

QUÍMICA

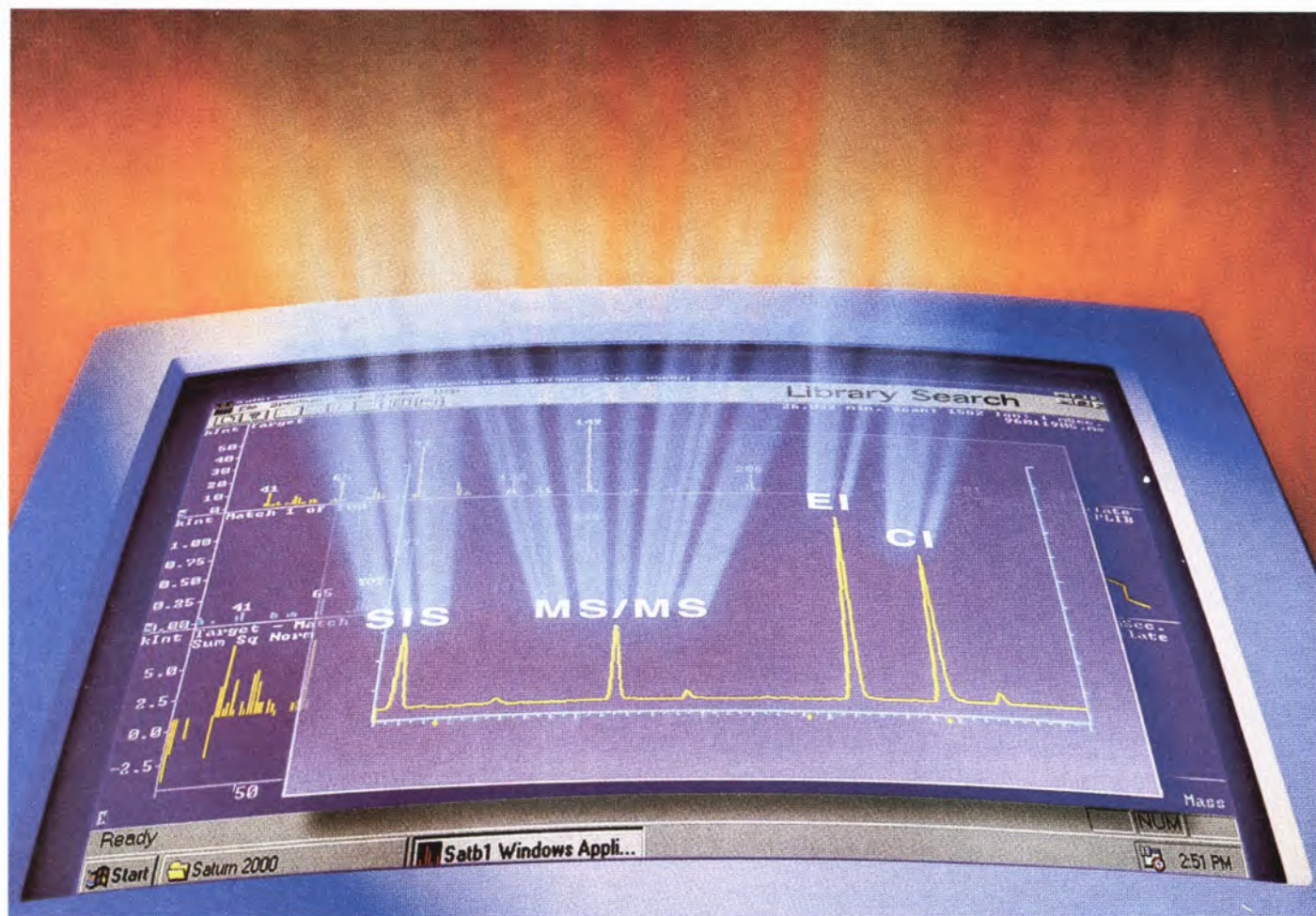
BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



História Breve dos Pigmentos *I - Da Arte do Homem Pré-Histórico*

Interferências e Contaminações na Análise de Resíduos de Pesticidas
Extracção em Fase Sólida (SPE): II. Mecanismos de Extracção

Injecte Uma Vez Para Superior GC/MS.



O sistema GC/MS mais flexível do mercado, o novo SATURN 2000, proporciona-lhe os melhores dados para cada e todos os compostos da sua amostra.

Pode facilmente otimizar selectividade e sensibilidade mesmo para os mais complexos problemas de separação em qualquer altura durante uma análise cromatográfica. Simplesmente escolha o modo de operação: "full-scan" EI/MS, EI/MS/MS, Armazenamento Selectivo de Iões (SIS), CI/MS e CI/MS/MS. O seu SATURN 2000 faz o resto!

O sistema VARIAN de ionização interna é de uma absoluta garantia. Contrariamente a outros sistemas, não há o menor risco de perda de iões durante a transferência de fontes exteriores. E, mudanças de fonte e limpeza, pertencem ao passado.

Peça-nos catálogo descritivo.

GC • GC/MS • HPLC • AAS • ICP-AES • ICP-MS • UV-Vis-NIR • NMR • LIMS • Sample Preparation • Vacuum Products

varian 

ISO 9001
REGISTERED

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO
CAMPOS & CA., LDA.

NO PORTO

Rua Senhora da Penha,
110-114
4460 Senhora da Hora
Telef.: (02) 9531183
Fax: (02) 9531430

EM LISBOA

Rua Antero de Quental,
17-1º / 1150 Lisboa
Tele.: (01) 8850194
Fax: (01) 8851397

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:

Bisontes policromados.
Gruta de Altamira,
tecto.**Propriedade de:**

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870-1180
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 62 - Julho-Agosto 1996

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1050 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 - Telefax : (01) 795 23 49

Endereços Electrónicos

e-mail.: s.p.quimica@dq.fct.unl.pt
http://www.quimica.dq.fct.unl.pt/

Director

Luís Paulo S. N. M. Rebelo

Directores-Adjuntos

Maria Helena Adão, Hermínio Diogo, Jorge Lampreia
Benilde J. V. Saramago, Pedro C. Simões

Direcção Gráfica

Luís Moreira (TVM Designers)

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial

Rita Delgado (IST),
Luís Rocha San Miguel (RAR, S.A.)
Maria Gabriela Cepeda Ribeiro (UM),
José A. Martinho Simões (FCUL)

Colaboradores

António Amorim da Costa (UC), João Paulo Leal (INETI)
Manuel E. Minas da Piedade (IST)
Mário Nuno Berberan e Santos (IST)

Publicidade**DIRECÇÃO:**

Maria Helena Adão

COLABORADORES:

Manuel Alexandre Branquinho, Gonçalo Moreira Guerra
Maria da Conceição Mesquita, José Ferreira Pinto

Tratamento de texto e paginação

Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua dos Lagares D'El Rey, r/c esq., Tel.: 846 41 79
1700 LISBOA

Tiragem: 2750 exemplares

Preço avulso: 2500\$00

Assinatura anual-quatro números:

9000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)

10000\$00 (Estrangeiro / via aérea)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direcção de «Química». São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração são publicadas anualmente no número de Janeiro.



Publicação subsidiada pela

Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica
e pelo Instituto de Inovação Educacional do Ministério da Educação

2 notícias

7 opinião

Porque será a Química a ciência esquecida?

RUDY BAUM

8 divulgação

Cogumelos: belos, úteis, deliciosos

MARIA EDUARDA MACHADO DE ARAÚJO

artigos

11 História Breve dos Pigmentos
I – Da Arte do Homem Pré-histórico

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL

19 Interferências e Contaminações
na Análise de Resíduos de PesticidasCELESTE DE MATOS LINO
e MARIA IRENE O.C.B. NORONHA DA SILVEIRA26 Extracção em Fase Sólida (SPE):
II. Mecanismos de ExtracçãoFERNANDO RAMOS,
MARIA DA CONCEIÇÃO CASTILHO
e MARIA IRENE NORONHA DA SILVEIRA

ensino

32 Intensidade da Corrente num Condutor
Electrolítico; Movimentação dos Iões

MARIA DE SÃO PEDRO ARAGÃO

O Ensino das Soluções Aquosas
de Electrólitos a Nível Secundário37 Parte I – Análise dos Manuais para
o Ensino Secundário

VICTOR M.M. LOBO E ALCINDA L. RIBEIRO

42 Parte II – Uma Proposta para o Ensino
do Fenómeno da Condução Eléctrica
em Soluções Aquosas

ALCINDA L. RIBEIRO

45 antologia

Lágrima de Preta / Pedra Filosofal

ANTÓNIO GEDEÃO (RÓMULO DE CARVALHO)

46 técnicas experimentais

Caracterização Estrutural de Polímeros
e Associações Moleculares por Técnicas
de Dispersão de Luz

NUNO C. SANTOS, MIGUEL A.R.B. CASTANHO*

53 novos produtos

63 publicações

Professor H. A. Skinner (1916-1966)

Henry Alistar Skinner, nasceu em 30 de Janeiro de 1916, em Arbroot, Escócia, filho de John Finlayson Skinner, um pastor protestante, e de Harriet Egan, tendo sido sempre conhecido para a sua Família, amigos, alunos e colegas do mundo académico como Hank Skinner.

Hank, que passou os primeiros anos da sua vida no condado de Surrey, sul de Inglaterra, foi admitido no Lincoln College, Oxford, em 1934, tendo tido como tutor o Professor N. V. Sidgwick, sem dúvida uma das maiores autoridades, no seu tempo, em ligação química, especialmente no estudo das relações entre estrutura, energia e comportamento químico. Hank foi um dos muitos alunos de Sidgwick que teve uma carreira distinta. Hank recebeu o seu primeiro grau académico (B.A.) em 1938, com as classificações máximas, tendo no último ano do seu curso trabalhado com o Prof. H. W. Thompson no estudo do espectro de infravermelho da metilamina, tendo então recebido o grau de B.Sc. Será curioso referir que as experiências eram então efectuadas usando longos tubos de grés, ou metálicos, com cerca de 10 metros de comprimento, vulgarmente usados nas condutas de águas, recobertos interiormente com cera fundida directamente de uma vela em incandescência! É do trabalho desta equipa que nasce a possibilidade de, pela primeira vez, registar fotograficamente um espectro de infravermelho. Para o seu doutoramento, Hank trabalhou com o Prof. L. E. Sutton, outro antigo aluno de Sidgwick, na determinação de estruturas moleculares por difracção de electrões. Os resultados então obtidos para os cloretos e brometos de Ta, Nb e Bi e para $(\text{CH}_3)_6\text{Pb}_2$ e $(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$, uma série de derivados metilados de cloretos e brometos de estanho, são os aceites ainda hoje! Em Julho de 1940 é-lhe concedido o grau de Ph. D. pela Universidade de Oxford. Foi, sem dúvida, durante este período que Hank aprendeu a ser um extraordinário experimentalista.

A Europa está em plena segunda guerra mundial e o jovem doutor é requisitado para trabalhar em investigação de interesse para a guerra em que o seu país se encontrava envolvido. Hank vai então para Liverpool onde nas instalações da ICI se procurava resolver o problema da produção de flúor em grandes quantidades. O problema é proposto aos investigadores da ICI sem lhes ser dado conhecimento da aplicabilidade a ser dada a essas quantidades de flúor que era necessário produzir: o flúor era indispensável para a preparação de UF_6 - então único composto volátil de urânio - o qual era necessário para o fabrico da bomba atómica. O método então tentado para a produção de flúor era um método electrolítico, em que usavam electrodos de grafite, os quais ao fim de pouco mais de 24 horas de trabalho se desintegravam! Hank resolve um dia tentar usar electrodos construídos a partir de carvão de filtração e os electrodos trabalham perfeitamente (!) durante um ano: o flúor gasoso formado na electrólise invade as cavidades do carvão, a bolha gasosa cresce, liberta-se e é recolhida na superfície! A Inglaterra começa assim a produzir flúor gasoso em grandes quantidades, o UF_6 é preparado e a parte química da bomba atómica está concluída! Restam os problemas de Física que iriam ser resolvidos nos laboratórios de investigação dos Estados Unidos e Canada. Em 1943 é colocado na Universidade de Manchester, para sob a direcção do Professor Michael Polanyi estudar cinética de reacções de polimerização, necessárias ao fabrico de borracha sintética, para mais uma vez ser utilizada na indústria de guerra. Em 1944, Hank foi contratado como Assistant Lecture do Departamento de Química da Universidade de Manchester, local onde efectuou toda a sua carreira académica com excepção de dois anos sabáticos na Universidade de Colorado, EUA. Na Universidade de Manchester foi, sucessivamente, nomeado Lecture em 1954,

Reader em 1963 e Professor em 1979, tendo-se reformado em 1982.

