tempo da evolução química mas que não incluem a contracção gravitacional, a variação da temperatura e a adsorção das espécies gasosas à superfície dos grãos.

Neste longo caminho podemos esperar dar resposta a questões como: até que grau de complexidade podem crescer as moléculas interestelares, que acontece a estas moléculas quando as nuvens interestelares colapsam para formas proto-estrelas, estrelas e planetas e qual é a relação, se ela existir, entre a química orgânica interestelar e a biologia terrestre. O domínio da «astroquímica» já percorreu um longo caminho na sua curta vida de 10-15 anos, mas falta ainda muito para fazer.

SUGESTÕES DE LEITURA

Processos reaccionais nas nuvens interestelares

- W.D. Watson, *Reviews of Modern Physics* **48**, 513 (1976).
E. Herbst and W. Klemperer, *Physics Today* **29**, 32 (1976).
E. Herbst, N.G. Adams and D. Smith, *Astrophysical Journal* **169**, 329 (1983).

Modelos detalhados para química nas nuvens densas

- S.S. Prasad and W.T. Huntress, Jr., *Astrophysical Journal Supplement Series* **43**, 1 (1980).

- E. Herbst, *Astrophysical Journal Supplement Series* **53**, 41 (1983) (sobre a síntese dos hidrocarbonetos complexos).
T.E. Graedel, W.D. Langer and M.A. Frerking, *Astrophysical Journal Supplement Series* **48**, 321 (1982).

Reacções de associação radiativa

- W.T. Huntress, Jr. and G.F. Mitchell, *Astrophysical Journal* **231**, 456 (1979).
D. R. Bates, *Astrophysical Journal* **270**, 564 (1983).
E. Herbst, *Astrophysical Journal* **241**, 197 (1980).
E. Herbst, *Astrophysical Journal* **237**, 462 (1980).
L.M. Bass, P.P. Kemper, V.G. Anicich and M.T. Bowers, *Journal American Chemical Society* **103**, 5283 (1981).

Reacções ião-molécula

- D. Smith and N.G. Adams, in *International Reviews in Physical Chemistry* (ed. A.D. Buckingham, J.M. Thomas and B.A. Thrush) **1**, 271 (1981).

Fracçãoamento isotópico

- E. Herbst, *Astronomy and Astrophysics* **111**, 76 (1982) e referências aí incluídas.

Grãos

- J.M. Greenberg, in *Cosmochemistry and the Origin of Life* (ed. C. Ponnampertuma) (Reidel: Dordrecht, 1983), p. 71.

A EVOLUÇÃO QUÍMICA NO ESPAÇO — Uma fonte de moléculas prebióticas

J. Mayo GREENBERG (*)

RESUMO

No Laboratório de Astrofísica da Universidade de Leiden realizaram-se experiências de simulação laboratorial especialmente concebidas para estudar a evolução química da poeira interestelar no espaço e essas experiências mostram que a poeira contém a grande maioria do material orgânico do universo. Nestas experiências estudam-se os fotoprocessos de misturas de gelo a baixa temperatura (10 K) submetidas a uma radiação ultra-violeta de vácuo, simulando assim as condições interestelares. A diferença mais importante, mas necessária, reside nas escalas de tempo dos fotoprocessos. Uma hora no laboratório equivale a um milhar de anos nas regiões pouco densas do espaço e a qualquer coisa como entre dez mil e um milhão de anos no interior das nuvens moleculares densas. O produto final do fotoprocessamento do material dos grãos realizado no laboratório é um resíduo não-volátil de cor amarela, solúvel em água e metanol. O peso molecular é superior a meia centena. O espectro da absorção no infra-vermelho indica a presença de grupos ácido carboxílico e amina semelhantes aos de outras moléculas de presumível significado prebiológico produzidas por métodos mais clássicos. Quando submetido à espectroscopia de massa de alta resolução, um dos nossos resíduos apresenta após libertação de CO₂ uma massa de 82 que corresponde a C₄H₆N₂ e pequenas quantidades de ureia, o que sugere a presença de anéis de amino pirrolina.

Durante os primeiros 500-700 milhões de anos da Terra primitiva ocorreu uma frequente deposição de moléculas prebióticas contidas na poeira. Um dos modos de deposição consistia na colisão dos cometas que são essencialmente agregados de poeira interestelar. Outro consistiria na acreção de matéria durante a passagem do sistema solar por uma nuvem interestelar densa. No caso dos cometas, cada colisão poderia ter concentrado numa área relativamente

pequena da Terra uma massa de material orgânico da ordem de 10¹⁶-10¹⁸ grama, ao passo que na passagem através de nuvens de poeira a velocidade de deposição seria de 10⁹ a 10¹⁰ grama por ano durante o milhão de anos que duraria aproximadamente cada passagem, o que corresponde a dispersar lentamente a matéria de um cometa por toda a superfície da Terra.

INTRODUÇÃO

Se bem que os constituintes mais óbvios da nossa Via Láctea sejam estrelas, o espaço entre as estrelas está longe de ser vazio. Com efeito, é a partir da matéria que enche este espaço que nascem continuamente novas estrelas. Em que consiste este material interestelar e qual o papel que ele poderá eventualmente desempenhar na história da origem da vida?

Átomos. A maior parte do meio interestelar é hidrogénio e hélio que se formaram nos estádios mais primitivos do nosso universo. A formação dos elementos mais pesados só se deu após o nascimento das primeiras estrelas. O que actualmente observamos é uma

(*) Laboratory Astrophysics, University of Leiden, P.O. Box 9504, 2300 RA Leiden, The Netherlands.

distribuição dos elementos que foram produzidos pelas estrelas e ejetados para o espaço. A seguir ao hélio, que não desempenha papel de relevo na química interestelar, o grupo de elementos de que fazem parte o oxigénio, carbono e azoto constitui cerca de uma parte em mil (fracção em número de átomos relativa ao hidrogénio). O grupo de elementos que se segue em abundância — magnésio, silício, ferro e enxofre — apresenta concentrações dez vezes inferiores. É pois óbvio que os elementos necessários à formação de moléculas orgânicas são os mais abundantes no espaço.

Moléculas e poeira. Depois da descoberta em 1969 [1] do formaldeído (H_2CO) no gás interestelar foi detectado um conjunto diversificado de espécies moleculares. A mais abundante de todas é o monóxido de carbono (CO) e a lista das moléculas até hoje detectadas (ver tabela 1 do artigo de J. Lequeux ou tabela 2 do de E. Herbst) constitui uma evidência convincente da existência de uma produção química activa no espaço [2]. No entanto, como veremos, estas moléculas detectadas no gás são apenas uma pequena parte da matéria orgânica interestelar. As moléculas mais complexas e mais abundantes não se encontram no gás mas sim nas pequenas partículas sólidas que flutuam no gás e que são designadas por poeira interestelar. Ao longo deste texto a preocupação principal será a de caracterizar estas partículas de poeira, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista físico. Antes disso vejamos no entanto onde existe a poeira e em que quantidade, e qual a relação entre a quantidade de poeira e a do hidrogénio e outras espécies.

Distribuição do gás e da poeira. Na figura 1 vemos um exemplo de uma galáxia espiral semelhante à nossa (M51). Os braços espirais observam-se porque contêm as estrelas mais brilhantes. No entanto, esses braços espirais são talvez ainda mais bem delineados pelos traços escuros situados nas orlas internas desses braços. Estes traços escuros são produzidos pelo bloqueamento da luz das estrelas por concentrações elevadas de poeira interestelar que actua como um anteparo de fumo. Na figura 1 mostram-se ainda em sobreposição os contornos das regiões de maior densidade de gás e verifica-se que estes contornos coincidem com os traços escuros da poeira. Isto mostra que onde a poeira é densa, também o é o gás, isto é que a poeira está correlacionada com o gás. A figura 2 mostra o aspecto de uma galáxia espiral vista de perfil. A banda escura que separa as duas partes da galáxia é mais uma vez produzida pelo poder absorvente da poeira que se concentra num disco estreito no interior da galáxia de estrelas. A partir da observação do gás verifica-se também que este se concentra num disco estreito que contém também a população mais jovem de estrelas.

Se bem que possamos dizer que a poeira e o gás têm uma distribuição *geral* bem definida no interior da galáxia, um olhar mesmo que breve para o céu nocturno revela uma estrutura altamente heterogênea e irregular. O meio interestelar consiste numa distribuição caótica de nuvens de gás/poeira de densidade diversificada, sempre em movimento, e passando na

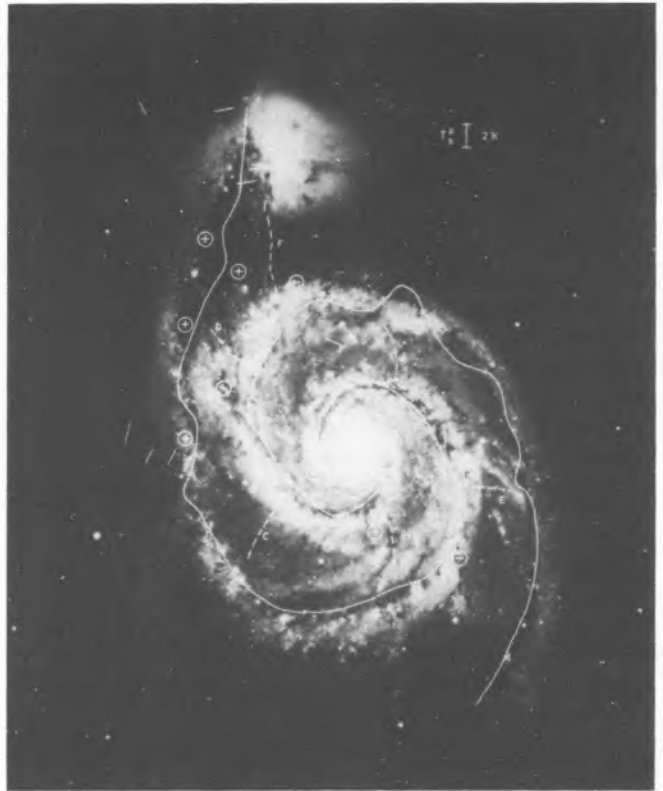


Fig. 1

Fotografia de uma galáxia espiral vista de topo. As bandas escuras nas orlas interiores dos braços espirais são concentrações de poeira claramente definidas. Sobrepostas à fotografia vêem-se linhas contínuas que mostram o máximo de intensidade da radiação a 1415 MHz. Estas linhas parecem coincidir bem com as bandas de poeira (in Mathewson et al. 1972, *Astron. Astrophys.* 17, 468)



Fig. 2

A longínqua galáxia espiral NGC 4565. Vista de perfil esta galáxia apresenta uma banda escura no seu plano central, indicando a concentração da extinção pela poeira interestelar

sua evolução por diversas fases das quais a mais dramática surge quando da formação de novas estrelas. É nas nuvens mais ligadas à formação de estrelas que se observa uma maior variedade de moléculas. Estas nuvens têm normalmente densidades em hidrogénio superiores a $n_H = 100 \text{ cm}^{-3}$ e são chamadas nuvens densas ou moleculares.

A densidade numérica média dos grãos de poeira pode ser deduzida a partir da combinação de diferentes observações: por um lado da observação da extinção média por unidade de distância da luz das estrelas e por outro lado do tamanho médio dos grãos de poeira que se infere da intensidade da extinção preferencial no azul relativamente ao vermelho. A densidade numérica média assim obtida é de cerca de uma partícula por 10^{12} cm^3 ou seja cerca de uma partícula num cubo com 100 metros de aresta — maior do que um campo de futebol! Nas nuvens densas esta densidade pode ser 10^4 a 10^6 vezes superior e, em nébulas suficientemente densas para sofrerem o processo de colapso conducente a novas estrelas — nébulas protoestelares — será ainda muito maior. Associada à poeira, ou vice-versa, existe uma densidade média de hidrogénio de cerca de $n_H = 1 \text{ cm}^{-3}$. Vemos que mesmo nas nuvens interestelares densas a pressão é $p \approx 3 n_H 10^{-20} \text{ mbar}$ o que corresponde a um vácuo de longe superior aos melhores vácuos que realizamos em laboratório. A vastidão do espaço compensa no entanto a baixa densidade quando consideramos a massa total do material interestelar. Por exemplo, se bem que um átomo de hidrogénio por centímetro cúbico corresponda a uma densidade espacial média de apenas $1,66 \times 10^{-24} \text{ g cm}^{-3}$, a densidade numérica estelar média é apenas dez vezes maior ou, por outras palavras, a massa de gás (essencialmente hidrogénio) é de cerca de 10% da massa das estrelas. Identicamente a densidade mássica da poeira relativamente ao gás é de cerca de 1%, de forma que relativamente às estrelas é de $1 \div 1000$. Esta quantidade é enorme quando comparada com as estimativas da massa total planetária. No nosso sistema solar, por exemplo, a massa de todos os planetas juntos (pouco mais que a massa de Júpiter) é de cerca de $1 \div 1000$ da massa do sol. Mesmo que todas as estrelas da nossa Via Láctea tivessem sistemas planetários como o nosso, a sua massa total não escenderia a da poeira interestelar. Podemos pois afirmar com segurança que a massa global das pequenas partículas de poeira do espaço excede provavelmente em muitas ordens de grandeza a de todos os possíveis planetas do tipo da Terra. Voltaremos mais tarde a este assunto porque a simples comparação das massas relativas destas duas espécies de objectos não define necessariamente a sua importância relativa em todos os contextos.

As moléculas estão geralmente concentradas nas regiões mais densas do espaço se bem que exista evidência para a presença de algumas moléculas como HC_5N , H_2CO e certamente CO em regiões relativamente ténues chamadas nuvens difusas em que as densidades do hidrogénio são tão pequenas como $n_H = 10 \text{ cm}^{-3}$. Se bem que seja elevado o número total de moléculas já identificadas (cerca de 50), a sua abundância absoluta é, com excepção do CO , muito pequena quando comparada com a abundância cósmica dos seus constituintes. Com efeito, se contarmos todas as moléculas observadas (excluindo CO) e compararmos a sua massa total com a da poeira, verifi-

camos que é pelo menos 100 vezes menor; se incluímos nos cálculos a molécula de CO , poderemos obter uma massa cerca de $1/2$ da da poeira, mas geralmente consideravelmente menor.

O ambiente interestelar. A temperatura típica do gás nas nuvens difusas é $T = 100 \text{ K}$. Nas nuvens moleculares a gama de temperaturas é de $10 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$. Portanto, numa nuvem difusa com uma densidade média de $n_H = 10 \text{ cm}^{-3}$, um átomo de hidrogénio terá uma velocidade típica de $V_H \approx 1,5 \text{ Km s}^{-1}$, enquanto numa nuvem molecular com uma densidade média de $n_H > 1000 \text{ cm}^{-3}$, a temperatura é $T \approx 10 - 50 \text{ K}$, de forma que uma molécula de CO terá uma velocidade de cerca de $V_{\text{CO}} \approx 0,1 \text{ Km s}^{-1}$.

Na tabela I apresentam-se de forma sintética as propriedades médias do meio interestelar.

TABELA I
Propriedades médias do gás, da radiação e da poeira no Meio Interestelar

Gás		
0,1 K	$\langle n_H \rangle = 1 \text{ cm}^{-3}$	$\rightarrow 10^5$
	$\langle n_{\text{O}+\text{C}+\text{N}} \rangle \approx 10^{-3} n_H$	
	O:C:N = 6.8:3.7:1	
	$\langle n_{\text{Mg}+\text{Si}+\text{Fe}} \rangle \approx 10^{-4} n_H$	
	Mg:Si:Fe $\approx 1:1:1$	
10 000 K	$T_{\text{gas}} = 100 \text{ K}$	$\rightarrow 10 \text{ K}$
Radiação ultravioleta nas nuvens de baixa densidade		
	$\langle n_{\lambda < \lambda_t} \rangle = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$	
	$\lambda_t = 2000 \text{ \AA}; h\nu_t = 6 \text{ eV}$	
Poeira nas nuvens de baixa densidade		
Partículas com núcleo e manto ($\equiv n - m$)		
	$a_{\text{núcleo}} = 0,05 \text{ \mu m}$, $\bar{a}_{\text{manto}} = 0,12 \text{ \mu m}$	
	$\langle n_p \rangle \approx 10^{-12} n_H \equiv \langle n_{n-m} \rangle$	
	$T = 10 \text{ K}$	
Partículas sem manto (nuas; $\equiv n$) muito pequenas		
	$a_n = 0,005 \text{ \mu m}$	
	$\langle n_n \rangle \approx 10^3 \langle n_p \rangle$	

Na vizinhança das estrelas jovens a temperatura do gás pode atingir valores da ordem de 10 000 K e nessas regiões o hidrogénio encontra-se totalmente ionizado; estas regiões são designadas por HII (hidrogénio ionizado). Nas nuvens frias o hidrogénio não está ionizado. São as chamadas regiões HI.