O começo do trabalho de Hank no domínio da Termoquímica deveu-se ao Professor M. Polanyi que, em 1944, no início da carreira académica de Hank na Universidade de Manchester, devido à falta de verbas para aquisição de equipamento, motivadas pelo esforço que a Inglaterra vinha suportando com a Guerra Mundial, sugeriu a Hank o estudo, por calorimetria de solução-reacção, das entalpias de formação de alguns brometos e iodetos de alquilo. Este trabalho, efectuado em equipamento construído por Hank, para o que necessitou de adquirir somente um simples termómetro Beckman (calibrado no NPL) e um vaso de Dewar, foi realizado com tal cuidado e precisão que, os valores então obtidos, continuam, ainda hoje, meio século depois, a ser os valores aceites para esses compostos, não obstante outros cientistas já terem, posteriormente, trabalhado os mesmos compostos. Foi assim que Hank se interessou e iniciou uma longa carreira de investigação no domínio da Termoquímica de compostos orgânicos, compostos de coordenação e compostos organometálicos. Um grande número de trabalhos originais foram, então, efectuados em calorimetria de solução, como por exemplo a medição de entalpias de hidrogenação de compostos orgânicos em solução, usando um catalisador e um vibroagitador, as entalpias de reacção de diboranos com alcenos, assim como um elevado número de estudos de entalpias de hidrólise. Em calorimetria de combustão, os interesses de Hank centraram-se nas entalpias de formação de isómeros, como os butanóis, butilaminas, etc., uma vez que estes resultados foram aplicados na melhoria de modernos esquemas de energias de ligação, tais como o esquema de Allen. De referir, ainda, o entusiasmo e interesse que dispensou ao desenvolvimento pelo Dr. G. Pilcher, na Universidade de Manchester, da calorimetria de



chama. Uma das maiores contribuições de Hank no domínio da Termoquímica dos Compostos Organometálicos foi a aplicação de técnicas de calorimetria de solução-reacção e a aplicação do Microcalorímetro Calvet de altas temperaturas, às determinações de entalpias de sublimação e de decomposição desses compostos. Hank publicou cerca de 200 artigos científicos, incluindo artigos de revisão, editou vários livros e, não se tem conhecimento que alguma vez os seus resultados ou conclusões tenham sido objecto de crítica ou de discordância por parte de outros cientistas.

Em conferências científicas, Hank tomava sempre um papel extremamente activo, expondo aberta e claramente as suas ideias e sugestões o que, muitas vezes, teve consequências e grande impacto. Por exemplo, em 1963, em Lund, Suécia, numa importante lição plenária, Hank lembrou que em Termoquímica algumas quantidades auxiliares eram usadas com tanta frequência que era tempo de para elas se acordarem valores definitivos de tal forma que os resultados produzidos pelos diferentes laboratórios fossem consistentes: muito pouco tempo depois desta sugestão, o projecto CODATA em Termoquímica foi iniciado! Por outro lado, o interesse que sempre manifestava pelos trabalhos apresentados pelos jovens, as sugestões que fornecia, a maneira como os defendia nas discussões científicas, fazia de Hank um cientista estimado mesmo por aqueles que estavam a dar os primeiros passos no mundo da ciência.

Hank foi um dos fundadores, conjuntamente com Fred. Rossi-

ni e Edgar Westrum, do Journal of Chemical Thermodynamics do qual é um dos primeiros editores, membro da Comissão de Termodinâmica e Termoquímica da IUPAC (Presidente de 1964 a 1970), Vice-Presidente do "Council of Faraday Division" (1974-1980), tendo ainda recebido o Grau de Doutor *Honoris Causa* pelas Universidades do Porto (1987) e de Lisboa (1987), a Medalha de Ouro da Universidade de Santiago de Compostela (1982), a Medalha de Termodinâmica Química da Royal Society of Chemistry, Londres

(1982), assim como o Huffman Memorial Award das Conferências de Calorimetria dos EUA (1972).

Hank foi um excelente professor na área da Química-Física. Durante a sua carreira universitária orientou muitos estudantes ingleses e estrangeiros de pós-graduação, tendo também trabalhado no seu laboratório um elevado número de outros cientistas, quer em períodos de pós-doutoramento quer como colaboradores científicos. Com todos os seus estudantes e colaboradores, Hank discutia abertamente

as suas frequentes ideias sobre os vários problemas em estudo, com tal vivacidade e entusiasmo que era impossível não se sentir prazer em trabalhar no seu laboratório.

As relações científicas de Hank com Portugal iniciaram-se em 1974, tendo desde então mantido colaboração com a Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e com o Instituto Superior Técnico, Lisboa, instituições que lhe concederam honras de doutoramento, além de, ter participado em vários Encontros Nacionais da Sociedade

Portuguesa de Química, em que proferiu Conferências Plenárias.

Hank faleceu em Manchester em 14 de Maio de 1996. Deixou um substancial e valioso conjunto de trabalhos que ao longo dos tempos manterá viva a nossa memória do Homem simples e modesto, do Cientista generoso, rigoroso e sério com quem tivemos o privilégio de trabalhar.

Paz à sua alma.

Manuel A. V. Ribeiro da Silva
Departamento de Química
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

IUPAC

13th IUPAC International Symposium on Plasma Chemistry
Pequim, China
Agosto, 18-22, 1997
Dr. Lin He
The Chinese Society of Theoretical & Applied Mechanics
15 Zhong Guan Cun Road, Beijing 100080, China
Fax.: (86-10) 62559588
e-mail.: cstam@sun.ihep.ac.cn

9th IUPAC International Congress on Pesticide Chemistry
Londres, Inglaterra
Agosto, 2-7, 1998
Dr. John F. Gibson
9th IUPAC International Congress on Pesticide Chemistry
The Royal Society of Chemistry
Burlington House
London W1V 0BN, UK
Tel.: 44-171-437 8656
Fax.: 44-171-734 1227

SPQ

2ª Feira de Química Aplicada, do Plástico e da Borracha - QUIMITEC' 96
Novembro, 27-30, 1996
Associação Industrial Portuense
Departamento de Feiras
EXPONOR - Feira Internacional do Porto
4450 Leça da Palmeira, Portugal
Tel.: +351-(0)2-998 1400
Fax.: +351-(0)2-995 7499

X Encontro Luso-Galego de Química Fina e Aplicada
Novembro, 27-29, 1996
EXPONOR - Feira Internacional do Porto
Matosinhos
Secretariado do X Encontro Luso-Galego de Química
Rua das Bragas
4099 Porto Codex
Tel.: 02-204 16 62
Fax.: 02-200 08 08

ESEAC'98 - 7th European Conference on ElectroAnalysis
Coimbra, Portugal
Maio, 24-28, 1998
Prof. Dr. C. M. A. Brett / ESEAC'98
Departamento de Química
Universidade de Coimbra
3049 Coimbra, Portugal
Tel.: 039-35295

Geral

ILMAC 96: Salon International et Congrès de la Technique Chimique, Analytique et de la Biotechnologie
Novembro, 19-22, 1996
Centre de Congrès de Messe
ILMAC 96
Christoph Herzog
Messe Basel
CH-4021 Bâle, Suíça
Tel.: 41-61-686 22 64
Fax.: 41-61-686 21 91
e-mail.:
cherzog@messebasel.ch

The First European Congress on Chemical Engineering
Florença, Itália
Maio, 4-7, 1997
AIDIC Secretariat c/o Studio Ambra Poli
Via Ludovico Muratori, 29
I - 20135 Milão, Itália
Tel.: +39-2-5519 1025
Fax.: +39-2-5519 0952
e-mail.:
AIDIC@ipmch8.chin.polimi.it

First Symposium "In Vino Analytica Scientia"
Bordéus, França
Junho, 18-20, 1997
"In Vino Analytica Scientia"
Congress Rive Droite
10, rue de Nuits
33100 Bordeaux, France
Tel.: +33-56-328 229
Tel.: +33-1-44 08 16 48

World Congresson EMULSION
Bordéus, França
23-26 Setembro, 1997
CME
50 place Marcel-Pagnol
92100 Boulogne-Billancourt, France
Tel.: 33-1-47 61 76 89
Fax.: 33-1-47 61 74 65

The International Conference on Bioinorganic Chemistry - ICBIC 8
Yokohama, Japão
27 de Julho a 1 de Agosto, 1997
Prof. Masanobu Hidai
Chairman ICBIC 8
Dept. of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering
The University of Tokyo
Hong, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan
Tel.: +81-3-3812 2111 ext.:7261
Fax.: +81-3-5800 6945

XXXII International Conference on Coordination Chemistry
Santiago, Chile
Agosto, 24-29, 1997
Prof. Dr. Juan Costamagna
Chairman XXXII-ICCC
Departamento de Química
Facultad de Química
Iniversidad de Santiago do Chile
Casilla 307, Santiago, Chile
Tel.: +56-2-681 1644
Fax.: +56-2-681 2108
e-mail.:
JCOSTAMA@LAUCA.USACH.CL

XXX Colloquium Spectroscopicum Internationale
Melbourne, Austrália
Setembro, 21-26, 1997
The Meeting Planners
108 Church Street
Hawthorn Victoria 3122
Australia
Tel.: +61-3-9819 3700
Fax.: +61-3-9819 5978

Introdução

TRAZ-SE AGORA à apreciação dos sócios (e outros interessados) a colecção de oito aguarelas *Locais históricos da Química em Portugal (séc. XVIII e XIX)*, encomendada pela S.P.Q. ao pintor Stephen Brody. Esta colecção ficará em exposição permanente na sede. Dos originais aqui reproduzidos em fotografia, será efectuada uma tiragem limitada de litografias de grande qualidade (50 x 70 cm, em papel de algodão Fabriano de 220 g/m²) num máximo de ca. de 100-200 exemplares por aguarela. Os interessados deverão preencher e enviar para a sede da S.P.Q., até ao dia de 20 de Novembro, a **FOLHA DE INSCRIÇÃO** que se encontra neste número do *Química*, acompanhada de cheque com o sinal (50 %). Será acusada a recepção do mesmo, e enviado o respectivo recibo e número(s) de ordem de chegada do pedido. Após o final do prazo, será estabelecida a tiragem exacta de cada litografia, e iniciado o processo de reprodução das aguarelas. A entrega aos subscritores, contra pagamento do remanescente (50 %), efectuar-se-á até ao Natal. No caso de alguma litografia registar um número muito reduzido de encomendas, a S.P.Q. reserva-se o direito de as anular, devolvendo (em finais de Novembro) o montante correspondente aos respectivos subscritores.

Nota biográfica sobre o autor

Stephen Robert Brody nasceu na Austrália em 1943. Começou por se especializar em Música, e ainda hoje toca cravo sempre que pode. Após a licenciatura em Psicologia pela Universidade de Londres, trabalhou no Ministério do Interior britânico (British Home Office) como assessor de Criminologia. Em 1985 abandonou a carreira académica para se dedicar por completo à Pintura, tendo como referência principal os aguarelistas ingleses e franceses do séc. XIX. Veio viver para Portugal em 1992, país onde diz ter encontrado uma singular e ancestral harmonia entre o meio natural e a presença humana. Realizou duas exposições individuais em Lisboa em 1995, e participou em várias mostras colectivas. Mantém uma exposição permanente de quadros no Hotel Tivoli de Sintra. Tem vindo a dedicar-se cada vez mais a temas arquitectónicos, muitos deles da região e da vila de Sintra, onde reside. A presente série de oito aguarelas retrata, tanto quanto possível na sua feição original, os principais edifícios onde se estudou e praticou de forma significativa a ciência química durante os séculos dezoito e dezanove.