A densidade de energia média da radiação proveniente da população estelar geral é de cerca de $0,5 \text{ eV cm}^{-3}$ dos quais $0,003 \text{ eV cm}^{-3}$ correspondem a fótons ultravioleta com energia superior a 6 eV. Esta energia é aqui sublinhada por ser *grosso modo* o valor

limiar para a fotodissociação da maioria das moléculas (ver Tabela II).

TABELA II

Energias de ligação em algumas moléculas e radicais (de Calvert e Pitts, 1966, Photochemistry, John Wiley and Sons, N.Y.)

Ligação rompida R-R'	ΔE (eV)	Ligação rompida R-R'	ΔE (eV)
OH—H	5.14	CH ₂ CH—H	4.54
H—H	4.40	CH ₃ —CH ₂ O	0.54
O—O	5.16	OCH ₂ —H	1.02
S—O	5.44	HCO—H	3.79
OS—O	5.66	H ₂ C—O	7.59
H—H	4.50	CH ₃ CO—H	3.79
C—O	11.17	H—CO	0.755
OC—O	5.48	C ₂ H ₅ —H	4.27
CH ₂ —CO	2.32	CH ₃ —CH ₂	3.62
CH ₂ —OH	3.84	N—O	6.52
CH ₃ —H	4.40	NH ₂ —H	4.47
C—H	3.53	NH—H	4.14
CH—H	5.48	N—N	9.78

O meio interestelar está longe do equilíbrio térmico. Curiosamente, se bem que tanto a temperatura do gás como a temperatura da poeira sejam essencialmente determinadas pela radiação proveniente das estrelas, a poeira é geralmente mais fria que o gás excepto nas regiões de muito grande densidade gasosa. A temperatura média dos grãos de poeira, que resulta de um balanço entre a absorção da radiação proveniente das estrelas distantes e a emissão de radiação pelos pequenos grãos de poeira, é apenas de 10K [3]. Só na vizinhança de fontes de radiação muito intensas tais como as estrelas quentes é que a temperatura dos grãos atinge valores tão elevados como 50 ou 100K. Nas regiões muito próximas das estrelas quentes ocorrem temperaturas da ordem dos milhares de Kelvin que conduzem à evaporação total. No entanto esta situação só afecta uma fracção muito pequena da totalidade dos grãos de poeira.

PROCESSAMENTO FOTOQUÍMICO DA POEIRA

O modelo dos grãos interestelares. Um modelo dos grãos interestelares [4] deve basear-se essencialmente em dois tipos de partículas de tamanhos característicos: 1) partículas com núcleo e manto de tamanho $\approx 0,12 \mu\text{m}$ (raio) com núcleos de silicatos de raio $\approx 0,05 \mu\text{m}$ e mantos formados por moléculas adsorvidas, contidas essencialmente por oxigénio, azoto, carbono e hidrogénio; 2) partículas nuas (sem manto) de tamanho $< 0,01 \mu\text{m}$ provavelmente constituídas por partículas individuais de silicatos, carbono e talvez moléculas orgânicas complexas. A maior parte da massa da poeira encontra-se nas partículas com núcleo e manto e por isso limitaremos inicialmente a nossa discussão à evolução química desta partículas.

Enquanto uma partícula com núcleo e manto flutua numa nuvem de gás, ela é continuamente bombardeada por fotões ultravioleta de elevada energia. Estes fotões provêm quer de estrelas distantes quer de estrelas próximas ou resultam de colisões no gás produzidas pelos ventos estelares no seio das nuvens. Se considerássemos por exemplo que o manto de um grão era formado por uma mistura gelada de moléculas simples como água

(H₂O), metano (CH₄) e amónia (NH₃), tal como foi proposto há cerca de 30 anos por Van de Hulst [5], teríamos que considerar que ao fim de algum tempo, dependente do fluxo ultravioleta, estas moléculas seriam dissociadas pelos fotões que colidiam com o grão. Este processo está esquematicamente ilustrado na Figura 3. Daqui se conclui que para um grão de dimensões típicas (meia espessura $a=0,12 \mu\text{m}$) e com a composição inicial atrás descrita, o fluxo médio $\phi_{h\nu}$ de fotões ultravioleta no meio interestelar é suficiente para quebrar todas as ligações moleculares no grão em algumas dezenas ou centenas de anos; centenas se considerarmos que o fluxo é $\phi=10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ como sugere Habing [6] ou dezenas se utilizarmos o valor de Metzger (comunicação privada).

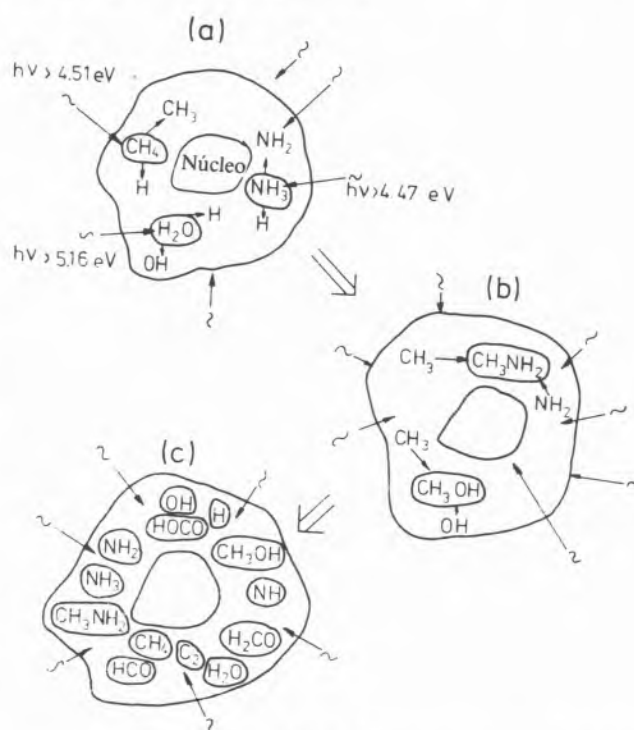


Figura 3

Sequência evolutiva esquemática do manto de um grão a 10 K sob a acção da fotólise ultravioleta. Os processos ilustrados são a fotodissociação, a combinação radical-radical, a produção de novas moléculas e radicais

Dado que as escalas de tempo que prevalecem no meio interestelar são geralmente da ordem de 10^6 - 10^8 anos, um grão tem uma probabilidade pequena de permanecer quimicamente estático. Na Figura 3 ilustram-se os processos que podem ocorrer num grão individual como resultado da acção dos fotões ultravioleta. Numa primeira fase os fotões ultravioleta podem quebrar as moléculas contidas no grão, ficando os radicais resultantes congelados à superfície. Estes radicais podem por vezes recombinar-se para produzir a molécula original. Outras vezes, como se representa na segunda etapa, pode haver recombinação de radicais adjacentes para formar novas moléculas. Outras vezes ainda poderá acontecer que um dado radical permaneça sem reagir. Numa dada fase, que está ilustrada na última etapa da Figura 3, encaramos a existência de um grão que consiste numa nova mistura gelada de moléculas e radicais de complexidade variada. Como veremos mais tarde, esta sequência é apenas um ele-

mento da evolução química global do manto do grão, mas é este processo básico de fotodissociação que conduz a toda a evolução ulterior.

Armazenamento de radicais livres, reacções em cadeia e explosões. Se um grão permanece a temperatura constante, submetido a um fluxo constante de radiação ultravioleta, chegaria provavelmente em escalas de tempo da ordem de 10^6 - 10^8 anos, a um estado estacionário final em que a formação e quebra das ligações, e a composição molecular e radicalar média permaneceriam em média inalteráveis. Há no entanto uma série de acontecimentos esporádicos que podem conduzir à perturbação deste estado que por si é bastante instável.

Os radicais livres são espécies altamente reactivas que contêm um electrão não emparelhado. Quando dois radicais livres entram em contacto combinam-se imediatamente libertando uma quantidade elevada de energia, tipicamente da ordem de 4-5 eV. Se existirem suficientes radicais livres armazenados num grão (existe uma densidade numérica crítica), um acontecimento iniciador pode conduzir a uma reacção em cadeia na qual o calor produzido pelas reacções radicalares liberta outros radicais congelados permitindo-lhes difundir o suficiente para encontrarem outros radicais com que reagir, podendo esta sequência conduzir a uma reacção explosiva no grão. É porque a temperatura média dos grãos é muito baixa (10 K) que os radicais estão normalmente impedidos de difundir livremente não dando pois permanentemente origem a reacções em cadeia deste tipo [7].

SIMULAÇÃO LABORATORIAL DA FOTOQUÍMICA DOS GRÃOS INTERESTELARES

O laboratório de Astrofísica da Universidade de Leiden foi o primeiro a conseguir simular as condições essenciais do espaço interestelar que afectam a evolução dos grãos. Se bem que o ímpeto deste trabalho resultasse exclusivamente de uma tentativa para encontrar respostas para questões puramente astronómicas, a sua extensão para domínios relacionados com problemas de interesse prebiológico era natural, mesmo inevitável.

Nos anos 1940 foi proposto o modelo do «gelo sujo» para a poeira interestelar. Neste modelo considera-se que os átomos de oxigénio, carbono, azoto e hidrogénio são adsorvidos à superfície das partículas onde se combinam com o hidrogénio para formar com que uma geada constituída pelas moléculas saturadas de água (H_2O), metano (CH_4) e amónia (NH_3) em concentrações relativas proporcionais às abundâncias cósmicas respectivas, conduzindo assim a uma partícula em que a H_2O sólida era o componente dominante mas que incluía também outros ingredientes; daí a designação «gelo sujo».

Com a introdução em astronomia de novas técnicas de detecção no infravermelho tornou-se possível, em meados dos anos 60, desenvolver tentativas para observar a intensa banda de absorção a 3 microns característica da H_2O sólida e devida à vibração de alongamento da ligação O-H [8]. Os resultados iniciais dessas observações foram negativos dado que indicavam que H_2O sólida deveria ser muito menos abundante do que previsto, o que levou a pôr em cauda o modelo do

gelo sujo. Uma sugestão alternativa que é compatível com a elevada abundância de oxigénio nos grãos e que não impõe uma elevada abundância de H_2O , consiste em considerar que o campo da radiação ultravioleta no espaço é capaz de quebrar as moléculas de H_2O assim como outras moléculas das partículas sólidas de forma que, quando se recombina, o oxigénio não volta necessariamente à forma H_2O não exibindo assim a banda característica a 3 μm . A etapa seguinte, que surgiu naturalmente, consistiu em tomar em consideração a existência de moléculas mais complexas. Com efeito, existia uma certa analogia entre o processamento fotoquímico dos pequenos grãos interestelares [10] e o processamento químico induzido energeticamente (irradiação, etc.) numa suposta atmosfera primitiva da Terra que Miller e Urey [11] simularam.

Métodos Laboratoriais. Na Figura 4 apresenta-se um esquema dos elementos essenciais do aparato experimental. Os dois componentes fundamentais são a manutenção da baixa temperatura e a fonte de radiação ultravioleta. A baixa temperatura é obtida através de um criostato de hélio em ciclo fechado dentro do qual se obtêm temperaturas tão baixas como 10 K num «dedo frio» que pode consistir quer num bloco de alumínio quer numa janela transparente de vidro, safira ou fluoreto de lítio montada num anel metálico.

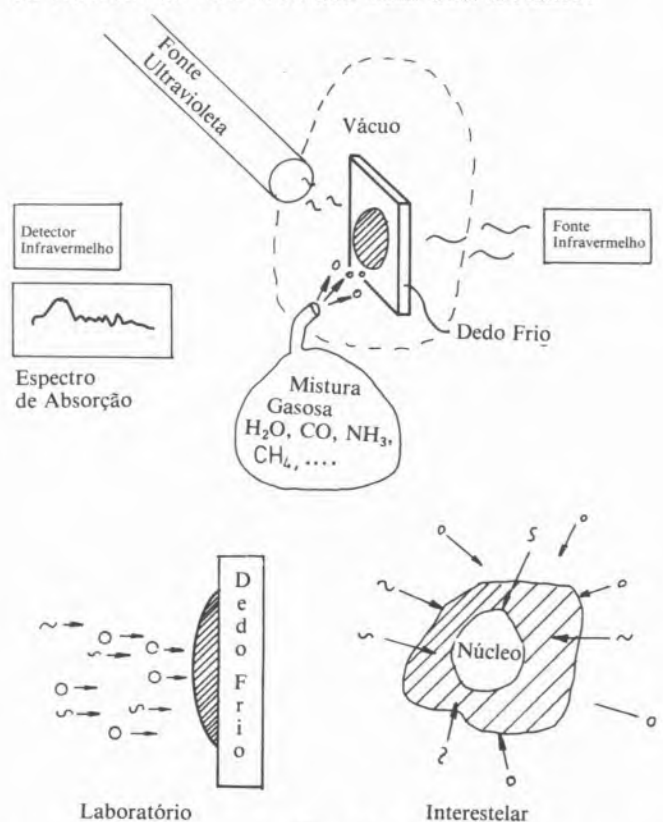


Figura 4

Esquema do método de simulação laboratorial para o estudo da evolução dos grãos interestelares. Depositam-se moléculas no estado sólido sobre um dedo frio contido numa câmara de vácuo e irradiam-se com fótons ultravioleta. O espectro de absorção no infravermelho mostra o aparecimento e o desaparecimento de várias moléculas e radicais. O dedo frio pode ser uma janela de alumínio (~3 cm) ou uma janela de vidro, safira ou LiF

É possível introduzir vários gases, de forma controlada, na câmara de vácuo do criostato (pressão inferior a 10^{-18} torr) através de um tubo capilar. Estes gases

condensam-se sob a forma de uma geada sobre o dedo frio que tem assim um papel equivalente ao do núcleo dos grãos interestelares. Numa entrada para a câmara mostra-se uma fonte de radiação ultravioleta de vácuo. Através de uma outra entrada (ou par de entradas) dirige-se o feixe de um espectómetro infravermelho que mede as absorpções no infravermelho na amostra condensada sobre o dedo frio na gama $2,5 \mu\text{-}25 \mu$ (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). É esta a região espectral que permite a identificação das moléculas através dos seus diferentes modos de vibração (alongamento, torsão) e oscilação num sólido. Realizam-se também medidas de pressão, de quimiluminescência, de espectros de massa e de absorpção no visível. Uma descrição mais pormenorizada do equipamento tal como existia há alguns anos pode ser encontrada na literatura [12].

Na Tabela III comparam-se as condições laboratoriais com as condições interestelares. A diferença mais importante, mas necessária, reside nas escalas de tempo do fotoprocessamento. Um hora no laboratório é equivalente a um milhar de anos nas nuvens difusas e a dez mil ou um milhão de anos nas profundidades das nuvens densas moleculares.

TABELA III
Comparação entre as condições laboratoriais e interestelares

	Laboratório	Meio interestelar
Manto do grão		
Composição inicial	CO, H ₂ O, NH ₃ , CH ₄	Todas as espécies condensáveis
Espessura	0,1 μm a 10 μm	$\approx 0,1 \mu\text{m}$
Temperatura	> 10 K	> 10 K
Gás: pressão das espécies condensáveis	10^{-7} mbar	$3 \times n_{\text{H}} \times 10^{-20}$ mbar
Fluxo ultravioleta ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$)	$10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Escalas de tempo		
Nuvens difusas ^(a)	1 hora	10^3 ano
Nuvens densas ^(b)	1 hora	$\sim 10^4\text{-}10^6$ ano

(a) $n_{\text{H}} = 100 \text{ cm}^{-3}$
(b) $n_{\text{H}} = 1000 \text{ cm}^{-3}$

Tipos de experiências. O modo operativo essencial consiste na deposição de misturas de moléculas voláteis simples — CH₄, CO, CO₂, O₂, N₂, NH₃, H₂O — e na irradiação simultânea à sua condensação sobre o dedo frio. Por vezes a irradiação prossegue depois de terminada a deposição. Assim se simulam a acreção e o fotoprocessamento dos grãos nas nuvens moleculares. As operações e sequências laboratoriais mais importantes são: 1) Obtenção do espectro de absorpção no infravermelho de amostras puras e da mistura não irradiadas, a 10 K. Também se realizam estudos no infravermelho de amostras aquecidas e re-arrefecidas. 2) Obtenção do espectro infravermelho após irradiação para detectar a presença de radicais e novas moléculas. 3) Obtenção, após aquecimento, do espectro infravermelho do material irradiado para detectar o desaparecimento dos radicais congelados e a formação de novas moléculas. 4) Obtenção do espectro de absorpção no

visível das amostras irradiadas e aquecidas. 5) Medida simultânea da quimiluminescência (visível) e da pressão de vapor durante o aquecimento das amostras irradiadas. 6) Produção de uma explosão durante o aquecimento, explosão essa devida ao isolamento térmico da amostra relativamente ao dedo frio. 7) Obtenção dos espectros infravermelho e de massa dos resíduos não-voláteis complexos obtidos depois do aquecimento até à temperatura ambiente. 8) Obtenção do espectro de absorpção no visível dos resíduos não voláteis.