Os locais

a) PALÁCIO DAS NECESSIDADES. Profundamente ligado à dinastia de Bragança, é na realidade um conjunto de edifícios, incluindo um palácio, um convento e uma igreja, bem como um extenso terreno. Tem a sua origem na Ermida de Nossa Senhora das Necessidades (1607). A construção do palácio real, igreja e convento (este último doado por D. João V à Congregação do Oratório em 1745) iniciou-se em 1743, e ficou praticamente concluída em 1750. Nesse ano, abriu no convento um Colégio para o ensino das Ciências e Artes, tendo funcionado até 1768, e, mais tarde, de 1783 a 1833. Para além de uma excelente li-

vraria, possuiu um gabinete de Física Experimental dotado de instrumentos modernos. A Academia Real das Ciências de Lisboa, que contou o oratoriano Teodoro de Almeida entre os seus fundadores, teve neste palácio a sua primeira morada, de 1780 a 1791. Uma das salas atribuídas à Academia foi convertida em Laboratório Químico, e nele se realizaram várias investigações de química aplicada, algumas das quais sob a orientação de Domingos Vandelli.

b) LABORATÓRIO QUÍMICO DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA. Construído em terrenos expropriados à Companhia de Jesus, e na sequência da reforma pombalina da Universidade (1772), era destinado, como consta dos Estatutos da Universidade, a "...se fazerem as Experiências [de Química] relativas ao Curso [Filosófico]" e a que "...se trabalhe assiduamente em fazer as preparações, que pertencem ao uso das Artes em geral, e da Medicina em particular." Em 1777, embora inacabado (situação que se manteve por muito tempo), encontrava-se já em funcionamento, tendo sido seu primeiro director Domingos Vandelli. Vicente Coelho de Seabra, ainda enquanto estudante de Medicina (1787), redigiu o primeiro compêndio de Química em português de acordo com a nomenclatura e ideias de Lavoisier. Tomé Rodrigues Sobral, Joaquim dos Santos e Silva, Bernard Tollens e Joaquim Simões de Carvalho foram outros químicos distintos que aqui desenvolveram actividade.

c) CASA DA MOEDA. O estabelecimento da Casa da Moeda na Rua de S. Paulo data de 1720. Nela se cunhou muita moeda com o ouro do Brasil. O edifício pouco ou nada sofreu com o Terramoto. Em 1801, é criado o Real Laboratório Químico da Casa da Moeda, onde trabalharam, entre outros, José Bonifácio de Andrada e Silva (descobridor do mineral de lítio onde este elemento foi encontrado pela primeira vez), Henriques de Paiva (autor do primeiro compêndio de Química em português), Bernardino Gomes (que em 1811 isolou pela primeira vez um alcalóide, a cinchonina) e Mouzinho de Albuquerque, tendo este último aí dado cursos públicos muito concorridos (1823-1828). Foi usada durante vários anos pela Escola Politécnica, após o incêndio desta em 1843.

d) e) f) ESCOLA POLITÉCNICA DE LISBOA. Entroncando numa longa tradição de ensino (Noviciado da Cotovia da Companhia de Jesus, 1619-1759; Colégio dos Nobres, 1761-1837), a Escola Politécnica, criada em 1837, destinava-se inicialmente à preparação básica de oficiais. Em 1843 sofreu um grande incêndio, só tendo a reconstrução terminada em 1877. Foi seu primeiro professor de química Júlio Máximo de Oliveira Pimentel, depois Visconde de Vila Maior. Contou entre os professores vários outros químicos notáveis, nomeadamente Agostinho Lourenço, António Augusto de Aguiar e José Júlio Rodrigues. Foi este último o responsável pela modernização do Laboratório de Química, concluída em 1891, e que o colocou a par dos melhores laboratórios europeus de então.

g) h) ACADEMIA POLITÉCNICA DO PORTO. Fundada em 1837, sucedeu à Academia Real de Mari- nha e Comércio do Porto, por sua vez criada em 1803, ano em que se iniciou a construção do edifício. Foi seu

primeiro professor de química Joaquim de Santa Clara de Sousa Pinto, que manteve o cargo até à morte, em 1872. Seguiu-se-lhe Ferreira Girão, que faleceu prematuramente em 1876, ocupando então o lugar o notável químico António Joaquim Ferreira da Silva, posteriormente também director do Laboratório Municipal de Química do Porto (1884) e primeiro presidente da Sociedade Química Portuguesa.

Bibliografia Sumária
 1. Leonor Ferrão, *A Real Obra de Nossa Senhora das Necessidades*, Quetzal, Lisboa, 1994.
 2. Rómulo de Carvalho, *A actividade pedagógica da Academia das Ciências de Lisboa nos séculos XVIII e XIX*, Academia das Ciências de Lisboa, Lisboa, 1981.
 3. A.M. Amorim da Costa, *Princípios da ciência química em Portugal*, ICALP, Lisboa, 1984.
 4. M. B. S. Ramos Lopes, *O Laboratório Químico da Casa da Moeda*, Lisboa, 1948.
 5. Ana Luísa Janeiro, *Sistemas Epistémicos e Ciências - Do Noviciado da Cotovia à Faculdade de Ciências de Lisboa*, Imprensa Nacional-Casa da Moeda, Lisboa, 1987.
 6. A. de Magalhães Basto, *Memoira Histórica da Academia Politécnica do Porto*, Porto, 1937.

M.N. Berberan e Santos

a) Palácio das Necessidades - Fachada principal. Em primeiro plano a praça e o obelisco-fonte mandado erigir por D. João V em 1747. O Gabinete de Física Experimental, ou "casa dos instrumentos matemáticos", como então também se chamava, corresponde às cinco janelas de sacada no lado esquerdo do edifício. Sobre as mesmas, uma balaustrada denuncia o terraço usado para as observações astronómicas. A cor original do palácio parece ter sido o vermelho.

b) Laboratório Químico da Universidade de Coimbra - Fachada principal. Foi um dos primeiros laboratórios de química da Europa a ser construído de raiz. O alçado do projecto inicial, de inspiração austríaca, assinado pelo punho do Marquês de Pombal, encontra-se ainda hoje no Departamento de Química da Universidade.

c) Casa da Moeda - Fachada principal. Na aguarela, reproduz-se a fachada tal como ficou após as obras de 1889-1891 (imagem existente no Gabinete de Estudos Olisiponenses). As alterações então introduzidas na fachada parecem ter sido reduzidas.

d) Escola Politécnica de Lisboa - fachada principal. As colunas da entrada eram da Igreja do Espírito Santo da Pedreira, arrasada com o Terramoto. Esta igreja, desde 1671 pertença da Congregação do Oratório, ficava na Rua Nova do Almada, no local onde até há pouco estavam os Grandes Armazéns do Chiado. As 4^a a 8^a janelas a contar da esquerda correspondem ao Anfiteatro de Química.

e) Escola Politécnica de Lisboa - Anfiteatro de Química, com capacidade para 200 alunos. Foi nele que teve lugar a sessão fundadora da Sociedade Química Portuguesa (1911). Desenhado por observação directa, mas tomando como referência as conhecidas gravuras publicadas na revista *O Occidente* em 1891.

f) Escola Politécnica de Lisboa - Laboratório de Química. Desenhado por observação no local, mas tomando como referência as gravuras publicadas em *O Occidente*. O chão original era de tábuas corridas. Refira-se, como curiosidade, que ainda em 1996 aqui decorreram aulas práticas regulares.

g) Academia Politécnica do Porto - fachada Norte (antigo Campo da Feira do Pão, hoje Praça Gomes Teixeira, em homenagem ao grande matemático). Era a frente principal da Academia. O edifício tinha primitivamente a forma de um pentágono irregular. Mais tarde veio a envolver uma igreja e outras construções, adquirindo a actual forma de quadrilátero.

h) Academia Politécnica do Porto - fachada Sul (antiga Praça da Cordoaria, hoje Campo dos Mártires da Pátria). As primeiras janelas do piso térreo, à esquerda da entrada, correspondem ao Laboratório Ferreira da Silva (1922).

LOCAIS HISTÓRICOS DA QUÍMICA EM PORTUGAL

SÉCULOS XVIII E XIX



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

F O L H A D E I N S C R I Ç Ã O

Preencher e enviar para a sede da S.P.Q. (Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa), até ao dia de 20 de Novembro, acompanhada de cheque com o sinal (50 %).

A S.P.Q. acusará a recepção da inscrição, e enviará o respectivo recibo e número(s) de ordem de chegada do pedido.

Após o final do prazo, será estabelecida a tiragem exacta de cada litografia, e iniciado o processo de reprodução das aguarelas. Prevê-se que a entrega aos subscritores, contra pagamento do remanescente (50 %), se venha a efectuar durante o mês de Dezembro.

Preços (incluindo IVA) – *Sócios*: 40.000\$00 por colecção ou 6.000\$00 por litografia. *Não sócios*: 50.000\$00 por colecção ou 8.000\$00 por litografia. As litografias poderão ser levantadas na sede da S.P.Q.. Para despesas de envio pelo correio, adicionar cada colecção completa, 2.000\$00; de 1 a 6 litografias, 1.500\$00; de 7 a 12, 3.000\$00; etc

Nome: _____

Morada: _____

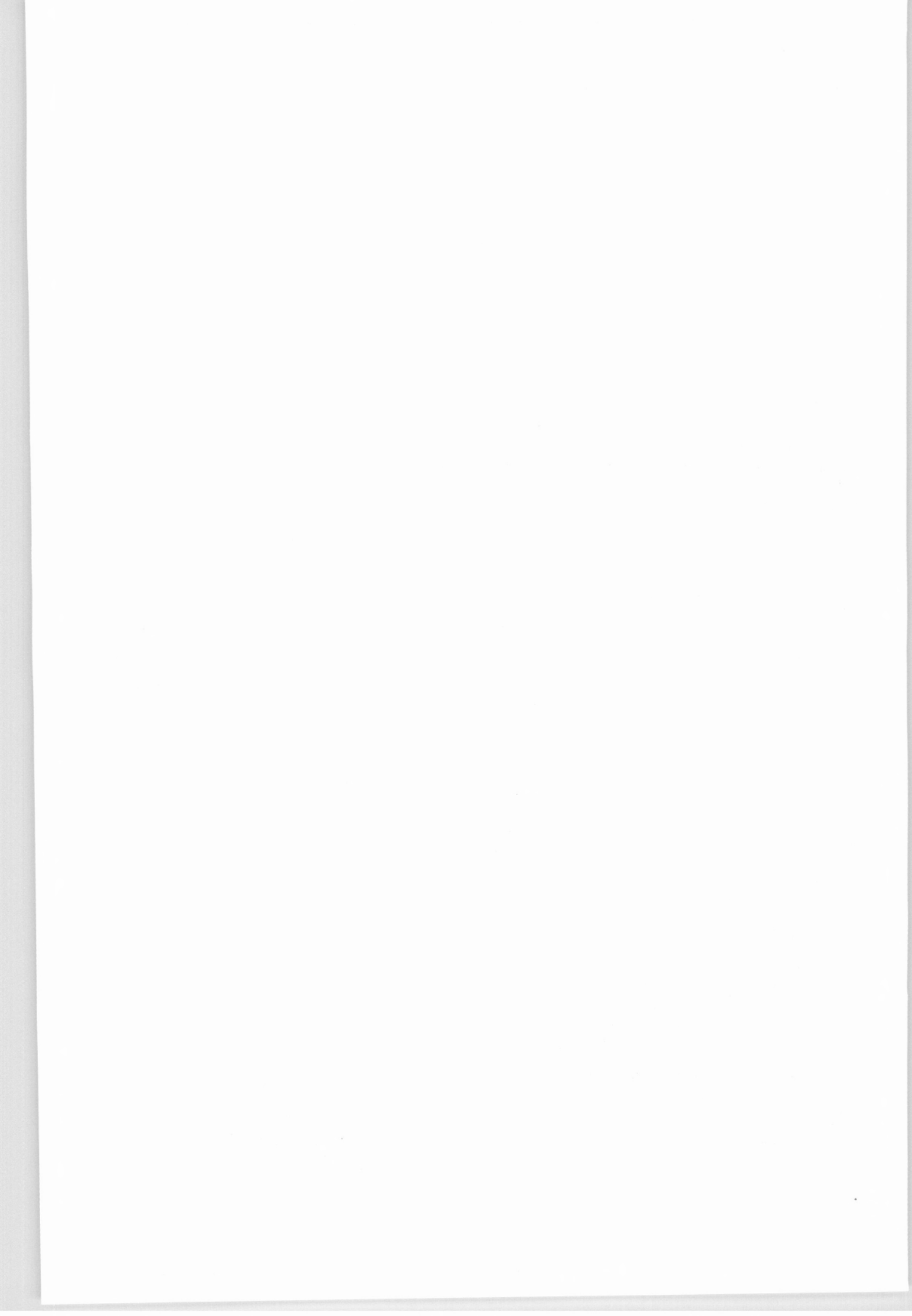
Telefone: _____

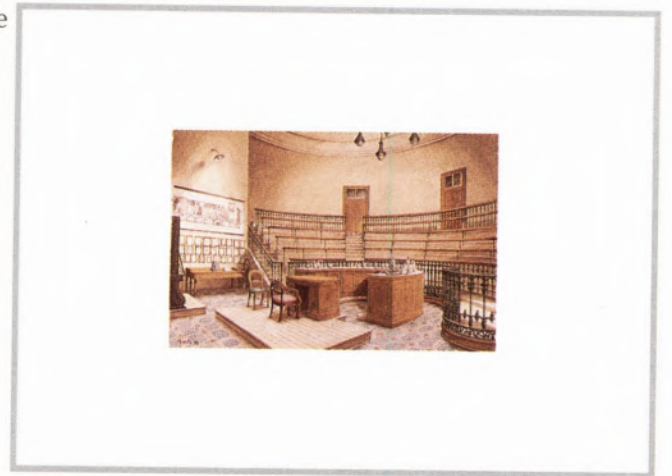
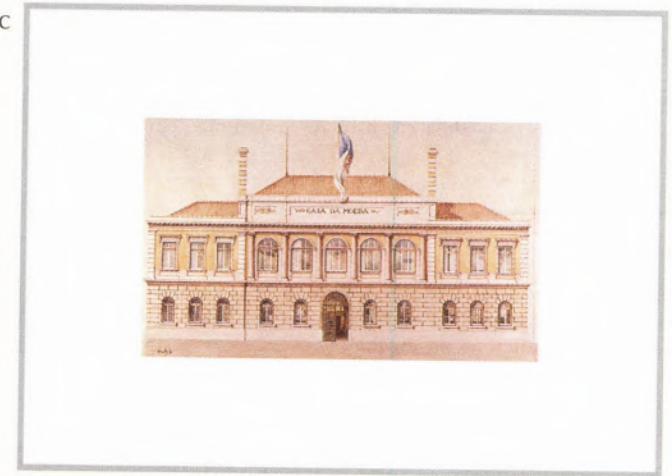
Junto envio o cheque nº _____ sobre o Banco _____ no montante de _____ \$ _____, para sinal (50%) das _____ litografias a seguir indicadas:

LITOGRAFIA	Nº DE EXEMPLARES	Nº DE ORDEM (NÃO PREENCHER)	SINAL (50%)
a) Palácio das Necessidades			
b) Laboratório Químico da Universidade			
c) Casa da Moeda			
d) Escola Politécnica (Laboratório)			
e) Escola Politécnica (Anfiteatro)			
f) Escola Politécnica (fachada)			
g) Academia Politécnica (lado Norte)			
h) Academia Politécnica (fachada Sul)			
Colecção completa: 8 litografias a) – h)			
DESPESAS DE ENVIO			
TOTAL			

_____ , _____ de _____ de 1996

Ass. _____





IKA®-CATALOG 96/97



Mais de 77 anos de experiência fizeram do IKA o líder no fabrico de equipamentos de laboratório para a Indústria, Medicina e Investigação.

O Catálogo Geral com mais de 350 produtos e de fácil consulta oferece a escolha de produtos de alta qualidade tais como:

- Placas de Aquecimento;
- Agitadores Magnéticos;
- Agitadores Orbitais e de Vaivem;
 - Agitadores Vórtex;
 - Misturadores diversos;
- Homogenizadores (Turrax);
- Evaporadores Rotativos;
- Desintegradores de Ultrasons;
 - Viscosímetros;
 - Calorímetros;
- Equipamento para Laboratório Piloto.

Salientamos a nova gama de Agitadores de elevada qualidade técnica com design agradável a alto nível de ergonomia.



LABOCONTROLE
EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS
E DE LABORATÓRIO, LDA.
Largo Prof. Fernando Fonseca, 5-B
2795 LINDA-A-VELHA
TEL. 419 79 45 - 415 14 29 - 414 31 48
FAX 415 14 30

Prémio Nobel da Química de 1996

A Academia Real das Ciências sueca atribuiu este ano o Prémio Nobel da Química aos químicos Richard E. Smalley (n. 1943), Robert F. Curl, Jr. (n. 1933) e Harold W. Kroto (n. 1939), sendo os dois primeiros americanos, da Rice University, em Houston, Texas (EUA), e o último inglês, da Universidade do Sussex, em Brighton (Inglaterra). O trabalho premiado foi a descoberta de moléculas estáveis de carbono com a fórmula C_n ($n = 60, 70, \dots$), ditas *fulerenos* (em honra do arquitecto americano Buckminster Fuller que criara cúpulas com uma malha semelhante). Tal descoberta deu-se em 1985, na Universidade Rice, onde H. Kroto se deslocara, e foi publicada na revista *Nature* (H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162). As referidas moléculas de carbono foram inicialmente obtidas por irradiação de grafite com um laser, e detectadas por espectrometria de massa. O seu isolamento em quantidades macroscópicas só ocorreu em 1989-90, tendo sido realizado por dois grupos independentes quase em simultâneo (W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Chem. Phys. Letters* **170** (1990) 167, W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354 e R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1423). O método consistiu na produção de um arco eléctrico entre dois eléctro-

dos de grafite, sob atmosfera inerte, e subsequente recolha e tratamento cromatográfico da fuligem assim criada (sabe-se hoje que os fulerenos estão normalmente presentes na fuligem proveniente da combustão incompleta de hidrocarbonetos, embora em pequena quantidade). Os espectros de RMN de carbono-13, de absorção no infravermelho e de Raman e a difracção de raios-X, confirmaram cabalmente as estruturas previstas em 1985, para as quais se tinham entretanto obtido mais argumentos teóricos e experimentais. Actualmente existem já vários milhares de derivados dos fulerenos, para além de se continuarem a isolar novas estruturas, quer microscópicas (C_n de n elevado, e.g. 120), quer mesoscópicas (nanotubos, etc). A síntese química de qualquer dos fulerenos não foi contudo ainda realizada. Para uma descrição em primeira mão da descoberta dos fulerenos, veja-se H. Kroto, "C60: buckminsterfulereno, a esfera caída dos céus", *Colóquio Ciências* **15** (1994) 3. Recorde-se que H. Kroto esteve presente no 13º Encontro Nacional da SPQ, que se realizou no Instituto Superior Técnico em 1992, tendo então dado uma lição plenária memorável. O anúncio oficial do Prémio Nobel (com bibliografia adicional) pode ser consultado pela Internet no endereço www.nobel.se/announcement-96/chemistry96.html.

MNBS

Sexto Curso de Inverno em Reactividade Orgânica – WISOR 6

No seguimento do sucesso alcançado pelo anterior Curso de Inverno em Reactividade Orgânica, realizado em Bressanone (Itália), vai-se realizar o 6º Curso a ter lugar em Janeiro de 1997. Este curso destina-se a pós-licenciados e jovens investigadores na Indústria, de toda a Europa. Os instrutores incluirão membros do Grupo de Mecanismos de Reacções Orgânicas da RSC. O curso decorrerá entre 10 e 18 de Janeiro, sendo a linguagem oficial o Inglês. Eventuais participantes Portugueses ou Espanhóis podem re-

colher mais informações através do seguinte contacto: Dr. a. Santaballa, Dep. de Química Fundamental e Industrial, Universidade de Coruna, A Zapateira s/n, E-15071 A Coruna (Spain) (tel. +34 81 130000, fax +34 81 135641, e-mail arturo@udc.es).ou através da Internet pelo endereço <http://www.ing.unitn.it/Sci>. É dada preferência a candidatos cujos projectos de investigação se situem na área de mecanismos em química orgânica. A data limite para aceitação de propostas é a de 31 de Outubro.

Porque será a Química a ciência esquecida?

Apesar do facto da Química ser a ciência fundamental, a ciência que tem tido mais impacto na humanidade do que todas as outras ciências combinadas, ela nunca produziu um divulgador empolgante como um Lewis Thomas, ou Stephen Jay Gould ou Carl Sagan, ou Stephen Hawking. Também nunca atraíu a atenção que merece por parte dos jornalistas responsáveis pelos "cadernos" de ciência na imprensa em geral.

A percepção dos "media" sobre a Química, foi o tópico de um simpósio patrocinado pelo "Young Chemists Committee" da Reunião Nacional da American Chemical Society que teve lugar em Anaheim, Califórnia. O escritor destas linhas(*) foi convidado para participar neste simpósio para chamar à atenção sobre a indiferença dos meios de comunicação social relativamente à química.

De certa forma, a Química é vítima do seu próprio sucesso. Ela prejudica-se em certa medida, devido ao trabalho de um químico ser muitas vezes um meio para chegar a um fim: um composto ou um material específico. A Química é, eminentemente, uma ciência prática.

A Química tem outro problema, o qual está relacionado com o facto de estar constantemente a perder a grande maioria das suas áreas de interesse para outras disciplinas. A revolução biotecnológica apareceu quando moléculas biológicas tal como o DNA começaram a ser manipuladas por químicos. No entanto, as pessoas não pensam na Biotecnologia como uma subdisciplina da Química.

Os problemas relacionados com a forma como a Química é entendida pela imprensa e pelo público em geral, vão para além do facto desta ser uma ciência prática que continua a perder parte de si mesma para outras disciplinas. A Química é a ciência mais rigorosa, sendo por isso mesmo, à priori, difícil de se fazer comunicar, especialmente para não químicos. E o rigor desta ciência parece tomar os próprios químicos relucantes em ousar ir para além da sua própria especialidade na forma como expõem a sua ciência. Ambas as tendências roubam ao público a noção intuitiva da beleza e do poder da Química.

Será a ciência mais rigorosa? Muita gente, particularmente físicos, argumentariam em desfavor desta afirmação. A Física baseia-se em rigor na Matemática. Então, como pode a

Química ser mais rigorosa que a Física? A Física pode basear-se na lógica rigorosa da Matemática, mas a Química fundamenta-se no ultra rigor da realidade. Considere-se um exemplo: durante os últimos dois anos, pelo menos, os físicos têm admitido que não conseguem encontrar 90% da matéria que a suas teorias prevêm que deveria existir no universo. Isto parece não os preocupar. Parece não lhes sugerir, que as suas teorias, por mais belas e matematicamente rigorosas que sejam, possam estar erradas.

Uma elegante teoria química que desse origem a previsões que estivessem imprecisas numa ordem de magnitude, teria sido simplesmente julgada como errada e, conseqüentemente, esquecida.

Os biólogos, exequando os biólogos moleculares (que deveriam ser denominados "biólogos químicos"), tratam de sistemas que são tão complexos que só lhes permitem ter uma ínfima e rudimentar noção de como eles funcionam. Os biólogos não se advogam do direito de considerar a sua ciência como sendo tão precisa como a Química.

Os químicos manipulam a matéria, a qual é real. Os experimentalistas estão presos aos resultados de tal manipulação. Eles podem observar o que está a ocorrer numa experiência, e se não de uma forma directa, pelo menos com o auxílio da fantástica instrumentação que tem sido desenvolvida nas últimas duas décadas. Sabem perfeitamente quando é que uma experiência funcionou e quando é que outra falhou. E os químicos teóricos estão completamente maneitados pelos resultados daquelas experiências. As suas teorias têm que, obrigatoriamente, estar de acordo com a realidade experimental.