Alguns resultados experimentais. É da comparação com observações astronómicas que resulta a justificação mais importante do interesse das experiências que mostram como evoluem os grãos interestelares no sentido de uma composição de interesse prebiológico. Este aspecto já foi discutido noutra local [13]. Limitaremos aqui a nossa discussão aos aspectos mais directamente relacionados com a produção de moléculas com eventual interesse prebiótico. Na Figura 5 apresentam-se duas sequências de irradiação de misturas através dos respectivos espectros de absorpção no infravermelho. Assinalam-se em ambas as sequências algumas das espécies moleculares ou radiculares que surgem após a fotólise ultravioleta. Na sequência superior existe um efeito particularmente nítido que é uma alteração profunda das características do espectro após o aquecimento (esta alteração é apenas mostrada no domínio $< 1800^{-1}$ mas o mesmo se verifica para frequências superiores). Após a evaporação dos componentes voláteis o espectro apresenta uma menor resolução: trata-se de um espectro de bandas largas semelhante ao do residuo não volátil obtido após o termo do processo de aquecimento (ver Figura 6). Na sequência inferior o espectro revela o crescimento da banda do formaldeído (H₂CO) a cerca de $6 \mu\text{m}$ e mostra-a em comparação com as bandas de H₂O e NH₃. Parece pois que H₂CO é produzido in situ no seio do grão simulado. Apesar de a molécula de formaldeído não ser particularmente abundante no espaço, ainda não foi encontrado nenhum mecanismo para a sua formação em fase gasosa capaz de explicar a abundância observada e consistente com a sua depleção do gás devida à deposição sobre os grãos [14]. É pois necessário postular uma produção abundante no seio dos grãos e um mecanismo de ejeção molecular. Sobre este falaremos em seguida.

Verifica-se que os radicais livres congelados (aqui exemplificados através do radical formilo HCO) surgem imediatamente no espectro de absorpção no infravermelho das amostras irradiadas. Um caso especial de libertação de energia por aquecimento é a produção de reacções explosivas. Tais reacções foram previstas para os grãos interestelares [15] e explicariam não só a origem de moléculas complexas do gás interestelar mas também a capacidade destas moléculas se manterem no gás e não desaparecerem dele por congelamento sobre os grãos [16]. As experiências neste campo prosseguem activamente [17]. Verifica-se que quando as amostras são aquecidas após fotólise se produz não só uma variação gradual de luminescência e de pressão, mas também saltos que indicam violentas reacções em cadeia. A maior explosão ocorre sempre a cerca de 27 K sendo o material literalmente ejectado do dedo frio. Pode calcular-se que a fracção crítica de radicais necessária para produzir explosões é de $\sim 10^{-2}$, o que acontece quando a relação entre o fluxo de fotões e o da deposição de moléculas sobre os grãos é cerca de

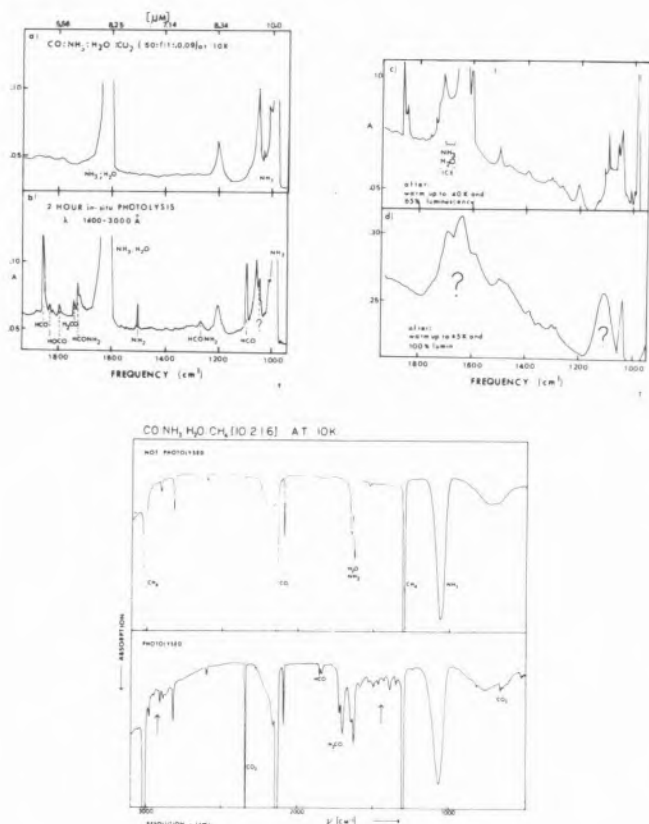


Figura 5

Espectro de absorção no infravermelho de duas amostras de mantos sumulados de grãos. O lado esquerdo da seqüência superior e os dois espectros inferiores mostram em primeiro lugar as características das amostras não irradiadas e em seguida as características das amostras irradiadas, mostrando o aparecimento de novas moléculas e radicais produzidos pelo fotoprocessamento. O par de espectros na parte superior direita mostra claramente a presença de moléculas complexas (não identificadas) que surgem à medida que as espécies mais voláteis são evaporadas por aquecimento

1:10. Isto implica um rendimento da produção de radicais livres (número de radicais/número de fótons incidentes) cerca de 10% o que é aproximadamente dez vezes maior que as estimativas pré-experimentais clássicas [16].

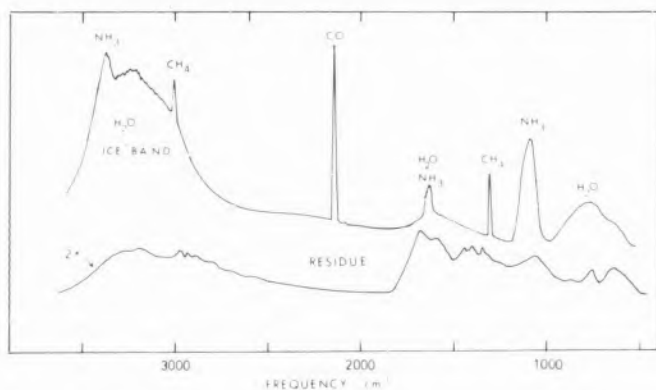


Figura 6

Comparação do espectro de absorção no infravermelho do resíduo de «betume amarelo» com o de uma mistura a 10 K contendo oxigênio, carbono e azoto na forma molecular em quantidades idênticas às do material inicial (pré-irradiado) do resíduo. De salientar a total ausência da banda a 3,08 μm da H_2O sólida no espectro do resíduo

Depois do aquecimento das amostras irradiadas, fica sempre no dedo frio um resíduo não volátil amarelo (absorve no ultravioleta próximo). Este resíduo

mantém-se indefinidamente à temperatura ambiente e em elevado vácuo (10^{-6} mbar). Estima-se que cerca de 10% dos materiais voláteis originalmente depositados se transforma neste betume amarelo no espaço interestelar em $\sim 10^7$ ano (tempo razoável do ponto de vista astronómico). As características gerais do espectro de absorção no infravermelho de uma série de materiais produzidos a partir de misturas complexas são apresentadas na Figura 6. A banda muito larga que surge a cerca de 3200 cm^{-1} é típica dos grupos ácido carboxílico e algumas das características em torno de $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (ver também Figura 5) são atribuíveis a grupos amina. Este tipo de espectros observa-se também em misturas moleculares complexas obtidas por métodos totalmente diferentes e com presumível interesse prebiológico. Como exemplo típico [18] ver a Figura 7. A banda de absorção muito larga a «3 μm » não deve ser confundida com a da H_2O sólida. Trata-se da absorção observada no espaço [19] a cerca de 3,4 μm e para cuja explicação foi invocada a presença no espaço de bactérias e de vírus [20]; isto mostra que as experiências laboratoriais são representativas do que ocorre naturalmente no espaço.

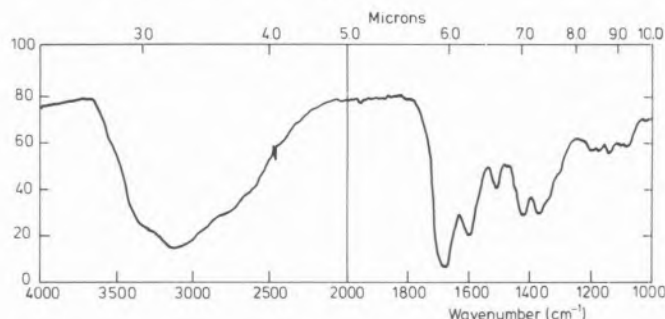
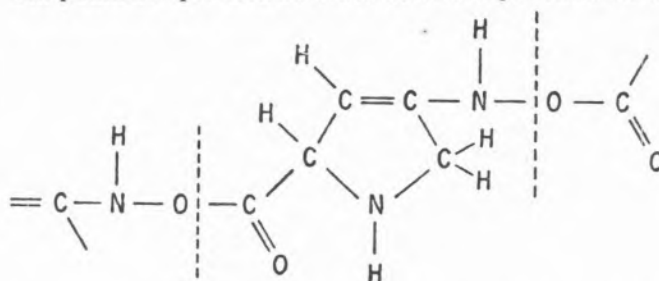


Figura 7

Espectro da absorção no infravermelho de um produto da oligomerização do HCN depois de fraccionamento em coluna Sephadex G-15 e separação por cromatografia líquida a alta pressão. Identificado como sendo adenina-8-carbomoilo (Figura cedida por A.W. Schwartz e A.B. Voet). Para comparar com a Figura 6 é aconselhável inverter esta figura

Um dos primeiros resíduos analisados tinha um peso molecular de 514 e os produtos da sua dissociação indicam a sua estrutura orgânica. No que diz respeito aos pormenores da estrutura química dos resíduos, algum trabalho foi já iniciado com algumas amostras, uma das quais foi analisada por espectroscopia de massa de alta resolução [21] tendo-se verificado conter constituintes (que aparecem a 400-500 K) identificados como sendo $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, CO_2 e traços de ureia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$. Uma estrutura plausível de parte de um polímero que contém anéis de amino pirrolina seria



É interessante neste contexto especular acerca da existência de uma via natural para a formação no espaço de porfirinas e de moléculas de tipo porfirínico tal

como já havia sido conjecturado há algum tempo [22]. A análise química pormenorizada dos resíduos de betume amarelo está a ser realizada pelo Professor J. Ferris nos EUA com o apoio da NASA. Estes resíduos complexos são solúveis em água e metanol.

A EVOLUÇÃO DA POEIRA

A história de um grão interestelar típico sugere-nos que durante o seu tempo de vida ele entre e saia várias vezes de nuvens moleculares, isto é que reside em várias nuvens durante o seu tempo de vida. Só nas nuvens moleculares é que o grão pode agregar a si moléculas. Nas regiões mais ténues do espaço o fluxo de radiação ultravioleta a que está submetido é tão elevado em comparação às frequências de colisão dos átomos que ele só pode sobreviver se for constituído por materiais não voláteis bastante coesos.

Composição química da poeira nas nuvens difusas. Todas as tentativas para observar a banda da H₂O sólida nas nuvens difusas deram resultados negativos. Isto é consistente com a hipótese de que, no seu processo de saída das nuvens moleculares, os grãos de poeira perderam todos os componentes voláteis, incluindo a H₂O. Há no entanto evidências directas e indirectas para a existência de mantos de betume amarelo orgânico e refractário sobre os núcleos de silicato.

Composição química da poeira nas nuvens moleculares. Se bem que a H₂O sólida seja observada na absorção dos grãos nas nuvens moleculares foi difícil no passado fazer a estimativa da sua abundância dada a ausência de dados sobre o seu índice de refração em misturas. Utilizámos [23] os dados a 3 µm do Laboratório de Astrofísica de Leiden relativos a misturas contendo H₂O para fazer a comparação com a observação astronómica do objecto protostelar de Becklin—Neugebauer (B.N.). Na Tabela IV apresenta-se a distribuição dos elementos na poeira de uma nuvem molecular do tipo B.N. O resultado é que cerca de 55% do manto exterior se encontra sob a forma de H₂O sólido amorfo. Este resultado é também consistente com cálculos do crescimento do manto do grão envolvendo apenas reacções superficiais e ignorando portanto o fotoprocessamento [24]. Dado que o objectivo B.N. está situado numa região em que ocorre a formação de estrelas, aquilo que é provável que estejamos a observar são grãos que não se encontram numa fase de estado estacionário acreção-explosão da nuvem molecular, mas antes grãos que cresceram nos últimos estádios da contracção final e que se encontram num estado transitório entre a formação de estrelas e a ejeção final para o meio difuso.

Com ou sem esta especulação dispomos de uma quantidade substancial de evidências observacionais que confirmam as ideias gerais relativas ao fotoprocessamento de misturas de moléculas contendo oxigénio, carbono e azoto nas várias fases da evolução da poeira interestelar, conduzindo finalmente a um componente significativo dos grãos que consiste num material orgânico complexo. Parafrazeando uma canção infantil: «What are little grains made of? Organics and ice and everything nice, that's what little grains are made of». Os grãos interestelares típicos podem pois ser representados tal como na Figura 8.

TABELA IV

Composição elementar relativa às abundâncias cósmicas do gás e da poeira em nuvens moleculares do tipo protostelar

	O	C	N	Si	Mg	Fe
Gás						
Átomos + Iões	—	—	—	—	—	— (a)
CO	0,05	0,10	—	—	—	— (b)
	(~0,01)	(~0,03)				
Outras moléculas	<0,01	<0,01	<0,01			(c)
Poeira						
Núcleo nu	0,09	0,27		~1,0	~1,0	~1,0 (d)
Manto						
H ₂ O sólido	0,22					
Radicais Orgânicos	0,11	0,42	0,22			
Outros	0,05	0,11	0,26			

Gás total	0,06	0,11	0,01			
Sólido total	0,47	0,80	0,48			
Não considerado	0,47	0,09	0,51			
Disponível para acreção	0,53	0,20	0,52			

(a) Não considerando iões carbono possivelmente significativos como em Phillips et al. 1980, *Astrophys. J.* **238**, L107.

(b) Se se considerar a depleção do CO gás nos centros densos das nuvens moleculares (Rowan-Robinson, 1979, *Astrophys. J.* **234**, 111).

(c) Actualmente observado (ver texto).

(d) Considerando um manto com mais 0,03 µm e a observação do gelo em B.N.

A POEIRA INTERESTELAR NA TERRA

Quanta matéria existe numa nuvem? À medida que a Terra gira em torno do Sol, e o sistema solar no seu conjunto gira em torno do centro da Via Láctea, o nosso planeta está a passar continuamente através do gás e da poeira do espaço. Na época actual o sistema solar encontra-se no centro de uma região das mais ténues, de forma que é difícil sentir e observar a presença da poeira interestelar a não ser através de observações realizadas fora do plano orbital da Terra. No entanto, no passado, o sistema solar esteve por várias vezes imerso em nuvens moleculares densas às quais pode ter retirado grandes quantidades de poeira e de gás.

No regime de estado estacionário das nuvens moleculares os processos de acreção e explosão fazem circular entre o gás e a poeira cerca de 75% dos átomos cósmicamente abundantes e das moléculas contendo os elementos voláteis O, C e N. Os restantes ~25% encontram-se no betume amarelo orgânico e refractário do manto interior dos grãos. Dos 75% de material circulante, cerca de 50% encontra-se em cada instante sobre os grãos de forma que ~65% do total da matéria orgânica está na poeira [17]. A partir destes dados podemos concluir que pelo menos 0,1% de toda a massa da Via Láctea se encontra na poeira. Por exemplo, numa nuvem molecular de raio igual a 1 parsec (~3 anos-luz) e com uma densidade de hidrogénio de $n_H = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, as moléculas orgânicas complexas têm só por si uma massa igual à do nosso sol.