Esta distinção clara entre a Química e as outras ciências parece ter produzido um efeito pernicioso nos químicos. Enquanto os físicos, os biólogos, os geólogos e os cientistas planetários, todos parecem ter a capacidade de exaltar poeticamente as suas ciências, os químicos parecem ter, pelo menos aparentemente, perdido o encanto dentro do labirinto dos detalhes da realidade química. Enquanto que a imprecisão e a dúvida parecem ter permitido "libertar" os outros cientistas, a precisão e o rigor experimental algemaram os químicos. A maioria da ciência, que

não química, é especulativa. Questões científicas, que vão desde assuntos à grande escala como seja a estrutura do universo, passando pela geologia da Terra e acabando na forma como funciona o cérebro humano, são altamente especulativas na sua essência. Aqui, observação e experiência contribuem para essa especulação, mas existe também uma forte componente de imaginação envolvida nas histórias que físicos, geólogos e neurofisiólogos e outros cientistas contam. Por isto, os cientistas destas áreas parecem sentir-se mais confortáveis do que os químicos relativamente às suas incertezas e à possibilidade de que possam estar errados.

A Química também é especulativa, pois claro, mas os químicos não gostam de pensar nela como tal. A maravilha da Química encontra-se, fundamentalmente, nos detalhes. E, infelizmente, a maravilha dos detalhes é quase impossível de comunicar a alguém que não seja versado em Ciência. Bastante frequentemente, discutindo a sua ciência, os químicos inundam a audiência com detalhes em vez de a apresentar de uma forma concisa e empolgante.

Como resultado, muitos dos avanços fantásticos da Química, avanços esses que têm tido e estão a ter fortes efeitos positivos na qualidade da vida humana, têm passado indiferentes nos meios da comunicação em geral. Porque será que a Química é a ciência esquecida? Porque somente uma ínfima parcela destas histórias empolgantes foi contada ao público. A história fabulosa da criação e transformação dos polímeros desde os plásticos baratos até aos materiais de alta tecnologia não foi contada. A incrível saga da Química medicinal deste século não foi contada. O papel da Química na transformação da Biologia como uma ciência largamente descritiva para ver uma verdadeira ciência Física não foi contado.

Estas histórias precisam de ser contadas em termos que permitam aos não cientistas entendê-las. E serem contadas por bons contadores de histórias, capazes de incorporar nos seus contos tanto a epopeia humana da descoberta científica como os próprios princípios químicos que estão por detrás das descobertas.

(*) Rudy Baum in "Science Insights", *Chemistry & Engineering* (1995), April 24, 49.
Tradução autorizada

Cogumelos: belos, úteis, deliciosos

MARIA EDUARDA MACHADO DE ARAÚJO*

BELOS

Quando, no princípio do Outono, após a queda das primeiras chuvas, se vai passear para o campo, surgem aos nossos olhos uns seres que, pela sua originalidade não podem deixar de atrair a nossa atenção: os cogumelos. Os cogumelos podem revestir-se de formas e cores variadas, serem formados por um "chapéu" que pode ir desde os 30 cm de diâmetro (caso da *Macrolepiota procera*) aos 3 cm (caso do *Marasmius oreades*) ou apenas a alguns milímetros. As cores também podem ser muito variadas, desde o branco neve, passando pelo branco pardo e cobrindo quase todo o arco-íris: amarelo (*Tricholoma equestre*), cor-de-laranja (*Lactarius deliciosus*), vermelho (*Amanita muscaria*), violeta (*Lepista nuda*) e negro (*Craterellus cornucopioides*). Mas os cogumelos, grandes ou pequenos não são mais do que a parte visível de alguns fungos.

Os fungos são seres vivos que não podem ser classificados como plantas ou animais e que formam um reino à parte, o reino Fungi. A sua característica mais original é o facto de não possuírem sistema digestivo como os animais, nem clorofila como as plantas. Para se alimentarem libertam para o meio vários enzimas que decompõem a matéria orgânica presente. São os produtos desta decomposição que são absorvidos e metabolizados.

E aonde vão buscar o cogumelos esta matéria orgânica? Existem três vias principais. A primeira é atacar organismos mortos e em decomposição, principalmente plantas. Estes cogumelos denominados saprófitas desempenham um papel muito importante e benéfico no equilíbrio ecológico e particularmente no das florestas: sem eles a madeira e folhas mortas acumular-se-iam até cobrir o solo impedindo o nascimento de novas plantas. A segunda via é atacar organismos vivos, em geral árvores. São os parasitas. Embora à primeira vista pareça uma actividade negativa tal não é verdade pois os cogumelos

atacam principalmente árvores doentes ou enfraquecidas, devido a condições de solo ou clima desfavorável. Desempenham então um papel semelhante ao das aves de rapina em relação a certos animais selvagens. Os indivíduos fracos são eliminados da competição pela vida. A terceira via é através de um engenhoso sistema de simbiose, chamado de micorriza. Muitos dos grandes cogumelos criam associações com a árvore hospedeira para benefício mútuo, em que a parte subterrânea do cogumelo se intrepetra com as radículas da árvore, fornecendo cada um ao outro o que lhe falta. Os cogumelos recebem da árvore hidrocarbonetos e fornecem-lhe, em troca produtos azotados. É este tipo de associação que permite, por exemplo, a grande vitalidade das nossas matas de sobreiro.

Os cogumelos que vemos, colhemos e comemos não são um fungo em si mas apenas parte do fungo. São o corpo frutífero, ou seja, o fungo existe durante todo o ano na forma de micélio, qual teia de aranha muito fina subterrânea, que em certas alturas do ano, quando as condições de temperatura e humidade são as adequadas, emite uma formação, o carpóforo, ou seja o cogumelo, que leva em si os esporos que, depois de libertados e disseminados pelo vento, irão dar origem a novos indivíduos.

ÚTEIS

Os cogumelos podem ser uma fonte de compostos com grande interesse medicinal. O exemplo histórico mais importante é o do *Claviceps purpurea* que foi uma praga na idade média pois era o responsável pelo "Fogo de Santo António". Esta doença que se manifestava pela gangrenação dos membros inferiores e, nalgumas zonas da Europa, também por convulsões e distúrbios mentais, deve o seu nome à sensação de queimadura que as vítimas sentiam e ao escurecimento dos membros inferiores, como se tivessem sido

queimados. Os agentes químicos responsáveis por estas manifestações constituem um grupo de alcalóides conhecidos pelos alcalóides "ergot": ergotamina, ergotoxina e ergobasina, que são vasoconstritores potentes. A ergotamina tem sido utilizada com sucesso desde 1883 contra a enxaqueca. Actualmente continua a ser um dos fármacos mais eficazes no domínio desta afecção sendo comercializada em Portugal na forma de di-hidroergotamina por dois laboratórios farmacêuticos. A ergobasina é utilizada no controle das hemorragias do pós-parto e para provocar as contracções uterinas. Portugal é um dos maiores produtores de *Claviceps purpurea*.

A consulta à literatura recente mostra que os cogumelos, ou mais correctamente os macromycetes, grupo taxonómico que engloba todas as espécies vulgarmente conhecidas por cogumelos, são uma importante fonte de metabolitos secundários de estruturas diversas. Mais de duzentas estruturas foram descritas pertencendo a maior parte a compostos com um núcleo quinóide ou hidroquinóide⁽¹⁾. Vários destes metabolitos foram testados para determinar se possuíam actividade antibiótica sendo os resultados positivos. As estruturas que exibem actividade antibiótica são muito diversas. Podem ser ácidos fenólicos como é o caso das pisolithin A e B (Figura 1) isolados do *Pisolithus tinctorius*, que inibem em mais de 50% o crescimento de fungos fitopatogénicos (*Rhizoctonia solani*, *Pythium debarayanum*, *P. ultimum*, *Fusarium solani*, *Phytophthora spp*) que são responsáveis por importantes perdas económicas em viveiros de árvores, e dermatopatogénicos (*Microsporium gypseum*, *Trichophyto equinum*) que atacam homens e animais provocando dermatites⁽²⁾.

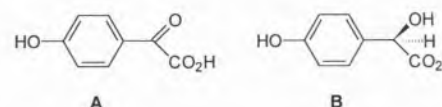


Figura 1

Podem também ser polióis como o leinafulveno (Figura 2) que possui boa actividade contra o *Acinetobacter calcoaceticus*(3)

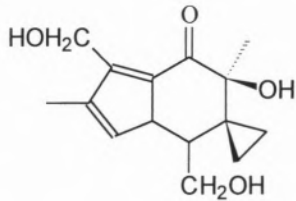


Figura 2

Estruturas quinóides como é o caso do hemicycin (Figura 3) isolado da *Hemyciana cucullata* e *H. candida* que também exibem actividade antibiótica contra várias bactérias e fungos(4),

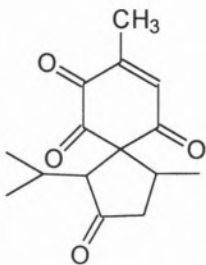


Figura 3

ou tetra-hidroquinonas, como a austrocortirubin(1), austrocortilutein (2) e (1S, 3R)-austrocortilutein(3) (Figura 4), demonstraram que mesmo em baixas concentrações inibem várias bactérias e fungos, sendo activas contra *Bacillus brevis*, *B. subtilis*, *Mucor miehei*, *Penicillium notatum* e *Nematospora coryli*, entre outros(5).

Estruturas terpénicas, como é o caso de dois diterpenóides de biogénese mista isolados do *Suillus granulatus* (Figura 5), também exibem actividade antibiótica contra várias estirpes de bactérias: *Aeromonas hydrophyla*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Hafnia alvei*, *Micrococcus luteus*, *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus aureus* e *S. faecalis*(6).

Mas, não é apenas no campo da

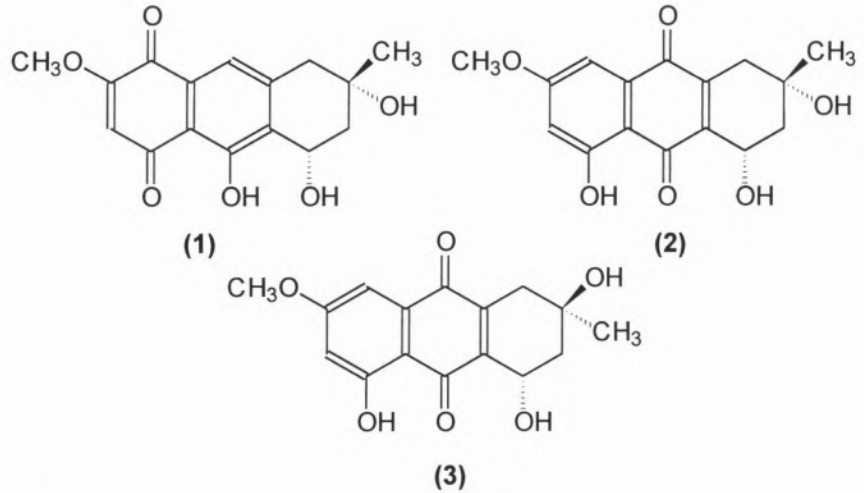


Figura 4

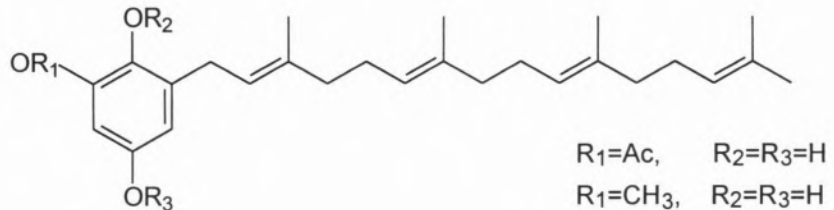


Figura 5

antibiose que os cogumelos manifestam as suas propriedades. Na luta contra o cancro podem também ser auxiliares preciosos. Dos compostos atrás referidos, o leinafulveno e o hemicycin possuem marcada actividade citotóxica contra as células do tumor de Ehrlich(4) e o austrocortirubin contra células do melanoma(5). Estes não são casos isolados: a espécie *Hydnum repandum* demonstrou possuir actividade antitumoral contra o sarcoma 180 implantado em ratos(7). O agente responsável por esta actividade não se encontra no entanto descrito; das espécies *Lactarius deliciosus*, *L. deterrimus* e *L. sanguifluus*, em que o primeiro é comestível, foram isolados um aldeído sesquiterpénico (lactaroviolin) e um álcool (deterrol), em que ambos os compostos possuíam actividade contra as células do tumor de Ehrlich e as células L 1210(8); da espécie *Pleurotus ostreatus* foi extraído um glucano

com marcada actividade antitumoral(9); A partir da espécie *Pleurotus japonicus* foram isolados dois compostos(R=Me ou CH₂OH) (Figura 6) também com actividade antitumoral(10);

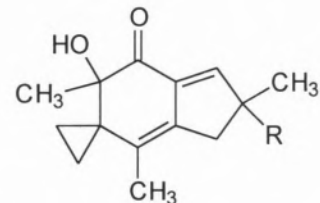


Figura 6

da espécie *Suillus granulatus*, para além dos compostos atrás referidos com actividade antibiótica foi também isolado um novo terpeno de biogénese mista, suillin, que apresenta actividade citotóxica contra as células KB e P-388(11) (Figura 7).

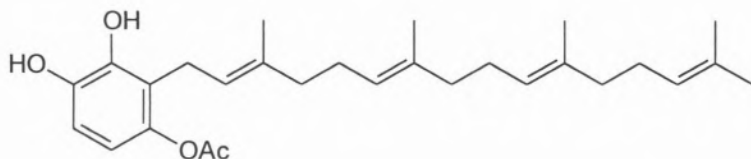


Figura 7

DELICIOSOS

Se no nosso país, nas cidades, o consumo de cogumelos está limitado praticamente a uma única espécie, o *Agaricus bisporus*, cultivado em estufas, no campo a situação é muito diversa. Em algumas zonas do país, como é o caso de zonas do Alentejo em que predominam matas de sobreiro, a recolha de cogumelos selvagens é uma importante actividade económica. Permite a essas populações a obtenção de um suplemento alimentar que substitui a carne e que, quando colhidas em maior quantidade, são comercializadas em bancas à beira da estrada ou mesmo vendidas a compradores estrangeiros, permi-

tindo a essas populações obterem fonte de rendimentos suplementar.

Se o leitor quiser comprovar se os cogumelos são ou não deliciosos experimente então fazer o seguinte:

Corte os gumelos de uma lata em pedaços pequenos. Faça um bom molho de tomate. Junte os cogumelos, uma folha de louro, aipo e coentros picados. Tempere de sal e pimenta. Regue com vinho branco e deixe cozinhar em lume brando durante 45 minutos. Deixe arrefecer e sirva como entrada.

Mas, muita atenção, se não possuir conhecimentos profundos, não colha cogumelos selvagens. Eles são belos, podem ser úteis e deliciosos mas alguns são tóxicos e mesmo mortais.

* Professora Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

BIBLIOGRAFIA

1. M. Gill, *Nat. Prod. Rep.* **11** (1994) 67.
2. Y. S. Tzantrizos, H. H. Kope, J. A. Fortin, K. K. Olgivie *Phytochemistry* **30** (1991) 1113.
3. U. Harttig, T. Anke, A. Scherer, W. Steglich *Phytochemistry* **29** (1990) 3942.
4. J. Bauerle, T. Anke, E. Hillen-Maske, W. Steglich *Planta medica* (1986) 418.
5. M. Gill, A. F. Smerdel, R. J. Strauch *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1990) 1583.
6. C. Tringali, C. Geraci, G. Nicolosi *J. Nat. Prod.* **52** (1989) 941.
7. K. S. Chung, B. K. Kim, Soul. *Taehakkyo Yakhak Nonmunjip* **10** (1985) 1.
8. H. Hanke, O. Bergendorff, O. Sterner *Food Chem Toxicol* **27** (1989) 393.
9. Y. Yoshioka, R. Tabet, H. Saito, N. Uehara, F. Fukuoka *Carbohydr. Res.* **140** (1985) 93.
10. H. Nakano, M. Hara, I. Kawamoto, K. Ando, M. Morimoto, T. Ashizawa *jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp 62.234. 040* (14 de Outubro de 1987).
11. C. Tringalli, C. Geraci, G. Nicolosi *J. Nat. Prod.* **52** (1989) 844.

Biodinâmica

Biónica Aplicada Lda.

RUA DA GUINÉ, 2-2º E
1100 LISBOA-PORTUGAL
TEL. 815 07 60 — FAX 815 07 70

INSTRUMENTAÇÃO

HI-TECH SCIENTIFIC - Stopped Flow e instrumentação para estudos de cinética de reacções rápidas.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI) - Fontes de Radiação, Fluorímetros (estado estacionário e de tempos de vida), Lasers de Azoto com ou sem laser de corantes, Fluorescência de Rácio, software.

IBH - Tempos de vida, Lâmpadas pulsadas, Detecção ultra rápida (fotomultiplicadores e instrumentação), software.

OLIS - Espectrofotómetros clássicos modernizados. Monocromadores de Scanning Rápido (até 1000 scans/sec).

CANBERRA INDUSTRIES - Instrumentação nuclear, detectores de estado sólido, etc.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS - Analisadores de tamanho de partículas por dispersão de luz,

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO₂, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

STRAWBERRY TREE COMPUTERS - Placas e software para aquisição de dados.

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades

História Breve dos Pigmentos

1 – Da Arte do Homem Pré-histórico

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL*

Há muitos milénios que os homens vêm usando colorantes para decorar objectos e habitações. Começaram por recorrer a produtos naturais mas, pouco a pouco, passaram a servir-se também de materiais sintéticos que iam descobrindo e produzindo. Para isso contribuíram na Antiguidade, técnicos diversos, alquimistas e médicos. Com o nascimento da química moderna, no séc. XVIII, tal contributo passou a ser dado por químicos, às vezes em consequência de descobertas importantes na sua própria disciplina. Nesta série de artigos faz-se uma descrição dos referidos produtos e materiais, em particular dos pigmentos.

O presente artigo diz respeito aos pigmentos utilizados pelos artistas pré-históricos e, atendendo à grande importância que a arte pré-histórica adquiriu em Portugal com a descoberta das gravuras rupestres de Foz Côa, inclui a título excepcional um esboço sobre as suas técnicas de pintura.

1. INTRODUÇÃO

Poucas áreas haverá na Química tão intimamente relacionadas com a Arte, em particular com a Pintura, como a dos materiais colorantes. Por sua vez, nunca a relação desta área com a Pintura terá sido tão estreita como no decurso das três primeiras décadas do séc. XIX, durante as quais as paletas dos pintores foram sendo consideravelmente enriquecidas, em resultado da descoberta de novos pigmentos por químicos, a um ritmo e com um impacto na técnica desses artistas verdadeiramente excepcionais. Um dos principais factores que contribuíram para isso foi o aparecimento em França, no último quartel do séc. XVIII, de uma nova química sistemática saída da revolução promovida por Lavoisier. Outro foi o enorme desenvolvimento que se verificou pouco tempo depois nos métodos de análise química, muito estimulado pela in-

vestigação mineralógica. Outro ainda foi o rápido progresso realizado na investigação em química inorgânica, designadamente na química do crómio, do cádmio, do cobalto, do zinco, do cobre e do arsénio. Sobre esta matéria, porém, praticamente nada tem sido considerado no ensino da Química em Portugal, seja para tornar este ensino porventura mais atractivo, seja para mostrar aos alunos que a Química também tem contribuído para o progresso das Artes.

O presente trabalho tem por fim chamar a atenção dos professores de química do ensino secundário para a existência da referida relação e, além disso delinear um esboço da história desses materiais que lhes permita criar uma ideia satisfatória sobre a sua origem, natureza e usos. Note-se que a produção dos mais antigos materiais colorantes sintéticos tem as suas raízes firmadas nas tecnologias da Antiguidade, na Alquimia e na Medicina. Assim, parece razoável que nesse esboço sejam incluídos também os colorantes mais antigos, i.e., todos os anteriores ao nascimento da química moderna. Como o seu número é grande e o espaço disponível reduzido, isso obrigará a que o trabalho tenha de ser dividido em vários artigos.

Importa recordar que é costume classificar os materiais colorantes em dois grupos – corantes e pigmentos – consoante a sua natureza (orgânica ou inorgânica) e o modo de aplicação. Os corantes são produtos orgânicos que se aplicam dissolvendo-os primeiro num meio adequado e, em seguida, imergindo nas soluções preparadas os objectos a tingir (caso dos têxteis), ou as soluções na superfície dos objectos que se pretende colorir (caso da pintura). A sua fixação à superfície destes é feita directamente, em resultado da ocorrência de uma interacção física ou química entre eles e os materiais de que são feitos os objectos. Pelo contrário, no caso dos pigmentos (produtos inorgânicos) tal interacção não se verifica e, por isso, estes colorantes só podem aplicar-se misturando-os previamente com uma substância aglutinante, onde não sejam solúveis, que assegure, por um lado, a coesão

entre os seus grãos e, por outro, a sua aderência aos objectos. Note-se que há materiais colorantes que são produzidos fixando um dado corante num substrato inorgânico inerte, insolúvel, finamente dividido e semi-transparente, como o óxido de alumínio e o sulfato de cálcio. A tais materiais, que apesar de deverem a sua cor ao corante utilizado são aplicados da mesma maneira que os pigmentos, dá-se em língua inglesa o nome de *lake pigments* do qual a primeira palavra parece ter derivado do termo italiano *lacca*.

Neste trabalho ocupar-me-ei apenas dos pigmentos, com exclusão destes últimos. Os corantes e os pigmentos produzidos mediante a fixação de um corante num substrato inorgânico inerte, serão objecto de um trabalho posterior.

2. PIGMENTOS UTILIZADOS PELOS ARTISTAS PRÉ-HISTÓRICOS

Desconhece-se quando terá começado o homem a pintar. Sabe-se, no entanto, que na Europa alguns artistas da fase inicial do Paleolítico Superior, designadamente da época Aurignacense (Fig. 1), já faziam pinturas parietais de excelente qualida-

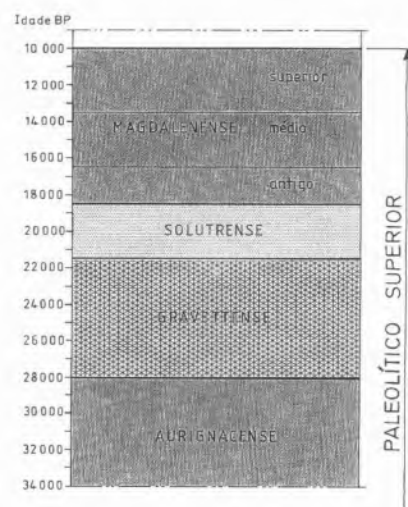


Fig. 1 - Crono-estratigrafia do Paleolítico Superior francês. As idades estão expressas em anos BP**. Adaptado de M. Lorblanchet (27), 242.



Fig. 2 - Lugares arqueológicos, com pintura paleolítica, mais importantes na Europa Ocidental.



Fig. 3 - Cavalos e rinocerontes. Gruta de Chauvet-Pont-d'Arc.

de. A demonstrá-lo estão as pinturas da recém-descoberta gruta de Chauvet-Pont-d'Arc [1] (Figs. 2 e 3), algumas das quais foram datadas directamente pelo ^{14}C dando resultados concordantes que colocam a sua realização à roda de 31 000 BP [2]. São, por ora, as datas mais antigas obtidas para pinturas.

Tal descoberta teve consequências muito importantes, a principal das quais foi talvez a alteração das nossas concepções sobre o nascimento e evolução da arte. Na verdade, dessa época, a arte parietal que se conhecia não tinha a mesma qualidade que a da gruta de Chauvet e, por outro lado, havia testemunhos nas célebres grutas de Altamira e Lascaux, datados do Magdalenense médio (Fig. 1), de que a arte da pintura tinha atingido nesse tempo e nesses lugares um grau elevado de excelência. Admitia-se, por isso, que a gestação da arte teria durado vários milénios. Assim, a descoberta da gruta de Chauvet e das suas impressionantes pinturas, aliada à constatação de que elas tinham sido feitas há mais de 30 000 anos, veio mostrar que esta ideia estava errada e que, durante o Paleolítico Superior, teria havido com toda a probabilidade diversos florescimentos, apogeus e declínios na arte da pintura, consoante as épocas e os lugares.