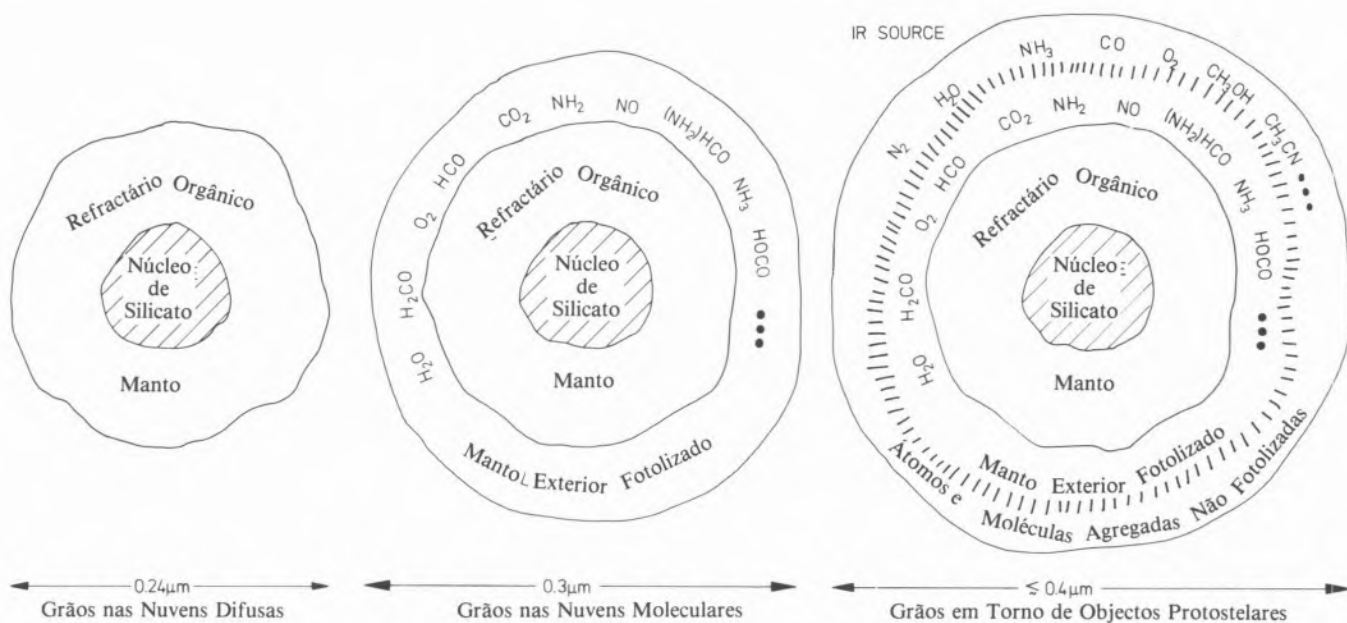


Figura 8

Modelos químicos dos grãos interestelares nas nuvens difusas e moleculares. As dimensões dos mantos nas nuvens moleculares aqui representados correspondem aproximadamente aos das nuvens do tipo BN. Nas nuvens protostelares o manto exterior poderá ser mais espesso

Acreção da matéria interestelar pela Terra primitiva. Existem diversos mecanismos através dos quais a matéria do espaço foi, e continua a ser, depositada sobre a Terra. Por exemplo, logo após a sua formação existiam enormes quantidades de fragmentos resultantes do processo de formação do sistema solar que bombardearam a superfície da Terra [25]. Para além disso, dado que se pensa que o sistema solar se formou e permaneceu alguns milhões de anos no seio de uma nuvem molecular complexa, ele terá continuado a agregar grandes quantidades de matéria interestelar durante esse período. No entanto, o conhecimento actual sobre o estado da superfície da Terra nesse período tão primitivo torna bastante improvável que os depósitos, mesmo que abundantes, de material prebiótico possam ter sobrevivido ou encontrado um ambiente propício. Por outro lado, dado que parece existir actualmente evidência de que a vida já estava presente na Terra há 3,8 mil milhões de anos, o problema resume-se em saber quando e como poderá ter havido deposição prebiótica à superfície terrestre durante os primeiros 700 milhões de anos ou talvez apenas num período de tempo ainda mais curto entre ~300 e 700 milhões de anos [26].

Dada a distância do sol ao centro galáctico, o sistema solar roda em torno desse centro com uma velocidade angular dupla da da estrutura espiral. Por conseguinte, dado que esta estrutura consiste em dois braços espirais principais e dado que o período de rotação galáctica do sistema solar é de cerca de 200 milhões de anos [27], o sol e a Terra passam todos os 110 milhões de anos através das elevadas concentrações de gás e poeira situadas nas orlas internas dos braços espirais (ver Figura 1). Isto é esquematicamente representado na Figura 9. Depois da formação do sistema solar já passámos pois cerca de 40 vezes através de um braço espiral. Por cada passagem através de um braço espiral a probabilidade de colisão da Terra com nuvens com uma densidade de hidrogénio de $n_H \sim 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$

pode ser estimada, na época actual, em 0,25. Se considerarmos como aproximação que há 4×10^9 anos a quantidade de matéria interestelar era cerca do dobro do seu valor actual, então concluímos que durante as primeiras centenas de milhões de anos a probabilidade de colisões com nuvens era cerca do dobro da actual. Devido a problemas de natureza observacional existe

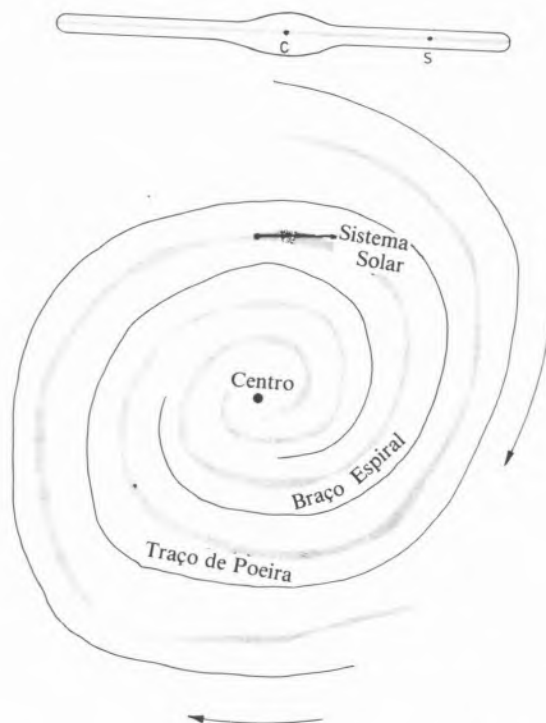


Figura 9

Diagrama esquemático de uma galáxia espiral vista de perfil e de topo, mostrando a concentração de poeira. Ilustra-se a posição e a velocidade relativa do sistema solar relativamente à estrutura espiral numa situação em que ele passa através de uma região concentrada em nuvens de poeira

uma maior incerteza relativamente ao número de nuvens com densidade $n_H \sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$. No entanto, se considerarmos como aproximação grosseira que o número de nuvens decresce proporcionalmente com a densidade da matéria, podemos concluir que durante os primeiros 700 milhões de anos a Terra terá passado uma vez através de uma nuvem muito densa ($n_H > 10^4 \text{ cm}^{-3}$) e que a passagem através de nuvens com densidade $n_H > 10^3 \text{ cm}^{-3}$ terá ocorrido 3 ou 4 vezes.

A velocidade de acreção de moléculas complexas prebióticas durante a passagem da nuvem é da ordem de 10^3 a 10^4 toneladas por ano. Dado que a duração da passagem através de uma nuvem típica é de 10^5 - 10^6 anos, a deposição total é de 10^8 a 10^{10} toneladas o que corresponde a 10^{-14} a 10^{-12} da massa total da Terra. Isto é de longe superior à biomassa da Terra.

Podemos provavelmente fazer a hipótese de que não há modificação da composição química da poeira quando esta é depositada sobre a Terra. Qualquer atmosfera actuaria neste caso como almofada, travando partículas de dimensões inferiores ao micron, sem as aquecer significativamente como acontece com os muito maiores meteoritos e até com as partículas de poeira interplanetária [29]. No entanto, se bem que os componentes não voláteis não fossem afectados, os constituintes mais voláteis do manto exterior da poeira seriam parcial ou totalmente evaporados devido ao aquecimento pelo Sol.

A poeira interestelar nos cometas. Aceita-se por consenso que os cometas são amostras representativas da matéria interestelar a partir da qual eles se formaram. Sendo assim, a sua composição química é essencialmente a da poeira interestelar na fase final da nébula pré-estelar.

Na Tabela V apresenta-se esta composição considerando que todos os átomos e moléculas do gás se depositam sobre a poeira. As colisões de cometas com a Terra forneceram indubitavelmente no passado quantidades substanciais, de matéria orgânica e certamente que muitas dessas colisões terão tido uma contribuição igual ou superior à da acreção directa de poeira interestelar. O impacto de um cometa pouco denso não conduz necessariamente à pirólise das moléculas complexas. Sendo assim a colisão poderia conduzir a uma concentração local de matéria orgânica relativamente elevada e susceptível de originar uma rápida evolução química ulterior.

TABELA V

Proposta de distribuição química, mássica e volúmica dos principais constituintes atómicos condensáveis num cometa

Componente	Fracção mássica	Fracção volúmica
Silicatos	0,20	0,08
Carbono	0,06	0,03
Radicais orgânicos muito complexos	0,19	0,21
H ₂ O	0,20	0,28
CO	0,03	0,04
CO ₂	0,04	0,05
Outras moléculas e radicais (N ₂ , HCN, H ₂ CO, HCO, O ₂ ,...)	0,27	0,31

CONCLUSÃO

A evolução química da matéria interestelar através de reacções em fase gasosa e em fase sólida conduz a

um enorme reservatório de moléculas orgânicas no espaço entre as estrelas. A impressionante amostra de moléculas orgânicas observadas no gás por métodos radioastronómicos não é mais do que uma pequena parte do total da matéria orgânica interestelar; a maior e mais complexa parte desta flutua nas partículas geladas de dimensões inferiores ao micron da poeira interestelar. A deposição de quantidades substanciais de poeira interestelar num planeta como a Terra ocorre com grande probabilidade durante os períodos primitivos de formação da crosta. Consideramos que a grande complexidade da matéria orgânica da poeira poderá ter sido adequada para fornecer os moldes químicos que conduziram à origem da vida nos primeiros períodos da formação da Terra, talvez antes da formação significativa de moléculas orgânicas complexas na atmosfera terrestre primitiva. Só um estudo laboratorial intensivo da evolução fotoquímica em fase sólida das partículas de poeira interestelar associada à análise química dos resíduos orgânicos poderá no entanto vir a confirmar esta hipótese.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi apoiado em parte por subsídios da Organização Holandesa para a Investigação Pura (ZWO) e pelo contrato da NASA n.º NGR 33-018-148. Agradeço sinceramente as contribuições de todos os meus colegas de departamento no Laboratório de Astrofísica da Universidade de Liden assim com as do Professor De Jong do Departamento de Farmacologia.

REFERÊNCIAS

1. L.E. Snyder, D. Buhl, B. Zucherman and S. Palmer, *Phys. Rev. Letters* 22, 679 (1969).
2. A.P.C. Mann and D.A. Williams, *Nature* 283, 721 (1980).
3. J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* 12, 240 (1971).
4. S.S. Hong and J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* 88, 194 (1980).
5. H.C. de Hulst, *Rech. Astr. Obs. Utrecht* 11, part 2 (1949).
6. H.J. Habing, *Bol. Ast. Inst. Ned.* 19, 421 (1968).
7. G.C. Pimentel, in *Formation and Trapping of Free Radicals*, eds. A.M. Bass and P. Boida, (Academic Press, N.Y.) capítulo 4, p. 69, 1960.
8. E.R. Danielson, N.J. Woolf and E.J. Gaustad, *Astrophys. J.* 141, 116 (1965).
9. See 1.
10. J.M. Greenberg, A.J. Yench, J.W. Corbett and H.L. Frisch, *Mem. Soc. Roy. Sciences Liège*, 6.ª série, Tomo III, 425-463, 1972.
B. Khare and C. Sagan, in *Molecules in the Galactic Environment*, eds. M.A. Gordon and L.E. Snyder (Wiley and Sons, N.Y.), 1973.
11. S.L. Miller, *Science* 117, 528 (1953).
12. W. Hagan, L.J. Allamandola and J.M. Greenberg, *Astrophys. & Sp. Sci.* 65, 215 (1979).
13. J.M. Greenberg, in *Submillimetre Wave Astronomy*, eds. J.P. Phillips and J.E. Beckman, Cambridge University Press, 1982, a publicar.
14. T. de Jong, A. Dalgarno and W. Boland, *Astron. Astrophys.* 91, 68 (1980).
15. J.M. Greenberg, in *Molecules in the Galactic Environment*, eds. M.A. Gordon and L.E. Snuder, J. Wiley and Sons, N.Y., 1973, p. 94.
16. J.M. Greenberg, in *Stars and Star Systems*, ed. B.E. Westerlund, Reidel, Dordrecht, 1979, p. 177.
17. L. D'Hendecourt, L.J. Allamandola, F. Baas and J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* (1982) a publicar.
18. A.W. Schwartz and A.B. Voet, comunicação privada.

19. D.A. Allen and D.T. Wickramasinghe, *Nature* **94**, 539 (1981).
C.E.P.M. van de Bult, L.J. Allamandola and J.M. Greenberg,
Uma análise laboratorial em curso.
20. F. Hoyle, M.C. Wickramasinghe, S. Al-Mufit, A.H. Olavesen
and D.T. Wickramasinghe, *Astrophys. Sp. Sci.* (1982) a
publicar.
21. Trabalho em colaboração com o Professor H.J. de Jong,
Leiden.
22. F.M. Johson, in *Interstellar Grains*, eds. J.M. Greenberg and
T.P. Roark, NASA SP-140, 1967, p. 229.
23. J.M. Greenberg, in *Comets*, ed. L. Wilkening (Univ. of Arizona
Press), 1982, p. 131.
- W. Hagen, A.G.G.M. Tielens and J.H. Greenberg, *Astron. As-
trophys.* **117**, 132 (1983).
24. A.G.G.M. Tielens and W. Hagen, *Astron. Astrophys.* (1982).
25. D.G. Ashworth, in *Cosmic Dust*, ed. J.A.M. McDonnell, (J Wi-
ley & Sons), 1978, p. 427.
26. C. Ponnampuruma, ed. *Comets and the Origin of Life*, Reidel,
Dordrecht).
27. B.J. Bok, *Scientific American*, March, 1981.
28. R.J. Talbot, Jr. and M.J. Newman, *Astrophys. J. Supplement*
34, 295 (1977).
29. D. Brownlee, in *Cosmic Dust*, ed. J.A.M. McDonnell, J. Wiley,
N.Y., 1978, p. 295.



SOPOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE - SERVIÇO

ESCOLHA - EFICIÊNCIA

PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!

Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12-1.º
TEL. 259 44 62

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P

A INOVAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA QUÍMICAS E O SEU CONTRIBUTO PARA O DESENVOLVIMENTO

J.M.G. Caraça
Técnico da Empresa Geral do Fomento

RESUMO

É feita uma breve caracterização do sistema científico e tecnológico português realçando os aspectos relacionados com a inovação industrial, em especial no domínio da química. É referido o contributo do esforço inovador em engenharia e tecnologia químicas para a satisfação correcta dos objectivos do desenvolvimento sócio-económico no médio prazo. Mencionam-se aspectos de que se pode revestir a actividade de empresas de consultoria na transferência de conhecimentos e experiência para o exterior.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento económico assenta fundamentalmente nas modificações inovadoras introduzidas ao nível do sistema produtivo. O processo de inovação industrial tem como forças base o investimento realizado pelas empresas e o fomento das actividades relacionadas com a produção e difusão de conhecimentos tecnológicos aplicáveis no processo produtivo.

Naturalmente, as diversas empresas utilizam diferentes estratégias no accionamento dos instrumentos que visam a modernização das suas fábricas e equipamentos e os objectivos de expansão.

No caso de países como Portugal, além da exploração dos resultados da I&D realizada internamente pelas empresas, a compra, em especial a importação, da tecnologia assume um papel central em matéria de inovação.

Há basicamente dois caminhos diferentes para a criação de novos conhecimentos que possibilitam o processo de *inovação*, ou seja, o desenvolvimento de novos produtos ou processos com vista à sua utilização eficaz no sistema produtivo: (i) a realização de I&D orientada para os objectivos do desenvolvimento económico — que pode consistir num esforço de investigação (I) e desenvolvimento experimental (D) “autónomo” ou, por outro lado, corresponder a um esforço de desenvolvimento experimental “acrescentado”, proveniente de uma actividade de assimilação e adaptação de tecnologia estrangeira⁽¹⁾; e (ii) a aquisição de tecnologia ao exterior.

No caso (i) há uma intervenção activa do sistema científico e tecnológico nacional; no caso (ii) uma dependência directa do sistema produtivo português em relação aos conhecimentos gerados nos sistemas científicos e tecnológicos de outros países fornecedores de tecnologia — resultado comercializável da I&D aí efectuada.

2. O SISTEMA CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO NACIONAL

Para analisar a situação actual no nosso país vamos, primeiramente, precisar a noção de *sistema científico e tecnológico* (SCT).

O SCT é o conjunto articulado dos recursos científicos e tecnológicos (humanos, financeiros, institucionais e de informação) e das actividades organizadas com vista à descoberta, invenção, transferência e fomento da aplicação de conhecimentos novos, a fim de se alcançarem os objectivos nacionais no domínio económico e social⁽²⁾.

O SCT é pois constituído, em termos de execução das actividades científicas e tecnológicas, por “unidades de investigação” que se agrupam em quatro sectores: os Laboratórios e Institutos do Estado, as unidades ligadas ao Ensino Superior, as Instituições privadas sem fins lucrativos e as Empresas.

O funcionamento mais ou menos eficaz das unidades de investigação do SCT e a articulação entre os vários sectores de execução podem ser avaliados através do recurso a indicadores de natureza económica, que embora não meçam a produtividade científica e tecnológica, fornecem informação sobre os fluxos financeiros e a sua repartição adentro do SCT — estão neste caso os indicadores relativos ao financiamento dos trabalhos de I&D e às despesas totais em actividades de I&D.

Estando sobretudo interessados em analisar o contributo do SCT para o desenvolvimento, daremos algum realce à produção das unidades de investigação do sector das empresas bem como à ligação entre estas e outros sectores de execução.

A fim de ponderarmos a situação em Portugal dos outros países do globo, vamos utilizar como principais indicadores a despesa total em I&D realizada anualmente (DTID) comparando-a com o produto nacional bruto (PNB) ou produto interno bruto no mesmo ano (PIB); usaremos também os valores da DTID per capita (DTID/hab.) no referencial do produto nacional bruto per capita (PNB/hab.).

Se representarmos num gráfico os valores de DTID/PNB em função de DTID/hab., obtemos pontos que se situam ao longo das linhas rectas correspondentes a valores constantes de PNB/hab., visto $DTID/hab. = PNB/hab. \times DTID/PNB$. Um gráfico deste tipo tem a vantagem de tornar mais aparentes os vários "blocos" de desenvolvimento. Os valores de DTID/PNB e DTID/hab. em 1967 e em 1975 para alguns países do Mundo estão apresentados na Figura 1⁽³⁾.

ressaltam uma zona de PNB/hab. entre \$2000 e \$3000 (1975) e uma outra, onde se encontra Portugal, correspondente a um PNB/hab. menor que 2000 dólares.

Por outro lado, a evolução apontada sugere uma manutenção destas classes, ao longo do tempo, com algumas (ligeiras) excepções. Sumarizando, o valor da despesa total em I&D tem que ver com a capacidade de absorção e regeneração do SCT, com o nível de desenvolvimento económico e com a articulação do SCT com o sistema de produção.

Os valores mais recentes da despesa total em I&D apurados em Portugal são respectivamente .33% do PNB em 1978⁽⁴⁾ e .35% do PNB em 1980⁽⁵⁾. Traduzirá este acréscimo a dinamização e o aumento da capacidade de resposta do SCT nacional às necessidades de desenvolvimento do nosso país? Para o saber teremos de prosseguir um pouco mais a análise do SCT que estamos a

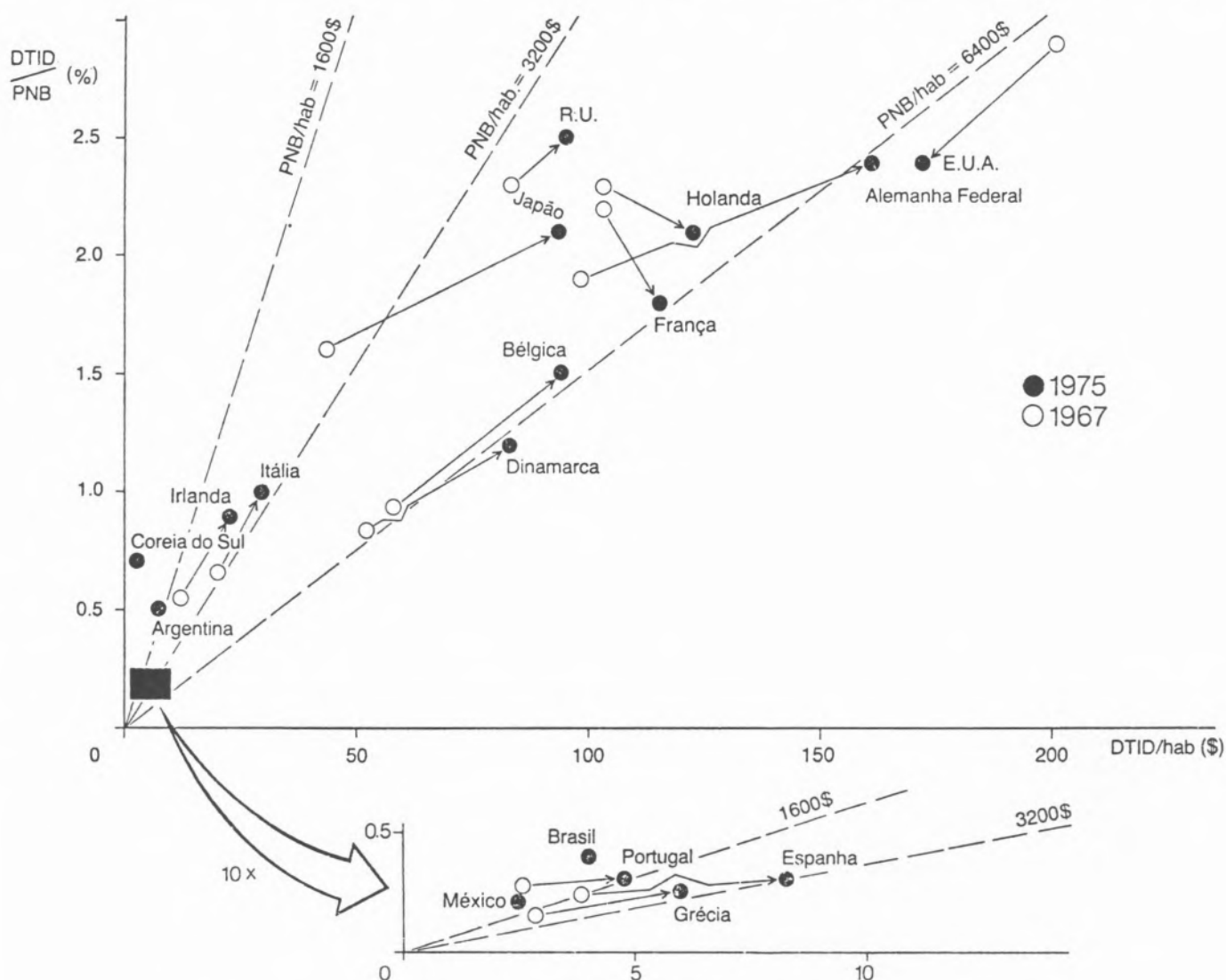


FIGURA 1
Despesa total em I&D per capita e em função do PNB (a preços de 1975) — ver ref.⁽³⁾

As conclusões que se tiram da Figura 1 são interessantes: embora os valores do PNB per capita sejam grandemente variáveis de país para país, detecta-se facilmente uma zona de países com PNB/hab. da ordem dos \$6000 (1975) — é a zona dos países desenvolvidos; além desta

empreender. Particularmente importante para esta questão é determinar a fracção da despesa total em I&D (DTID) que é gasta no sector das empresas, visto o esforço em I&D industrial ser directamente ligado ao sector produtivo.

Os valores para países de CEE, Estados Unidos e Japão em 1975⁽⁶⁾ bem como para Portugal em 1976, 1978⁽⁴⁾ e 1980⁽⁵⁾ são apresentados no Quadro 1.

QUADRO I

Intensidade de esforço de I&D industrial em 1975
(I&D no sector das empresas)^(4,5,6)

(Em percentagem)

PAÍS	Despesa em I&D industrial DTID
E.U.A. Japão	68 57 ..
Alemanha Federal Bélgica Dinamarca França Holanda Irlanda Itália Reino Unido	63 64 41 60 54 31 56 62
Portugal (1976) Portugal (1978) Portugal (1980)	21 13 28.5

Da análise do Quadro 1 constata-se a pequena parcela que as actividades de I&D industrial assumem em Portugal, em comparação com as dos outros países apresentados, apesar de se poder notar um crescimento favorável deste indicador em relação a 1980.

Informação complementar a esta é-nos fornecida pela consideração da percentagem da despesa total em

QUADRO 2

Contribuição do sector das empresas para o financiamento da despesa total em I&D em 1975^(4,5,6)

PAÍS	%
E.U.A. Japão	43 57
Alemanha Federal Bélgica Dinamarca França Holanda Irlanda Itália Reino Unido	50 63 37 39 50 31 51 41
Portugal (1976) Portugal (1978) Portugal (1980)	19 12 26.5

I&D financiado pelas empresas — tal valor, quando comparado com os valores contidos no Quadro 1 mostra a medida em que os vários Governos e Administrações Públicas financiam o esforço de I&D industrial em cada caso. Os valores para os mesmos países ⁽⁶⁾ bem como para Portugal^(4,5) são apresentados no Quadro 2.

Da comparação dos dados do Quadro 2 com os do Quadro 1 pode verificar-se haver um grupo de quatro países industrializados (EUA, Alemanha Federal, França e Reino Unido), em relação aos quais os respectivos governos financiam fortemente as actividades de I&D industrial — este facto está ligado com o esforço de investigação para a defesa — ao passo que nos restantes países o sector das empresas financia quase toda a I&D que nele é realizada, havendo, consoante os casos, um financiamento por parte do Estado que representa alguns por cento da DTID.

Dado que na comparação destes quadros se podem apenas considerar valores globais e não detectar fluxos de financiamento entre sectores do SCT, vamos considerar explicitamente no Quadro 3 os valores do financiamento por parte do Estado do esforço de I&D industrial⁽⁷⁾.

O grupo de países industrializados anteriormente referido destaca-se nitidamente (EUA, Alemanha Federal, França e Reino Unido) se considerarmos a percentagem da despesa de I&D no sector das empresas financiadas através das dotações orçamentais do Estado; pode inclusivamente verificar-se que este financiamento de I&D industrial é uma parcela considerável do orçamento anual destes países dedicado a I&D — como se viu, este comportamento está sobretudo ligado às questões da defesa e da soberania.

Por outro lado se compararmos as duas últimas colunas do Quadro 3, podemos avaliar da parcela de fundos de origem governamental que é afectada ao objectivo (do desenvolvimento sócio-económico) “promoção do desenvolvimento industrial” em função da parcela afectada ao sector empresarial. Verifica-se assim que nos quatro países industrializados acima mencionados no sector empresarial são financiadas actividades de I&D que correspondem a outros objectivos que não “desenvolvimento industrial” ao passo que em países como a Irlanda e Portugal se passa exactamente o contrário, isto é, o financiamento deste objectivo tem como receptores unidades de investigação fora do sector empresarial, nomeadamente os laboratórios e institutos do Estado. Finalmente, em países como o Japão, Bélgica, Dinamarca, Holanda e Itália os montantes destinados a I&D industrial por parte do Estado são da ordem dos afectos a “desenvolvimento industrial”, embora não necessariamente referentes aos mesmos programas.

Como elementos de reflexão adicional, há a considerar que em termos de dimensão, são as grandes empresas as que obtêm a maior parte do financiamento governamental e/ou público: com efeito, na generalidade, o desenvolvimento das actividades de I&D industrial aparece ligado a efeitos de limiar^(6,7). Visto nesta perspectiva o esforço de I&D industrial em Portugal e sua comparação com outros países, põe-se a questão de saber se será através da via “autónoma” ou “acrescentada” (realização de I&D) que o sector empresarial repousa a fim de suportar o esforço de *inovação* industrial. A resposta para o caso do nosso país salda-se com uma negativa: é através da segunda via apontada atrás (a “dependente”), a importação de conhecimentos científicos e tecnoló-

QUADRO 3
Financiamento por parte do Estado do esforço de I&D industrial em 1975(7)

PAÍS	Financiamento da I&D industrial por parte do Estado		Financiamento do objectivo "Desenvolvimento Industrial" por parte do Estado em % do financiamento total por parte do Estado
	em % da despesa em I&D no sector das empresas	em % do financiamento total por parte do Estado	
E.U.A.	36	45	1
Japão	2	3	7
Alemanha Federal	18	24	7
Bélgica (1973)	8	10	13
Dinamarca	7	N.D.	10
França	25	36	12*
Holanda	4	4	5
Irlanda	5	2	21
Itália	7	7	10
Reino Unido	31	34	10
Portugal (1976)	5	2	20

* 1976

N.D. — Não disponível.

gicos, que o sistema produtivo satisfaz as suas necessidades em matéria de inovação.

Comparemos o valor da importância gasta com compra de tecnologia ao exterior⁽⁸⁾ com a despesa total em I&D: o valor deste indicador⁽⁹⁾, que em 1978 era da ordem de 1.16 (DTID/compra de tecnologia), assume em 1980 o valor de .98, confirmando as considerações tecidas sobre a importância fundamental do processo de importação de tecnologia na modernização do sistema produtivo nacional⁽¹⁰⁾. Por outro lado, a relação entre os custos da tecnologia importada e as receitas com tecnologia exportada (balança de pagamentos tecnológicos) era, em 1978, da ordem de 30/1⁽⁹⁾.

É patente, pois, a situação de dependência em relação aos conhecimentos vindos do exterior, do nosso sector produtivo.

Torna-se necessário portanto um esforço coerente e concertado de dinamização das actividades geradoras de novos conhecimentos e da sua aplicação e utilização eficazes no sistema produtivo. No curto prazo, a via mais adequada, tanto em termos de mobilização de recursos externos ao SCT como de capacidade de absorção do mesmo SCT, parece passar pela aquisição de tecnologia, no entanto, devendo acompanhar-se este processo por um esforço de adaptação e assimilação dessa tecnologia, de modo a tornar o contributo da inovação "acrescentada" mais considerável.

Tal processo produzirá sem dúvida uma variação da razão DTID/compra de tecnologia no sentido descendente, mas que será acompanhada simultaneamente por uma descida apreciável da razão que traduz a balança de pagamentos tecnológicos.

3. AS INDÚSTRIAS QUÍMICAS E CONEXAS

A análise até aqui efectuada teve apenas em conta os aspectos globais do SCT, não se tendo situado nem apre-

ciado ainda o conjunto das indústrias químicas e conexas nem o seu contributo para o esforço de I&D industrial no nosso país. A consideração do conjunto global das empresas existentes merece agora ser completada com um estudo mais específico da intensidade de investigação das indústrias transformadoras, que, sem dúvida, constituem a parte substancial da capacidade de inovação industrial de qualquer país. Dentro do sector das indústrias transformadoras, especial referência será feita ao conjunto das indústrias químicas e conexas (classe 35 da C.A.E.).

Com efeito, a percentagem da despesa total em I&D industrial correspondente às indústrias transformadoras era igual ou superior a 90% nos países da CEE em 1975 (à excepção da Dinamarca, em que o seu valor se situava em cerca de 83%), no Japão e nos Estados Unidos⁽⁶⁾.

As percentagens correspondentes em Portugal eram de 85% em 1978⁽⁴⁾ e de 71% em 1980⁽⁵⁾.

A intensidade do esforço de I&D industrial nas indústrias transformadoras pode ser avaliado através da razão entre a despesa total em I&D nas indústrias transformadoras (DTIDIT) e o produto interno bruto dessas mesmas indústrias (PIBIT). Os seus valores para o conjunto de países referido em 1975 é apresentado no Quadro 4(4,5,6,8,11).

Como se vê, a intensidade do esforço de I&D industrial é reduzido, nas indústrias transformadoras portuguesas, se tivermos em conta os valores correspondentes aos países listados. Se considerarmos, como vimos atrás, que a compra de tecnologia ao exterior é a via seguida na modernização das nossas empresas e utilizarmos o seu valor como indicador (em função do PIBIT), mesmo assim podemos verificar que os valores obtidos continuam a ser baixos (comparativamente), embora não tão desfavoráveis.

O significado que se apreende destes dados é o

QUADRO 4
Intensidade do esforço em I&D das indústrias transformadoras em 1975(4,5,6,8,11)

(Em percentagem)

PAÍS	DTIDIT/PIBIT*
E.U.A.	5,7
Japão	3,1
Alemanha Federal	3,7
Bélgica	3,0
Dinamarca	1,4
França	3,6
Holanda	3,7
Irlanda	0,9
Itália	1,7
Reino Unido	4,4
Portugal (1978)	0,11
Portugal (1980)	0,21
Portugal (1978)	0,66**
Portugal (1980)	0,87**

* Ao custo dos factores.

** Valor da compra de tecnologia ao exterior pelo sector das indústrias transformadoras, em relação ao PIBIT.

seguinte: as indústrias transformadoras portuguesas não *inovam* em termos que as tornem competitivas em relação à concorrência por parte de outros países, em particular os da CEE.

Para terminar esta breve análise do sistema de I&D industrial debruçemo-nos um pouco sobre o sector das indústrias químicas e conexas. Como se sabe, este sector é habitualmente considerado no grupo das "indústrias de ponta", pois possui os mais altos ratios investimento/emprego⁽¹⁰⁾, além de constituir o sector dominante em termos de aquisição de tecnologia⁽⁸⁾.