Além disso, a circunstância de actualmente não se conhecer nenhuma forma de arte antes do início do Paleolítico Superior e o facto de se terem encontrado vestígios da passagem do *Homo Sapiens* no Próximo Oriente, vestígios esses que, segundo os resultados da termoluminescência, têm uma idade superior a 90 000 anos [3], vieram levantar a questão de saber se a arte já existiria durante esse intervalo de tempo ou se teria sido uma invenção tardia. O que parece mais lógico na situação presente, atendendo à descoberta atrás referida, é admitir que sim e também que possam existir formas elaboradas de arte que ainda não foram encontradas, ou que possam ter existido mas que não chegaram até nós por não se terem conservado.

2.1. Primeiros passos na caracterização química da matéria pictural

Os estudos de caracterização química da matéria pictural em pinturas pré-históricas foram iniciados em 1902, pouco depois da descoberta das grutas de Altamira (1878) e de Font-de-Gaume (1901), com os trabalhos de Moissan [4, 5] – prémio Nobel da Química, 1906 – relativos a esta última gruta e à gruta de La Mouthe. Moissan verificou que os pigmentos vermelho e negro, utilizados na execução das pinturas destas grutas (Fig. 4), eram constituídos por hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e óxido de manganês respectivamente, misturado com calcite e pequenos grãos de quartzo. Não encontrou, porém, nenhuns vestígios de materiais orgânicos que pudessem ter sido utilizados como aglutinantes. A resultados análogos chegou igualmente Courty [6], nesse mesmo ano, em análises que efectuou de pigmentos vermelhos e negros da gruta de Laugerie-Haute.

Mais tarde, em 1908, Cartailhac e o abade Breuil [7] referiram por sua vez, embora sem apresentarem nenhuma prova concreta para a sua



Fig. 4 - Bisontes policromados. Gruta de Altamira, tecto.



Fig. 5 - Pormenor do painel IV da Sala Negra. Gruta de Niaux.

afirmação, que as pinturas da Sala Negra da gruta de Niaux (Fig. 5) teriam sido feitas com uma mistura de carvão, óxido de manganês e gordura. Outros pré-historiadores admitiram ainda, com base em observações visuais efectuadas, que os pigmentos das pinturas de Altamira seriam de natureza variada nomeadamente ocres negros ou vermelhos, hematite, carvão, óxidos de manganês, negros ou violetas, e negro de fumo ou de osso.

2.2. Exames físico-químicos da matéria pictural

Deve notar-se todavia que, no referente às pinturas de Altamira, foi só a partir de 1977 que se começaram a fazer exames físico-químicos da matéria pictural com auxílio da microscopia óptica, da difracção de raios-X e da espectrografia de emissão [8, 9]. Esses exames permitiram determinar a composição de várias amostras de pigmentos, quer achados em escavações efectuadas em 1924-1925 na entrada da gruta – alguns dos quais ainda dentro de conchas de lapas utilizadas pelos artistas – quer colhidos directamente do

tecto, verificando-se que eles são constituídos essencialmente pelas seguintes substâncias: os pigmentos vermelhos por hematite; os negros por carvão vegetal, carvão animal (pó de ossos, chifres ou dentes queimados) ou óxidos de manganês; os castanhos e amarelos igualmente por hematite mas agora acompanhada de goetite (αFeOOH) em proporção variável consoante a cor, aumentando no sentido do amarelo; o branco por uma mistura de uma argila micácea com quartzo; os cinzentos por uma mistura semelhante à do branco mas em que a mica é uma ilite com um grau de cristalinidade mais elevado. Verificou-se, além disso, que tanto os pigmentos vermelhos como os negros se apresentam misturados com quartzo e micas e, por vezes, com um mineral de origem orgânica – o âmbar – que talvez tivesse sido adicionado para exercer a função de aglutinante.

Por outro lado, no que respeita às pinturas da gruta de Lascaux (Fig. 6), os exames físico-químicos foram iniciados somente em 1979 [10, 11], fazendo uso de amostras de materiais recolhidos em escavações na gruta entre 1952 e 1963. Neste caso

verificou-se que os pigmentos vermelhos são constituídos por hematite, os negros sobretudo por óxidos de manganês e menos frequentemente por carvão vegetal, e os amarelos por goetite, encontrando-se todos eles sistematicamente associados a certos minerais, em geral quartzo mas também calcite e argila, o que foi interpretado pelos investigadores que realizaram as análises como resultando de uma acção deliberada dos artistas.

Mais tarde Vandiver [12] analisou outras amostras da gruta de Lascaux, mas agora colhidas directamente de pinturas, e comparou os resultados que obteve para elas com os obtidos quer na análise de materiais achados junto das paredes onde se encontravam as pinturas amostradas, quer na análise de algumas amostras geológicas. Pôde deste modo concluir que os artistas deveriam moer e misturar os minerais que entravam na composição da matéria pictural com o fim de controlar a cor e a sua fluidez. Refira-se que Vandiver



Fig. 6 - Auroque. Gruta de Lascaux.

ver não se limitou apenas ao estudo das pinturas da gruta de Lascaux. Ela estudou também pinturas de outros sítios, designadamente da gruta de Renne, em Arcy-sur-Cure, e de diversas grutas no Ariège.

É interessante notar que exames efectuados no microscópio óptico a quatro amostras de pigmentos negros colhidas em fissuras existentes nas paredes da Sala Negra da gruta de Niaux, com o objectivo de determinar a sua natureza, revelaram que esses pigmentos eram de carvão de madeira de uma árvore resinosa. Exames mais pormenorizados efectuados depois no microscópio electrónico de varrimento (SEM), embora não tivessem sido inteiramente conclusivos, indicaram que a madeira que produziu esse carvão seria provavelmente de zimbro [13]. Por outro lado, análises realizadas em amostras de pigmentos negros da gruta de Quercy mostraram, umas vezes, a presença de carvão de madeira, outras vezes, a presença de carvão de osso [14]. Como se verá adiante, deve-se à presença de carvão vegetal ou animal em certos pigmentos a possibilidade de fazer a datação directa das pinturas.



Fig. 7 - Cabrito-montês: pormenor do painel IV da Sala Grande. Gruta de Niaux.

Para a caracterização da matéria pictural em pinturas pré-históricas contribuíram ainda, nos anos 80, vários outros investigadores [15-23], podendo dizer-se dum modo geral que os pigmentos utilizados na execução de tais pinturas – sobretudo pigmentos vermelhos e negros, mas também castanhos, amarelos e, nalguns casos, brancos – foram não só os já referidos atrás como ainda os ocres vermelhos e amarelos e, embora muito raramente, o guano de morcego.

Alguns estudos de caracterização visaram também a arte móvel, em particular a arte móvel gravada e pintada achada na gruta de La Vache (Ariège), cujo contexto, que se encontra convenientemente datado, é do Magdalenense superior. Neste caso, os objectos de arte foram examinados no SEM e os resultados obtidos mostraram, tal como havia sido verificado em estudos anteriores sobre a arte parietal, que os pigmentos vermelhos e negros utilizados nas pinturas deveriam ter sido misturados com certos minerais. Só que, agora, tornava-se evidente que as misturas teriam sido feitas de acordo com uma receita previamente estabelecida [24].

2.3. Receitas de preparação da matéria pictural

Mas será que os artistas pré-históricos se teriam guiado geralmente por fórmulas pré-estabelecidas para prepararem a matéria pictural de que se serviam nas suas pinturas? E, no caso afirmativo, teriam essas receitas variado com o tempo? Para responder a estas perguntas e a outras, como por exemplo a de saber se todas as pinturas da vastíssima gruta de Niaux constituiriam um só conjunto pictural – como pensavam Leroi-Gourhan e Vialou – ou se as pinturas das galerias, representando signos e raros animais, corresponderiam a uma lógica diferente da subjacente às representações naturalistas da Sala Negra – como admitia Clottes –, iniciou-se em França, na parte final dos anos 80, um grande projec-



Fig. 8 - Gravura realçada com pintura negra, representando uma vaca e o seu vitelo. Gruta de Mas d'Azil.

to de investigação da pintura pré-histórica achada nesse país envolvendo, por um lado, pré-historiadores e, por outro, investigadores do *Laboratoire de Recherche des Musées de France*. O trabalho experimental baseou-se num conjunto bastante grande de amostras, colhidas sobretudo em pinturas da Sala Negra e doutras galerias da gruta de Niaux e Réseau Clastres (Fig. 7), e ainda das grutas de Fontanet, Les Trois Frères e Le Portel, assim como numa série de amostras colhidas em pinturas sobre objectos de arte móvel achados nas grutas de La Vache, Enlène e Mas d'Azil (Fig. 8), amostras essas que se limitaram apenas aos vermelhos e negros num total de cerca de uma centena. Todas elas foram depois analisadas recorrendo ao SEM, à espectrometria de raios-X, à difracção de raios-X e aos métodos PIXE*** e PIGE**** de análise elementar [25, 26].

Tal como anteriormente, os resultados obtidos mostraram que tanto os pigmentos vermelhos (hematite) como os negros (carvão de madeira finamente moído ou óxido de manganês) se encontram nas respectivas amostras associados a certos minerais de cor pálida e a um aglutinante orgânico. Não foi possível, porém, neste caso determinar a natureza do aglutinante. Quanto aos minerais verificou-se que havia três variedades, uma das quais é da

mesma natureza daquela que já havia sido identificada na matéria pictural presente nas obras de arte móvel da gruta de La Vache. São elas as seguintes:

- receita F - feldspato potássico, em grãos de forma ovóide por vezes com fracturas angulosas;
- receita B - feldspato potássico e biotite em plaquetas de cerca de 10 (m de comprimento);
- receita T - talco.

Em cada uma verificou-se ainda a presença sistemática de quartzo em pequenos grãos, o qual poderia já estar naturalmente associado aos minerais adicionados ou resultar da moagem desses minerais no caso de esta ter sido efectuada com um calhau de quartzo.

É importante notar que os minerais observados apresentam uma granulometria compreendida entre 10 e 30 μm , com raros grãos de tamanho maior que chega a ultrapassar 100 μm , e um grau de homogeneidade apreciável. Ora uma tal granulometria só muito excepcionalmente se encontra em produtos naturais. Por outro lado, a associação desses minerais com óxidos de ferro ou de manganês parece não ocorrer na natureza, nem a sua presença pode ser devida a qualquer poluição das paredes que servem de suporte às pinturas, dado que os mesmos minerais se encontram também associados àqueles pigmentos em objectos de arte móvel. Note-se, além disso, que análises efectuadas a um pedaço de matéria pictural achado em estratigrafia em níveis *d'habitat* da gruta de Enlène revelaram igualmente a associação de hematite com feldspatos potássicos.

Parece não haver dúvida, portanto, de que os referidos minerais devem ter sido intencionalmente adicionados aos diferentes pigmentos pelos artistas magdalenenses e cuidadosamente moidos e misturados até à obtenção de um bom grau de homogeneidade, talvez para facilitar a sua adesão às paredes ou aos objectos.

A Internet

- **Aumente produtividade**
 - **Alargue o seu mercado**
 - **Reduza despesas**
- (e use-a para fazer as compras de Natal!)

Os Consultores



<http://www.betacyte.com>

Dr. Patrick M. van der Valk, *Director*

Kua João Luis Ricardo 65, 4b Parede

Tel: (01) 456.42.98 Fax: (01) 458.07.91

email: consult@betacyte.pt ou valk@betacyte.com

A primeira consulta é grátis!

2.4. Cronologia das receitas

Para saber se as receitas de preparação da matéria pictural teriam variado com o tempo não basta determinar a sua composição. É necessário ainda conhecer a altura em que foram feitas, ou seja, é preciso datar as pinturas correspondentes.