Utilizaremos como indicador a intensidade do esforço de I&D industrial nas indústrias químicas e conexas expressa através da despesa em I&D (DTIDIQ), comparando-a com o produto interno bruto das indústrias químicas (PIBIQ). Os valores respectivos para o conjunto de países da CEE referido (à excepção da Holanda) e para Portugal é apresentado no Quadro 5(4,5,6,8,11).

Como se vê, a intensidade do esforço em I&D no sector da química e, nos países listados, incluindo Portugal, superior ao valor médio global das indústrias transformadoras, atestando assim a designação acima referida que habitualmente é associada às indústrias químicas conexas.

Façamos agora uma comparação da relação intensidade do esforço em I&D entre a indústria química e as indústrias transformadoras em Portugal e em três países da CEE, nomeadamente a França, a Bélgica e a Irlanda. A razão da escolha destes três países foi a seguinte: em França, as indústrias químicas despendem consideravelmente menos em I&D que a média das indústrias químicas do conjunto da CEE; na Bélgica, a situação é

oposta, isto é, a intensidade em I&D da indústria química belga é consideravelmente superior a essa média; e, finalmente, a Irlanda por ser um país menos desenvolvido, com um considerável peso do sector primário.

Comparando portanto os dados dos Quadros 4 e 5 nos casos referidos obtêm-se os seguintes valores para a relação intensidade em I&D químicas/transformadoras no ano de 1975: em França 2.2, na Bélgica 4.3, na Irlanda 3.3, ao passo que em Portugal essa relação correspondia a 1.7 em 1978, subindo para 3.5 em 1980. Se, como apontámos atrás, considerarmos o custo da tecnologia importada como uma "despesa equivalente" em I&D, que funciona na situação presente como o mecanismo dominante de inovação, obtemos os seguintes valores para a indústria química: 3.1, em 1978 e 3.6, em 1980. Em guisa de conclusão poderemos afirmar que as indústrias químicas necessitarão efectuar um tremendo esforço motor com vista ao desenvolvimento nos próximos anos.

4. O ESFORÇO INOVADOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA QUÍMICAS

Põe-se no entanto a questão pertinente de saber por onde orientar e intensificar o esforço inovador no domínio da química. Uma parcela significativa será constituída pelo esforço do sector produtivo, para o qual a selecção de áreas de investimento bem como a escolha criteriosa de tecnologias, com vista à sua assimilação e adaptação pelo SCT são tarefas prementes; outra parcela terá que ver com o esforço que o Estado será capaz de canalizar com vista à satisfação dos objectivos do desenvolvimento sócio-económico no médio prazo. Mais, estas duas vias deverão concertar-se pois o esforço de desenvolvimento é um contínuo diálogo entre o presente e o futuro. As metas do desenvolvimento no horizonte dos próximos dez anos foram quantificados e as implicações e o contributo do esforço de investigação

QUADRO 5
Intensidade do esforço em I&D das indústrias químicas e conexas em 1975(4,5,6,8,11)

(Em percentagem)

PAÍS	DTIDIQ/PIBIQ*
Alemanha Federal	10,7
Bélgica	12,8
Dinamarca	5,3
França	7,8
Irlanda	3,0
Itália	4,8
Reino Unido	10,0
Portugal (1978)	0,19
Portugal (1980)	0,74
Portugal (1978)	2,20**
Portugal (1980)	3,27**

* Ao custo dos factores.

** Valor da compra de tecnologia ao exterior pelo sector das indústrias químicas, em relação ao PIBIQ.

científica e tecnológica para a sua prossecução foram estimadas com base num estudo de identificação de áreas prioritárias para I&D⁽¹²⁾.

Nesse estudo, são equacionadas três fases para o processo de desenvolvimento científico e tecnológico: (i) o curto prazo (que implica o recurso a medidas directas e incentivos fiscais e o recurso ao investimento estrangeiro); (ii) o médio prazo (que corresponde à criação de capacidade de assimilação da tecnologia importada); e (iii) o longo prazo (que corresponde à criação de uma capacidade inovadora que alimente e auto-sustente o desenvolvimento sócio-económico). O papel importante a desempenhar pela engenharia e tecnologia químicas em todo este processo também foi objecto de atenção por parte dos grupos de especialistas que colaboraram no estudo citado⁽¹²⁾.

Assim, partindo da análise de intensidade da interacção entre os domínios do conhecimento científico e tecnológico e os diversos objectivos sócio-económicos, é possível detectar a contribuição *crucial* do esforço inovador em engenharia e tecnologia químicas para a correcta operação das indústrias químicas finas (derivados dos resinosos; princípios activos para pesticidas e insecticidas; corantes; farmacêuticos; agar-agar; misturas odoríferas), para implementar a caracterização tecnológica e o aproveitamento integrado de minerais e rochas industriais, para o eficaz aproveitamento dos recursos energéticos nacionais, para o desenvolvimento da utilização de novas fontes de energia, bem como para desenvolver as tecnologias de produção de combustíveis sintéticos, nomeadamente para substituição dos produtos de petróleo. Verifica-se ainda ser necessário um contributo *importante* do esforço inovador em engenharia e tecnologia químicas para o incremento da qualidade dos vinhos, através da melhoria da tecnologia vinícola; para a produção de papéis especiais e de qualidade, novos produtos derivados dos recursos lenhosos e valorização dos desperdícios da floresta; para a melhoria dos processos de metalurgia do cobre, zinco, chumbo e tungsténio, a produção de ligas especiais e desenvolvimento das aplicações dos respectivos produtos e produção de novos materiais metálicos; de uma maneira geral para alcançar os objectivos definidos nos sectores estratégicos da energia e dos recursos mineiros; e ainda para a criação de condições satisfatórias de bem estar e salubridade nos domínios do abastecimento de água potável, de drenagem e depuração de águas residuais e de limpeza pública, remoção e tratamento de destino final dos lixos.

Como se vê, trata-se de uma vasta e complexa malha de contribuições interligadas, pelo que a definição e implementação de programas nacionais integrados que se centrem nos objectivos visados é da maior importância.

Dada a complexidade do esforço, também, como se viu atrás, a cooperação e articulação entre as entidades e instituições governamentais e o sector empresarial é condição necessária do sucesso de todo o esforço inovador.

As grandes medidas de política científica e tecnológica que urge implementar devem centrar-se, por virtude do que foi exposto:

- (i) na formação de recursos humanos qualificados;
- (ii) na instalação de capacidade científica e tecnológica; e
- (iii) na criação de um clima favorável à inovação.

Em resultado de toda esta actividade, conhecimentos científicos e tecnológicos serão gerados e uma considerável experiência industrial será ganha adicionalmente. Nas áreas prioritárias para onde o esforço inovador em engenharia e tecnologia químicas se dirigirá haverá por certo capacidade criada que poderá, com grande vantagem, ser transferida para outros países. Esta parece ser uma conclusão lógica e segura da análise efectuada.

5. AS EMPRESAS DE CONSULTORIA

Importa, ainda que brevemente, referir a inserção das empresas de consultoria no SCT e o seu papel na transferência de conhecimentos e experiência para o exterior.

Os estrangulamentos detectados no SCT nacional, bem como os valores dos indicadores científicos e tecnológicos no que respeita a Portugal, mostram claramente a existência de "opacidade" nas interfaces Universidade-Indústria e Laboratórios Nacionais-Indústria. A "dificuldade" de transferência de informações através destas interfaces, em termos gerais, traduz uma menor eficácia do SCT e concomitantemente priva o sector produtivo de um potencial dinamizador do seu esforço de inovação.

É precisamente no "gap" actualmente existente nas interfaces Universidade-Indústria e Laboratórios Nacionais-Indústria que a actividade das empresas de consultoria é relevante, assumindo inclusivamente primordial importância nos aspectos ligados com o reforço e desenvolvimento do SCT.

As empresas de consultoria, que podem pois ser encaradas, numa primeira fase, como pontes, ligando subsectores até aí quase estanques do SCT, têm um papel preciso a desempenhar, quer a nível interno, quer na transferência de conhecimentos tecnológicos e experiência industrial para o exterior. Neste último aspecto, em virtude do seu modo de operação, o papel dinamizador das empresas de consultoria é crucial.

Funcionando como canais de assimilação de tecnologia, as actividades que as empresas de consultoria poderão realizar com vista à operação eficaz das interfaces Universidade-Indústria e Laboratórios Nacionais-Indústria situam-se principalmente nas áreas de formação de pessoal, da criação de tecnologia própria e da condução de programas de investigação comuns.

As dificuldades e desafios à sociedade portuguesa encontram-se formulados de há largo tempo a esta parte. Poderá o correcto equacionamento das respostas *dinamizar* o adequado esforço de desenvolvimento?

REFERÊNCIAS

- (1) J.M. Rolo, «Política científica e técnica, especialização tecnológica e inovação: Fundamentos e linhas de acção», *Análise Social XV* n.º 58 (1979) 255.
- (2) «An introduction to policy analysis in science and technology», *Science policy studies and documents*, n.º 46, UNESCO, 1979.
- (3) J.M.G. Caraça, «O financiamento das actividades de I&D no médio prazo», *Análise Social*, em publicação.
- (4) «Recursos em Ciência e Tecnologia — Portugal 1978», JNICT, 1981.
- (5) Inquérito ao potencial científico e tecnológico nacional referente a 1980 — dados preliminares, SIAR/JNICT, comunicação particular, 1982.
- (6) M.D. Blossier, «Analyse des potentiels de recherche et de développement des États Membres de la Communauté Européenne», CEE, CREST/1211/79.

- (7) Science Resources Newsletter, DSTI/OCDE n.º 4, 1979.
(8) V.C. Simões, «Pagamentos por tecnologia: alguns elementos estatísticos», *Investimento e Tecnologia 1* (1982) 27 e comunicação particular, 1982.
(9) J.M.G. Caraça, «As actividades de I&D e o desenvolvimento económico», *Análise Social XVII* n.º 63 (1980) 613.
(10) Fernando Gonçalves e J.M.G. Caraça, «Investigação e tecnologia na indústria transformadora portuguesa», *Análise Social*, em publicação.
(11) Relatório da Gerência de 1980, Banco de Portugal, Lisboa, 1981.
(12) J.M.G. Caraça e J. de D.R.S. Pinheiro, «Identificação de áreas prioritárias para I&D», JNICT, 1981.

A QUÍMICA EM PORTUGAL TAMBÉM TEM HISTÓRIA O Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa

Trabalho realizado por:

**João Manuel do Rosário Miranda
e Ana Cristina Gonçalves Torres**

*no âmbito da cadeira de Sociologia das Ciências da FCL (1982/83),
sob a orientação da Prof. Ana Luísa Janeira*

O Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa (CECUL) nasceu por despacho de 13 de Janeiro de 1976, do Secretário de Estado do Ensino Superior e Investigação Científica, a partir da reunião de pessoal investigador e auxiliar do Núcleo de Química-Física da Comissão de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura, com o pessoal do denominado LQ/3, ambos em funcionamento na FCL.

As origens do Núcleo de Química-Física, a cuja história se encontra ligado o nome do Prof. Fernando Carvalho Barreira, podem fazer-se remontar em última análise a 1952, ano em que foi criada interinamente na dependência do IAC a Comissão de Estudos de Energia Nuclear, com os vários Centros por ela coordenados, entre os quais um Centro de Física e Radioisótopos instalado no pavilhão D do Instituto Português de Oncologia, cedido para o efeito. O Prof. F. Barreira, que tinha já participado em projectos de investigação experimental no domínio da Electroquímica (estudo do potencial de semi-elementos formados por um metal e uma solução electrolítica isenta de catiões desse metal) no Centro de Estudos de Física da FCL sob a orientação do Prof. Júlio Palacios, durante o curso e após a conclusão deste (1949), integrou-se no Centro de Física e Radioisótopos como bolseiro. O seu trabalho versava então fundamentalmente o estudo do comportamento de eléctrodos de gotas de mercúrio, absorção iónica nas camadas superficiais de soluções, corrosão, e determinação de viscosidades de soluções iónicas em solventes orgânicos (continuando assim em parte a orientação iniciada na Faculdade), além de alguns estudos sobre Radioactividade, grande parte dos quais em colaboração com o Prof. M.F. Laranjeira, que integrava também o Centro.

Mais tarde, em 1964, devido a um subsídio da Fundação C. Gulbenkian para a aquisição de um espectrógrafo de massa, a Comissão, na altura presidida pelo Prof. Herculano de Carvalho, procedeu à construção de um edifício na cerca do Instituto Superior Técnico (mais tarde Complexo Interdisciplinar) com vista à instalação do aparelho e de vários laboratórios; a linha de trabalhos do Prof. F. Barreira é então transferida para o novo edifício. Figurava já entretanto na mente deste investigador o projecto de instalar a sua linha na FCL, onde desempenhava funções docentes, constituindo um núcleo de investigação autónomo.

Dificuldades de vária ordem impediram a concretização imediata do projecto, que apenas foi retomado em 1965, sendo-lhe dada execução no ano seguinte (em que o Prof. F. Barreira concorreu ao cargo de catedrático deixado vago pelo Prof. D. António P. Forjaz), mediante a adaptação de um laboratório de análises situado no 1.º andar do Departamento de Química da Faculdade, e que se encontrava em profunda decadência por falta de pessoal e verbas. A mudança para as novas instalações do agora constituído Núcleo de Química-Física concretizou-se em Janeiro de 1967. A actividade então desenvolvida versava o estudo de propriedades de transporte de soluções e sais fundidos, como a determinação de condutibilidades eléctricas e viscosidades, bem como medidas de radioactividade atmosférica, além de outros trabalhos na esteira dos que vinham sendo efectuados desde 1952. O corpo de investigadores, dirigido pelo Prof. F. Barreira, dividia-se em vários grupos, cada um dos quais versando um determinado tipo de trabalhos; estes investigadores eram em grande parte docentes. De salientar que, devido às dificuldades da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, grande parte do material foi feito no próprio Núcleo, mediante a colaboração de um serralheiro mecânico e um soprador de vidro nas suas horas livres, o que ainda actualmente se mantém.

Por outro lado, os trabalhos de investigação de Cinética Química na FCL tiveram o seu início com o Prof. César A.N. Viana que, ainda estudante (1954), se integrou no Grupo de Investigação do Laboratório de Radioquímica como bolseiro, sob a orientação da Prof. Branca Edmée Marques, dedicando-se então ao estudo de técnicas analíticas necessárias para a resolução de problemas em Radioquímica. Já licenciado, desenvolve após 1958 trabalhos de pesquisa sobre a radioactividade da água das chuvas (em colaboração com a Prof. B.E. Marques e da dr.ª M. Regina Grade) e métodos para a detecção de quantidades muito pequenas de Césio-137. Com uma bolsa de estudos do IAC parte em 1962 para Southampton (Inglaterra) onde, no grupo do Prof. Graham J. Hills (com quem já o Prof. F. Barreira tinha preparado a sua tese de agregação e efectuado vários trabalhos) se especializou em problemas de Termodinâmica e Cinética de reacções químicas em solução, bem como várias questões de Electroquímica e técnicas de alta pressão; esse trabalho permitiu-lhe a elaboração da tese com que

obteve o grau de "Doctor of Philosophy" e serviu de base para a tese «*Termodinâmica e Cinética de Reações de Hidrólise*», com a qual se doutorou pela Universidade de Lisboa. Ao regressar a Portugal, o Prof. César Viana prosseguiu na FCL vários trabalhos na linha dos iniciados em Southampton; dada a falta de espaço disponível e de verbas, os trabalhos efectuam-se no Laboratório de Radioquímica, apesar do seu carácter diferente.

Em 1970 procedeu-se a uma reforma no seio do IAC, mediante a criação de projectos de investigação com designações codificadas (neste caso LQ, iniciais de Lisboa e Química), a serem codificados a Centros de Estudos, Departamentos das Faculdades ou pessoas individuais (por 2 a 3 anos) que os solicitassem. Deste modo, coube ao Núcleo de Química-Física o projecto designado LQ/1, tendo como objectivo o estudo de processos de transporte e de equilíbrio em soluções iónicas, sendo atribuídos ao Centro de Estudos de Radioquímica os projectos LQ/2 (sob a direcção da Prof. B.E. Marques) e LQ/3. A orientação deste último, designado «*Termodinâmica de Processos Cinéticos em Solução*» foi confiada ao Prof. César Viana que, juntamente com os seus colaboradores, consegue adaptar uma área perto dos telhados da Faculdade (que antes não possuía água, electricidade nem janelas) para a instalação do laboratório do Projecto, efectuada em Janeiro de 1971, sendo o material na sua maioria executado nas oficinas do Complexo Interdisciplinar (hoje SAIDI). Surgiram ainda na Secção de Química o projecto LQ/4 (da responsabilidade do Prof. Kurt Jacobsohn e posteriormente extinto) e um quinto projecto, de carácter pessoal, dirigido pela Prof. Marieta da Silveira.

EM 1975, nova reforma leva à "fusão" dos vários projectos em Centros de Investigação inscritos às Universidades: no caso da FCL, e na impossibilidade de chegar a um acordo que permitisse a criação de um único Centro (o que acontecera nos Departamentos de Química das Faculdades do Porto e Coimbra), os projectos LQ/1 e LQ/3 juntaram-se para dar o CECUL, enquanto que o projecto LQ/2 e o projecto d Prof. Marieta da Silveira originaram o actual Centro de Química-Física e Radioquímica. Finalmente, em 1976 é criado o INIC (Instituto Nacional de Investigação Científica), sob cuja tutela os Centros passam a funcionar. No mesmo ano, um acidente de viação vitima o Prof. F. Barreira.

Salientamos entretanto, que, na sua fase inicial, o CECUL englobava ainda duas linhas em funcionamento no IST, motivo pelo qual se denominava então Centro de Electroquímica e Cinética das Universidade de Lisboa. A primeira destas linhas, dirigida pelo Prof. César A.C. Sequeira, estudava o comportamento de metais e ligas metálicas em meios corrosivos a alta temperatura, designadamente: 1 — Corrosão electroquímica de metais na presença de misturas fundidas de sulfato de sódio e cloreto de sódio; 2 — Estudos electroquímicos em sulfatos alcalinos fundidos; 3 — Comportamento de ligas de níquel em atmosferas corrosivas a alta temperatura; 4 — Corrosão sulfática de ligas de níquel-crómio na presença de pentóxido de vanádio e trióxido de tungsténio fundidos; a outra linha, da responsabilidade da Prof. M. Isabel M.M. Gago, tinha como objectivo o estudo da cinética rápida de sistemas metálicos em meio aquoso ou em sais fundidos utilizando métodos impulsivos. A integração destas linhas no CECUL deveu-se a diligências efectuadas pelo Prof. César Sequeira junto dos seus colegas da FCL, uma vez que não foi aprovada pelo INIC a criação de um Centro de Electroquímica no IST.

No entanto, o Prof. César Sequeira viria a desistir em 1980 devido às reduzidas verbas concedidas pelo INIC, as quais não permitiam a manutenção dos trabalhos. A linha da Prof. Isabel Gago foi extinta pouco depois, em virtude de não ser autorizada a existência de linhas com um único investigador, como era o caso. Desde então, o Centro mantém a sua actual designação. Mais recentemente, após a conclusão dos seus trabalhos de doutoramento em Inglaterra, o Prof. Mário G.S. Ferreira, antigo assistente e colaborador do Prof. César Sequeira, formalizou ao INIC o pedido de readmissão no CECUL do grupo do IST, mediante a reunião dos seus investigadores numa linha única; até ao presente, porém, ainda não foi dada uma resposta definitiva, razão pela qual o grupo do IST permanece suspenso, apesar de prosseguirem alguns trabalhos de investigação a título pessoal e independentemente do Centro.

Actualmente (1983) o CECUL tem uma gama de actividades variada, compondo-se fundamentalmente de 5 linhas de acção, nas quais trabalha um número apreciável de investigadores, na sua maioria docentes, tendo sido nele efectuados até ao presente 9 doutoramentos (6 na íntegra e 3 parcialmente) e encontrando-se grande parte dos seus trabalhos dispersos por diversas publicações nacionais e estrangeiras. O Centro faculta ainda aos estudantes finalistas estagiários e àqueles que se interessam pela actividade cinética neste domínio a possibilidade de efectuar vários trabalhos.

A 1.^a linha, designada «*Soluções Electrolyticas*» desenvolve a sua acção nos seguintes temas: 1 — Estudo de interacções de solventes não-aquosos; 2 — Estudo de processos de superfície em interfaces sólido-líquido; 3 — Estudo de sistemas binários de sais fundidos em que se formam entidades complexas; 4 — Estudo do crescimento, estabilidade e propriedades fotosensitivas de filmes (óxidos e sulfuretos) electrodepositados em metais e amálgamas; 5 — Estudos cinéticos de processos de electrodo. A direcção desta linha está a cargo da Prof. M. Isabel M.S.L. Lampreia.

A 2.^a linha, globalmente designada «*Células Galvânicas*» tem por sua vez dois grandes objectivos: 1 — a) Estudo de soluções electrolyticas; desenvolvimento de soluções tempo padrão com base em determinações de f.e.m.s.; b) Desenvolvimento de sistemas de electrodos selectivos; c) Estudo de sistemas de junção líquida; 2 — Aproveitamento de processos electroanalíticos, particularmente no domínio de estudos de águas naturais. A orientação desta linha está a cargo da Prof. M. Filomena G.F.C. Camões, seguindo idêntico tipo de trabalhos iniciados no antigo Núcleo.

A 3.^a linha designa-se «*Solvente como modelador e/ou agente activo na cinética e mecanismo de reacções em solução*». Efeitos de alta pressão e temperatura nos sistemas investigados», sendo orientada pelo Prof. César Viana, tal como a 4.^a, que tem como objectivo «*Estudos termodinâmicos relativos às propriedades cinéticas, do equilíbrio e espectrofotométricas de reacções de substituição e oxi-redução de compostos complexos em solução*».

Finalmente, a 5.^a linha, orientada pelo Prof. João Carlos M.R. Reis, intitula-se «*Interpretação de efeito de altas pressões na velocidade de reacções químicas em solução*». Fazemos contudo notar que algumas destas designações, aliás adaptada em 1976, não correspondem totalmente às suas orientações por razões atribuíveis, por um lado, no surgimento de novos interesses em vários domínios da investigação, e por outro à exigui-

dade do espaço e frequente falta de verbas necessárias à efectivação de alguns trabalhos assim como à aquisição e manutenção de material.

As instalações encontram-se dispersas pelas várias dependências da FCL onde funcionavam os núcleos ini-

ciais, bem como no 1.º andar do Instituto de Investigação Científica Bento da Rocha Cabral, especialmente cedido em 1976 em virtude da referida exiguidade de espaço disponível na Faculdade, e no qual funcionam parcialmente as linhas 3 e 4.

QUIMIOMETRIA: Ciência das Medições em Química

M.F. CAMÕES (a), M.H. FLORENCIO (b),
A.M. NUNES DOS SANTOS (b)

Com o avanço tecnológico em domínios como, a electrónica, a física, ou a ciência dos computadores, a grande linha de desenvolvimento da Química Analítica centrou-se na expansão dos chamados "Métodos Instrumentais". No entanto, uma vez que a todas as medições analíticas está associado um certo grau de incerteza e que os resultados analíticos são geralmente derivados de fórmulas matemáticas, é difícil conceber a Química Analítica dissociada do Cálculo Matemático e da Estatística [1]. A aplicação à Química Analítica de métodos matemáticos e estatísticos não totalmente novos, tem vindo a ser incrementada pelo aparecimento dos computadores, instrumentos indispensáveis à Química Analítica moderna, para aquisição, armazenamento, fornecimento e processamento de dados.

Assim, desde os anos 70 tem vindo a desenvolver-se um novo ramo da Química, a Quimiometria, internacionalmente conhecida por "Chemometrics", o qual movimentando-se na interface entre a Química e a Matemática [2,3], fornece a via racional que transforma os dados experimentais em informação.

A Chemometrics Society, fundada em 1974 por S. Wold-Section for Chemometrics, Institute of Organic Chemistry, University of Umea - Suécia e B.R. Kowalski - Laboratory of Chemometrics, Universidade de Washington Seattle, USA, define Quimiometria: "O ramo da Química que usa métodos matemáticos e estatísticos para:

- Delinear e seleccionar as experiências e os modos de proceder óptimos;
- Extraír o máximo, em qualidade e quantidade de informação a partir da análise de conjuntos complexos de dados.

No campo da Química Analítica, a Quimiometria é usada para obter a informação relevante, óptima, dos sistemas materiais [4].

A combinação adequada da Quimiometria e da Informática favorece a transição da Química Analítica, de simples fornecedora de dados, para a Química Analítica que resolve efectivamente os problemas.

A conceptualização de um problema analítico envolve a selecção e utilização de um método válido, num programa válido, sobre uma amostra válida. É missão do Químico Analista tomar as decisões adequadas, óptimas, em cada passo do problema analítico. Para tal, é necessário por um lado, um conhecimento profundo do problema químico: "que objectivo se pretende atingir ao reali-

zar as experiências e ao recolher os dados experimentais?". Por outro lado, é necessário um conhecimento de quais os métodos matemáticos-estatísticos-numéricos que mais de perto servem à resolução do problema.

Para um Químico Analista ser bem sucedido, desde a formulação de um problema até à sua resolução, deve dominar os princípios e a filosofia tanto do problema químico e da técnica experimental como da metodologia a seguir para a análise de dados.

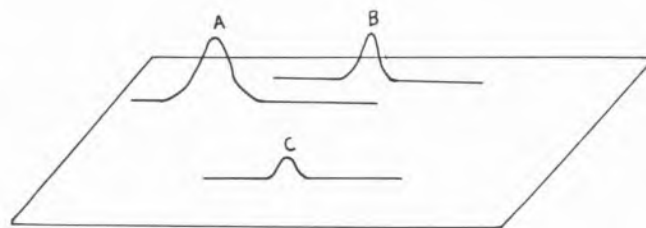
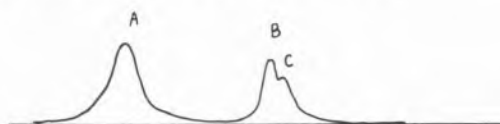
Os problemas com que a Química Analítica se debate podem frequentemente ser reformulados em termos de problemas de Quimiometria [5,6].

Descriminam-se a seguir alguns exemplos:

1 — Problemas Univariantes: Estudo de uma propriedade função de uma variável.

Um tratamento univariante ignora, quer outras variáveis que podem influenciar o resultado de um modo significativo, quer possíveis interacções de variáveis.

Um tratamento univariante tem uma representação gráfica a duas dimensões que pode ser enganosa, como a seguir se evidencia esquematicamente [6].



No espaço bidimensional, o pico C está mais próximo do pico B que do pico A (a).

No espaço tridimensional pode observar-se que na realidade o pico C se encontra mais próximo do A (b).

* Os autores são membros da Chemometrics Society sendo um deles (M.H.F.) o contacto nacional.

(a) Departamento de Química, F.C.U.L., 1294 LISBOA CODEX

(b) Dept. de Engenharia Química, F.C.T., Universidade Nova de Lisboa, 2825 MONTE DA CAPARICA

2 — Problemas de ajustamento de curvas (“curve fitting”):

Escolha de um modelo matemático com parâmetros ajustáveis, que descreve os dados experimentais [7].

Como exemplo podem desenvolver-se equações para cálculo de largura, altura, ou posição de picos de modo a minimizar os desvios entre os dados calculados e os dados experimentais.

3 — Problemas de discriminação de modelos:

Inclui os problemas anteriores e ainda o de delinear as experiências cujos resultados melhor se insiram em determinados modelos [8].

4 — Problemas de classificação:

Determinar se um dado objecto é mais semelhante a um grupo de objectos que a outro. Uma medida quantitativa de semelhança pode ser expressa em termos de distância ou correlação entre propriedades características [9].

Será esta semelhança suficientemente significativa para concluir que o objecto pertence de facto ao grupo? Quais as variáveis relevantes para a classificação e que, portanto, devem ser objecto de medição?

5 — Problemas de agrupamento: (“clustering”):

Procura agrupar objectos de um modo natural, com base na medição de propriedades características [5,9].

6 — Problemas de optimização:

Quais os melhores parâmetros?

Quais as melhores condições experimentais?

Qual o melhor, óptimo, valor de um parâmetro?

Estas questões podem, por vezes, surgir simultaneamente [9].

A solução destes problemas passa pelo uso de técnicas matemáticas e estatísticas tais como [5]:

(a) Modelos estatísticos univariantes - distribuição de Poisson, F, T, X^2 ,...

(b) Correlação de regressão linear e não linear;

(c) Análise espectral, “time-series analysis”;

(d) Métodos multivariantes:

— Regressão múltipla; análise factorial dos componentes principais;

— Reconhecimento de padrões (“Pattern Recognition”), análise discriminante, análise de grupos (“clustering”);

— Métodos de minimização e maximização.

(e) Análise operacional, teoria dos sistemas - métodos gráficos.

A Quimiometria é já considerada como um domínio diferenciado da Química, merecendo inclusivamente uma secção autónoma do jornal científico *Analytical Chemistry*.

Após fases iniciais de:

1 — Sistematização de métodos matemáticos de análise de dados;

2 — Utilização, investigação e desenvolvimento desses métodos para a resolução de problemas químicos; está-se actualmente numa fase de introdução da Quimiometria no ensino, quer a nível graduado quer pós-graduado.

São já várias as Universidades, na Europa e nos Estados Unidos da América, em que a Quimiometria faz parte do curriculum regular dos cursos de Química e de Química Analítica [10-13].

O Grupo de Trabalho de Química Analítica da Federação Europeia das Sociedades de Química (WPAC/FECS) levou recentemente a efeito um inquérito sobre “A Educação em Química Analítica”, cujos resultados revelam já a implantação de Quimiometria, inclusivamente ao nível de diplomas de pós-graduação.

Em face do exposto, para uma formação equilibrada do Químico Analista, os autores reconhecem a premissa da inclusão, com lugar de destaque, da Quimiometria nos curricula dos cursos de Química e de Engenharia Química, bem como em seminários e cursos de reciclagem.

REFERÊNCIAS

- [1] B. R. Kowalski, *Anal. Chem.* **52**, 112 R (1980).
- [2] B. R. Kowalski, *Chemistry and Industry*, **22**, 882 (1978).
- [3] I. E. Frank e B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, **54**, 232 R (1982).
- [4] B. R. Kowalski, *Trends in Analytical Chemistry*, **1**, 71 (1978).
- [5] S. Wold, *Chemometrics Newsletter* n.º 3, 4, 1977.
- [6] B. R. Kowalski, *Chemometrics Newsletter* n.º 3, 10, 1977.
- [7] G. Kateman e F. W. Pijpers, *Quality Control in Analytical Chemistry*, J. Wiley, New York, 1981.
- [8] H. Hofmann, *Chemical Reaction Engineering*, 519 (1970).
- [9] D. L. Massart, A. Dijkstra e L. Kaufmann, *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [10] B. G. M. Vandeginste, *Analytica Chimica Acta*, **150**, 199 (1983).
- [11] D. G. Howery e R. F. Hirsh, *J. Chem. Ed.*, **60**, 656 (1983).
- [12] D. L. Massart, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **305**, 113 (1981).
- [13] H. A. van't Klooster, *Chemisch Magazine*, 509 (1982).

COLABORE
COM A
SOCIEDADE

NÃO ATRASE
O PAGAMENTO
DAS
SUAS QUOTAS

CONFERÊNCIAS DE QUÍMICA E ENGENHARIA QUÍMICA

O Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico promove a realização de conferências sobre temas de Química e Engenharia Química.

São objectivos destas conferências:

— Divulgar as actividades científicas e pedagógicas dos Docentes e Investigadores do Departamento visando um melhor conhecimento mútuo e o fomento de acções interdisciplinares no campo da investigação e do ensino.

— Proceder a igual divulgação junto de Docentes e Investigadores de outros departamentos do I.S.T.

— Dar a conhecer aos Alunos do curso de Engenharia Química essas mesmas actividades procurando fomentar-lhes o interesse por actividades de investigação quer no domínio das Ciências Básicas quer no das Tecnologias e transmitir-lhes uma visão de conjunto do curso.

— Fomentar a participação de elementos exteriores à Escola em actividades do Departamento.

Serão convidados a proferirem estas conferências Docentes e Investigadores do Departamento de Engenharia Química, de outros Departamentos do I.S.T., de outras Escolas e Centros de Investigação do País, Técnicos da Indústria, bem como Cientistas estrangeiros em missão no País.

Estas conferências terão, em princípio, uma periodicidade quinzenal e realizar-se-ão às Sextas-feiras das 12 às 13 no Anfiteatro de Química do I.S.T. Os interessados em receber o programa das conferências devem dirigir-se à "Comissão Organizadora das Conferências de Química e Engenharia Química" (Professores B. J. Herold, J. D. Lopes da Silva e F. M. Ramôa Ribeiro), Departamento de Engenharia Química Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex.

CONGRESSOS E CONFERÊNCIAS NO ESTRANGEIRO

Para informação adicional contactar a sede da S.P.Q.
Av. da República, 37-4.º — 1000 LISBOA — Telef. 73 46 37.

1984

Novembro

- 19-24 Barcelona (Espanha) Expoquímica — salon internacional de la chimie.
- 22-24 Barcelona (Espanha) 14e Symp. sur la Chimie Analytique des polluants et 3e Congrès sur les technique analytiques de la chimie de l'environnement.

- 27- 4/12 Moscovo (URSS) Petroleum + Gas Exhibition for the USSR Mephtha-Gaz.

Dezembro

- 19-20 Cambridge (G.B.) Faraday Symp. «Molecular Electronic Structure calculations. Methods and Applications».
- 16-22 Honolulu (USA) Intern. Symp. on Americcium and Curium chemistry and Tecnology.

1985

Fevereiro

- 11-14 Melbourne (Austrália) POLYMER 85: Characterization and Analysis of polymers (IUPAC-RACI intern. Symp.).

Março

- 5- 8 Birmingham (G.B.) POWTECH 85 Symposium.
- 17-16 Tsukuba (Japão) Exposition intern. dans la nouvelle «Cité des Sciences». Thème: «La maison et xon environnement. Science et Technologie au service de l'homme chez lui.

Maio

- ? Budapeste (Hungria) 14th Conference on Silicate Industry and Silicate Science-Siliconf. 85.
- 16-18 Aix (RFA) D. Bunsen Gesellschaft fur Phys. Chemie Hauptversamm. «Morphologie und Eigenschaften Polymer Systemen».

Junho

- 9-15 Francfort (RFA)ACHEMA 1985.

Agosto

- 18-23 Haia (Holanda) 30th IUPAC International Symposium on Macromolecules.

Setembro

- 9-13 Manchester (G.B.) 30th International Congress of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
- 25-27 Dublin (Irlanda) Conference on Fine Chemical Processing.

1986

Agosto

- 10-17 Otava (Canadá) 6th International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC).
- 28- 2/9 Munique (RFA) International Solvent Extraction Conference (ISEC).

Setembro

- 21-25 Tóquio (Japão) World Congress III of Chemical Engineering.

Espectrofotômetros **SPECTRONIC** INSTRUMENTOS PRECISOS PARA UM TRABALHO RIGOROSO E ECONÓMICO

Os aparelhos Bausch & Lomb são construídos de modo a proporcionarem um trabalho de excelente características muitas vezes conseguidos somente por instrumentos de custo muito mais elevado. Peça-nos o catálogo geral e tabela

de preços dos vários modelos que normalmente existem para entrega imediata e não se esqueça que em Portugal mais de um milhar de espectrofotômetros Spectronic são a sua garantia de bons resultados.



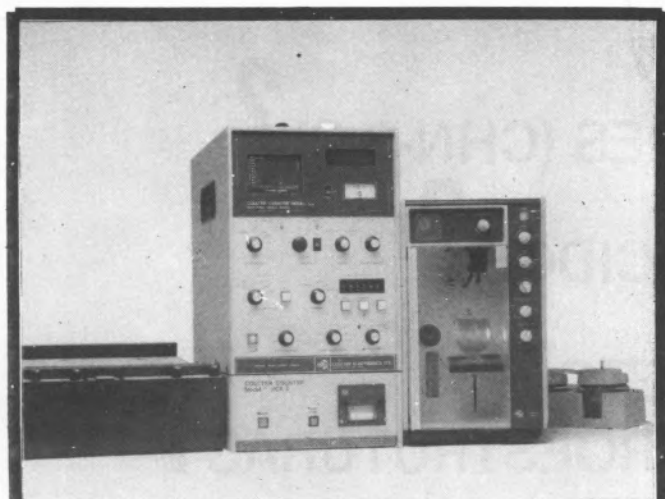
adapt. OPAL

BAUSCH & LOMB 
ANALYTICAL SYSTEMS DIVISION

Representantes em Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & CA., LDA.

R. 31 de Janeiro, 137-4019 PORTO CODEX
R. Antero de Quental, 17-1.º-1000 LISBOA



COULTER MODELO TA II

A AUTOMATIZAÇÃO NA ANÁLISE DE GRANULOMETRIAS

O Contador COULTER TA II mais o Acessório de contagem em população, é um analisador de tamanhos de partículas extremamente versátil. Conta partículas compreendidas entre 0,6 e 800 microns de diâmetro e pode utilizar-se com electrolitos aquosos e não aquosos, sendo capaz de medir 16 tipos diferentes de diâmetros, simultaneamente.

Possui uma alta velocidade analítica que permite o controle de sistemas de partículas dinâmicas, sendo ideal para estudos cinéticos.

A grande facilidade de receber informação permite-lhe analisar centenas de milhar de partículas com surpreendente precisão.

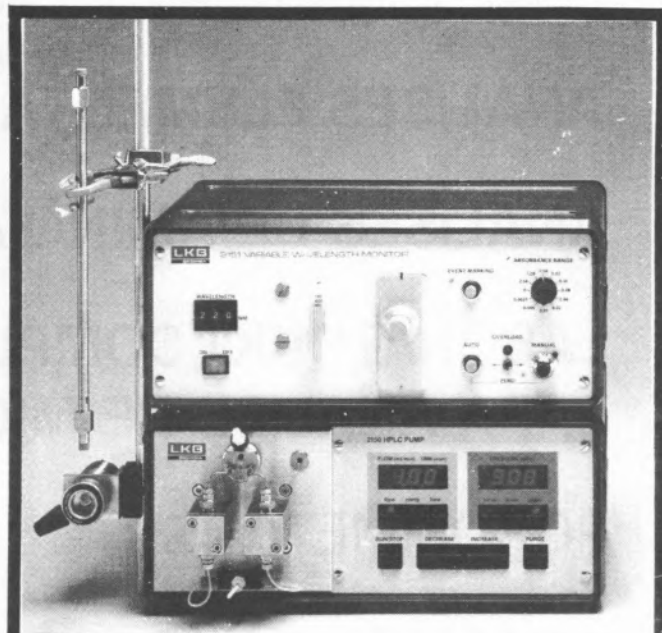
A velocidade e exactidão do Modelo TA II torna-o fundamental para trabalhos de investigação de alta precisão, controle de qualidade em linha e para o estudo de sistemas instáveis (solubilidade, floculação/dispersão), realizando todas estas tarefas, normalmente fatigantes e demoradas, em apenas alguns segundos.

Peça uma demonstração COULTER/MODELO TA II.



Consulte a **IZASA PORTUGAL**
Distribuições Técnicas, Lda.
Av. Ventura Terra, 15,
Rectaguarda 1.º
1600 Lisboa
Telefs. 7 580 740 e 7 587 728

A IZASA garante-lhe ainda toda a manutenção e assistência técnica com rapidez e qualidade.



HPLC DA LKB

O MÓDULO AUTO-INTELIGENTE

A PERFEIÇÃO TOTAL EM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Ao AUTO-INTELIGENTE HPLC só lhe falta falar.

Tem capacidade de pensar, formular, comandar e dar respostas.

É automático e inteligente.

É a linguagem ao alcance de um botão.

Construído para comunicar: condicionar, injectar, detectar, enriquecer, recolher e avaliar, processa todas as operações por comando à distância e possui uma unidade de controle que lhe permite velocidade, sensibilidade, segurança e reproductibilidade.

É totalmente automático.

É seguramente inteligente.

É auto-inteligente.

Peça uma demonstração HPLC.



Consulte a **IZASA PORTUGAL**
Distribuições Técnicas, Lda.
Av. Ventura Terra, 15,
Rectaguarda 1.º
1600 Lisboa
Telefs. 7 580 740 e 7 587 728

A IZASA garante-lhe ainda toda a manutenção e assistência técnica com rapidez e qualidade.

CROMATOGRAFIA (G. C.) ?

(Capilar, do Ambiente, "Process", etc.)

ANÁLISES ELEMENTARES (CHN-S-O) ?

ANÁLISES DE AMINO-ÁCIDOS ?

**LABORATÓRIO COMPLETO
PARA ANÁLISE DE MICROESTRUTURAS ?**

POROSÍMETROS ?

ANÁLISES DE ÁREAS ESPECÍFICAS ?

CARBONO EM ÁGUAS ?

CARBONO TOTAL NO AR ?

ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS ?

ANÁLISES CLÍNICAS (DENSITÓMETRO) ?

ANÁLISES DE AZOTO ?

ANÁLISES EM FLUXO CONTÍNUO ?

(Colorimetria)

CONTACTE-NOS:

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**

FARMITALIA CARLO ERBA SUBSIDIARY  MONTEDISON GROUP





KJELTEC AUTO 1030

A AUTOMATIZAÇÃO MAIS AVANÇADA NAS ANÁLISES DE NITROGÉNIO KJELDAHL

A TECATOR lançou agora a sua terceira geração de KJELTEC. Concebida para fazer análises de Proteína/Nitrogénio o KJELTEC AUTO 1030 é rápido, automático e exacto.

O ANALIZADOR 1030 está montado em volta de um microprocessador que controla automaticamente a dosagem de reagentes, a titulação, o cálculo e a apresentação dos resultados.

O tempo de análise é de 2 minutos e os resultados em % de proteína, % de nitrogénio ou em ml, são apresentados no mostrador digital ou em fita registadora.

O ANALIZADOR 1030 pode ser facilmente usado para macro ou semi-micro KJELDAHL.

Como característica especial o ANALIZADOR 1030 pode ainda fazer a medição rigorosa das proteínas na matéria-prima em menos de 5 minutos incluindo a preparação da amostra.

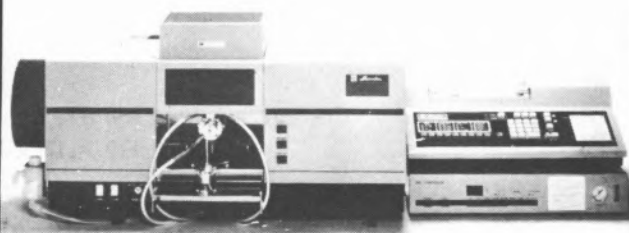
Além disso o ANALIZADOR 1030 pode ser usado para uma série de outras análises por destilação, incluindo Dioxido Sulfúrico, Nitratos, Cianeto \bar{s} e muitos outros.

Peça uma demonstração do KJELTEC AUTO 1030.



Consulte a **IZASA PORTUGAL**
Distribuições Técnicas, Lda.
Av. Ventura Terra, 15,
Rectaguarda 1.º
1600 Lisboa
Telefs. 7 580 740 e 7 587 728

A IZASA garante-lhe ainda toda a manutenção e assistência técnica com rapidez e qualidade.



SHIMADZU AA-670

AUTOMATIZAÇÃO TOTAL NA ABSORÇÃO ATÓMICA

O SHIMADZU AA-670 é completamente automático:

— Selecciona automaticamente a corrente ideal da lâmpada, a extensão da abertura, o caudal do gás e o tipo da chama.

— A impressão gráfica apresenta automaticamente os parâmetros operacionais, a curva de trabalho, a curva de absorção e os dados processados no mesmo cartão.

— A memória para armazenagem dos parâmetros operacionais e o suporte tipo-torre de 8 lâmpadas asseguram excelente eficiência nas análises de rotina.

— Dispõe de funções de alto nível de processamento de dados assim como do registo automático das curvas de trabalho, uma memória transitória e exclusão de valores anormais.

— O AA-670 da SHIMADZU é o único sistema fotométrico de alta velocidade e dupla-frequência simultânea e segura capacidade de correcção precisa e automática. Está ainda equipado com um detector automático de fugas de gás e outros dispositivos de segurança total. Peça uma demonstração AA-670.



Consulte a **IZASA PORTUGAL**
Distribuições Técnicas, Lda.
Av. Ventura Terra, 15,
Rectaguarda 1.º
1600 Lisboa
Telefs. 7 580 740 e 7 587 728

A IZASA garante-lhe ainda toda a manutenção e assistência técnica com rapidez e qualidade.



Fabricante:

gases puros e misturas

- comprimidos
- dissolvidos
- liquefeitos

Aplicações: • industriais — medicinais
• científicas — alimentares
• soldadura e corte

soldadura produtos e equipamentos

Fabricante: • materiais de soldadura e corte
• eléctrodos marca «ALFLEX»

Comercialização em exclusivo de equipamentos e produtos da
SOUJURE AUTOGENE FRANÇAISE «SAF»
e outras marcas.

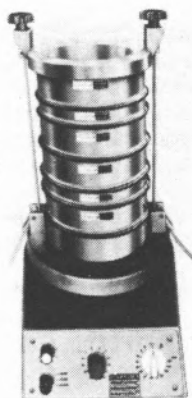
GARANTIA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA

Mais de 100 revendedores retalhistas de gases e de material de soldadura
distribuídos pelo continente e regiões autónomas

SEDE: **Rua da Quinta do Almargem, 14**

1301 LISBOA Codex

Telef.: 637136 • Telex: 16579



No caso de interesse, recorte este cupão e remeta-o pelo correio c/ a indicação do seu número de telefone, nome e endereço, aos Representantes Exclusivos. Refira, se for o caso, o seu problema específico. Ser-lhe-á enviada literatura pela volta do correio.

ANALYSETTE-3
Agitador de Peneiros

FRITSCH GMBH

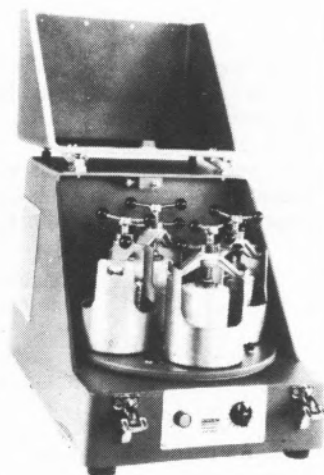
D-6580 IDAR-OBERSTEIN 1/ (6781) 27091, 426203 frits d
ALEMANHA OCID.

Fabricantes de aparelhagem de
Laboratório para...

- MOAGEM
- CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA



Representantes Exclusivos em Portugal
VIARA COMERCIAL (MÁQUINAS), LDA.
Rua Delfim Ferreira, 509 — 4 100 PORTO,
— Telef: 671351/2 — Telex 26601 VIARA P
Av. Brasil, 145-C — 1 700 LISBOA
— Telef. 204551/2



PULVERISETTE-5
Moínho Planetário de Bolas

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Reunida a 20 de Março de 1983 decidiu a Direcção Nacional da Sociedade Portuguesa de Química exarar os seguintes louvores, que devem ser publicados na Revista Portuguesa de Química e no Boletim da Sociedade.

— Ao abandonar, a seu pedido, o cargo de Editor da Revista Portuguesa de Química, que desempenhou durante vinte e um anos, é o Eng.º Carlos Moura Pulido merecedor do conhecimento público da gratidão da Sociedade Portuguesa de Química e da comunidade química portuguesa em geral pelos valiosos serviços prestados naquele cargo à causa da promoção da Química em Portugal, com dedicação e durante um tão longo período de tempo.

— Ao abandonar, a seu pedido, o cargo de Editor-Adjunto da Revista Portuguesa de Química, que desempenhou durante cerca de seis anos, é o Doutor Eng.º Luís Filipe Vilas-Boas merecedor do conhecimento público da gratidão da Sociedade Portuguesa de Química e da comunidade química portuguesa em geral pelos valiosos serviços prestados naquele cargo à causa da promoção da Química em Portugal. Só devido ao seu esforço incansável e à sua abnegação foi possível pôr a Revista Portuguesa de Química em dia apesar de todas as dificuldades encontradas.

Numa época em que a crítica é mais frequente, porque mais fácil, do que a colaboração construtiva mais imperiosa se torna esta pública homenagem ao Eng.º Carlos Moura Pulido e ao Doutor Eng.º Luís Filipe Vilas-Boas.

A DIRECÇÃO DA SPQ

Avenida da República, 37, 4.º — Tel. 73 46 37
1000 Lisboa - Portugal

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Reunida a 5 de Junho de 1984 decidiu a Direcção Nacional da Sociedade Portuguesa de Química nomear como Editores da Revista Portuguesa de Química os Professores Manuel Aníbal Varejão Ribeiro da Silva da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e António José Campos Varandas da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Todos os manuscritos de artigos a serem submetidos para publicação na RPQ devem ser enviados, a partir de agora, a um dos dois novos editores.

Lisboa, 18 de Junho de 1984.

A Direcção da S.P.Q.

REMETE:
SECRETARIADO DA SOCIEDADE
PORTUGUESA DE QUÍMICA
AV. DA REPÚBLICA, 37.4.º
1000 LISBOA — PORTUGAL

A SUA MORADA

ACTUALIZE A SUA MORADA

ACTUALIZE A SUA MORADA

ACTUALIZE A SUA MORADA

ACTUALIZE A SUA MORADA

ACTUALIZE A SUA MORADA

ACTUALIZE

Boletim (n.º avulso) — PORTUGAL ESC. 200

ESPAÑHA PES. 400

U. K. £ 2.40

OUTROS PAÍSES US\$6