A datação de pinturas pré-históricas era, até há pouco tempo, muito difícil de efectuar com rigor aceitável. O método que normalmente se empregava e ainda se utiliza, proposto e desenvolvido por pré-historiadores, baseia-se em critérios de estilo, i.e., no estabelecimento de uma sucessão cronológica de estilos. Trata-se, porém, de um método de

datação relativa e, por isso, não é de estranhar que já tivesse conduzido a resultados contraditórios. No entanto, a sua combinação com o método do ^{14}C , aplicado a vestígios de ocupação humana que por vezes têm sido achados próximo das pinturas, e, por outro lado, o facto de uma parte dos objectos de arte móvel terem sido encontrados em estratos com artefactos que podem datar-se mais rigorosamente, veio permitir realizar alguns progressos e aumentar a sua credibilidade. Apesar disso, a imprecisão que afecta os seus resultados, embora menor do que anteriormente, ainda se mantém grande, devido sobretudo à incerteza da pressuposta correlação entre as pin-

Tabela 1 - Datas de ^{14}C de pigmentos de carvão vegetal ou animal, colhidos em pinturas parietais

Gruta, localização e identificação da pintura	Data BP**
Altamira	
Parte central do tecto pintado (zona III na fig.133 ou fig.670)*	
Pequeno bisonte voltado para o lado esquerdo: carvão (GifA 91178)	13 570 ± 190
Grande bisonte voltado para o lado esquerdo: carvão (GifA 91179)	13 940 ± 170
Grande bisonte voltado para o lado direito: carvão (GifA 91181)	14 330 ± 190
Signo da galeria terminal: carvão (GifA 91185)	15 440 ± 200
El Castillo	
Parede próxima da entrada (zona IV Nos 18 e 19 na fig.139)*	
Grande bisonte voltado para o lado direito: carvão (GifA 91004)	13 060 ± 200
Grande bisonte voltado para o lado direito: carvão (GifA 91172)	12 910 ± 180
Niaux	
Sala Negra (painell na fig.154)*	
Grande bisonte voltado para o lado direito: carvão (GifA 91319)	12 890 ± 160
Traço a carvão (GifA 92499)	13 060 ± 200
Pequeno bisonte (?)	13 850 ± 150
Le Portel	
Cavalo do tipo de Niaux: carvão (AA 9465)	
	12 180 ± 125
Grande cavalo precedendo o painel terminal: carvão (AA 9766)	11 600 ± 150
Covaciella	
Bisonte voltado para o lado direito (GifA 95281)	
	14 060 ± 140
Bisonte voltado para o lado esquerdo (GifA 95364)	14 260 ± 130
Cosquer	
Mão negra: 1ª metade da amostra (GifA 92409)	
	27 110 ± 390
2ª metade da amostra (GifA 92491)	
	27 110 ± 350
Felino a traço negro (GifA 92418)	19 200 ± 220
Cavalo a traço negro: 1ª metade da amostra (GifA 92416)	
	18 840 ± 240
2ª metade da amostra (GifA 92417)	
	18 820 ± 310
Bisonte negro: 1ª metade da amostra (GifA 92419)	
	18 010 ± 190
2ª metade da amostra (GifA 92492)	
	18 530 ± 180
Cougnac	
Painel VIII, pontuação digital negra (GifA 89250)	
	14 290 ± 180
Painel IX, pontuação digital negra (GifA 92500)	
	13 810 ± 210
Painel IV, <i>Megaceros</i> macho: bossa da cernelha (GifA 91183)	
	23 610 ± 350
cernelha e dorso (GifA 92426)	
	22 750 ± 390
Painel IV, <i>Megaceros</i> fêmea: dorso (GifA 91324)	
	19 500 ± 270
bossa da cernelha e peitoral (GifA 92425)	
	25 120 ± 390
Pech Merle	
Cavalo voltado para a direita, painel dos cavalos picotados (GifA 95357)	
	24 640 ± 390
Chauvet-Pont-d'Arc	
Rinocerontes defrontados	
rinoceronte voltado para o lado direito:	
alíquota a (GifA 95132)	32 410 ± 720
alíquota b (GifA 95133)	30 790 ± 600
rinoceronte voltado para o lado esquerdo: (GifA 95126)	
	30 940 ± 610
Grande bisonte do fundo (GifA 95128)	30 340 ± 570
Resíduo de tocha, alíquota a (GifA 95129)	
	26 980 ± 410
alíquota b (GifA 95130)	26 980 ± 420
Resíduo de tocha (GifA 95127)	26 120 ± 400

* Todos os números das figuras citadas se referem a mapas, desenhos e fotografias pertencentes à obra de A. Leroi-Gourhan, *Préhistoire de l'Art Occidental*, Mazenod, Paris, 197...

turas que se procura datar e os vestígios achados na sua vizinhança. Na verdade, a experiência tem mostrado que os vestígios deixados pelos habitantes ou visitantes de cada gruta se estendem em regra por vários milénios [27].

Assim, e atendendo ao facto de a nova técnica de datação pelo radiocarbono – a técnica de AMS***** [28] – ter aberto a possibilidade de fazer datações com quantidades de carbono muito pequenas, da ordem de grandeza de 0,1-1 mg, tem-se procurado nestes últimos cinco anos datar directamente a matéria pictural. As primeiras datas obtidas deste modo, determinadas a partir de amostras de pigmentos negros de carvão vegetal colhidas em pinturas das grutas de Altamira, El Castillo e Niaux foram publicadas em 1992 [27]. Actualmente, já se conhecem 27 datas de pinturas parietais situadas em 9 grutas paleolíticas, obtidas directamente por AMS, as quais se apresentam na Tabela 1 [2, 29]. É interessante notar que, apesar de as pinturas parietais da gruta de Lascaux serem umas das mais célebres pinturas pré-históricas, não foi ainda possível datá-las directamente em virtude de os artistas que as realizaram terem feito aí muito pouco uso de carvão vegetal ou animal como pigmento.

Note-se, além disso, que por enquanto não foram publicados mais resultados de datações directas de pinturas parietais pré-históricas localizadas em França e que, consequentemente, as informações disponíveis sobre datas referentes às pinturas das restantes galerias das grutas de Niaux e Réseau Clastres, bem como das grutas de Fontanet e Les Trois Frères, que constituíram a matéria de estudo do grande projecto de investigação atrás referido, se limitam a resultados de datações de ^{14}C de vestígios de ocupação humana achados nas proximidades dessas pinturas. Por outro lado, as informações disponíveis sobre datas respeitantes às pinturas das grutas de La Vache, Enlène e Mas d'Azil, que também fizeram parte desse estudo,

provêm não só de datações de ^{14}C de vestígios de ocupação humana achados na vizinhança de pinturas parietais mas também de datações de objectos de arte móvel decorados, achados em estratos com carvões ou utensílios e armas de datas convenientemente estabelecidas e, portanto, de maior confiança.

Na Tabela 2 [26] mostram-se os resultados obtidos nos ensaios de identificação dos minerais associados aos pigmentos vermelhos e negros das pinturas das grutas estudadas, juntamente com a indicação da época em que tais pinturas teriam sido realizadas.

Os resultados apresentados na parte inferior da Tabela 2, relativos às pinturas sobre objectos de arte móvel achados em níveis arqueológicos bem datados, mostram que as receitas de minerais adicionados à matéria pictural parecem ter efectivamente variado com o tempo e possuir, portanto, um certo valor cronológico. Na verdade, verifica-se que a receita F corresponde às pinturas do Magdalenense médio e a receita B às do Magdalenense superior.

Os apresentados na parte de cima da mesma tabela, referentes às pinturas parietais, embora não sejam tão sugestivos a esse respeito como os anteriores, estão em grande parte de acordo com eles, levando a crer que na gruta de Niaux haja pinturas quer do Magdalenense médio quer do Magdalenense superior. Estes resultados, embora de certo modo preliminares, permitiram a *Clottes et alii*. [26] chegar a conclusões muitíssimo interessantes que vieram pôr em causa as teorias clássicas sobre a criação do santuário de Niaux. Note-se que no que se refere às pinturas de Le Portel, os resultados ainda não foram publicados, mas já se deu a conhecer que eles parecem revelar o uso de outras receitas correspondendo a estilos considerados mais antigos.

É possível que a mudança de uma receita para outra, em certas alturas, tenha sido feita por motivos seja de natureza prática (esgotamento de fontes de matéria

prima), seja de natureza técnica (melhoria do produto), seja de natureza económica (maior facilidade de elaboração da pintura). Situações semelhantes vieram a verificar-se também em diferentes épocas históricas, como por exemplo no séc.XV com o pigmento "amarelo de chumbo e de estanho", que até 1440 era fabricado na variedade II (apresentando uma composição heterogénea na qual se encontrava silício), provavelmente por mestres vidreiros, e que a partir daí passou a ser produzido sem perda de qualidade na variedade I (de composição homogénea e sem silício), por um processo mais simples e menos caro [30, 31].

2.5. Desenho subjacente

Outro resultado muito interessante obtido no mesmo projecto de investigação foi a descoberta, nalgumas amostras de pigmentos negros colhidas em pinturas da Sala Negra da gruta de Niaux, de fragmentos de carvão de madeira com o tamanho de cerca de $100\ \mu\text{m}$ subjacentes à matéria pictural, que neste caso é constituída por óxido de manganês misturado com uma das três qualidades de minerais atrás referidas. Repare-se que o facto de tais fragmentos terem aquela dimensão e serem de um material pouco duro leva a crer que o carvão de madeira presente nessas amostras não tenha sido moído juntamente com o óxido de

manganês e os minerais adicionados – muito mais duros e de granulometria muito menor – e que, por isso, não devam fazer parte da matéria pictural.

Assim, a presença dos fragmentos de carvão de madeira detectados nestas amostras só pode ter uma interpretação – a de que eles pertencem a um desenho subjacente às pinturas amostradas, o qual teria sido traçado com um pedaço de madeira queimada. Aliás esta interpretação pôde depois ser confirmada examinando directamente essas pinturas à lupa binocular, e o mesmo veio a demonstrar-se em relação a todas as pinturas negras da Sala Negra que se encontravam acessíveis a este tipo de exame, com excepção das do grande cervo e da cabeça de cavalo na sua vizinhança, bem como das de dois pequenos cavalos sobrepostos na abóboda.

Parece, pois, que os artistas Magdalenenses já usavam técnicas de pintura para realizar as suas obras que, na sua essência, não diferiam grandemente das que mais tarde vieram a ser adoptadas pelos pintores dos tempos históricos. Com efeito, antes de aplicarem as camadas de cor, começavam por fazer um desenho preparatório. Além disso, misturavam os pigmentos com outros produtos para melhorar as propriedades da matéria pictural. Estes factos revelam bem o carácter deliberado e reflectido das obras de tais artistas.

Tabela 2 - Minerais associados aos pigmentos vermelhos e negros de pinturas parietais das sete grutas por enquanto estudadas

Gruta	Receita			Contexto Magdalenense
	F	B	T	
Niaux	✓	✓	✓	médio ou superior
Les Trois Frères	✓			médio
Fontanet		✓		médio ou superior
Le Portel		outra		superior
La Vache		✓		superior
Enlène				médio
Mas d'Azil - Péquart	✓			médio
Mas d'Azil - Piette	✓			médio ou superior

2.6. Considerações finais

Terminarei por fazer notar que, apesar das enormes dificuldades do ponto de vista analítico em detectar na matéria pictural as substâncias aglutinantes que porventura se teriam usado na sua preparação, uma das quais seria provavelmente a água, já foi possível em certos casos obter algumas informações sobre a sua natureza. Foi, por exemplo, o caso de pinturas em obras de arte móvel achadas na gruta de Enlène e de alguns motivos de pintura parietal da gruta de Les Trois Frères, onde se detectou a presença de gorduras vegetais com auxílio da cromatografia gasosa e da espectrometria de massa. Foi também o caso de uma pintura parietal da gruta de Fontanet, na qual se verificou a presença de gordura animal recorrendo aos mesmos métodos instrumentais de análise [32]. Parece, pois, que na época Magdalenense alguns artistas já praticaram a pintura a óleo.

É interessante notar, além disso, que nas obras de arte do Paleolítico europeu não se encontraram por enquanto azuis nem verdes e que esta mesma característica se terá mantido durante vários milênios. Qual teria sido o motivo da sua exclusão? Incapacidade do homem pré-histórico de distinguir certas cores? Interdições de índole religiosa e cultural? Ou, simplesmente, uma diminuta disponibilidade de pigmentos dessas duas cores? O que parece mais razoável, pelo menos no que se refere aos pigmentos azuis, é que tivesse sido a sua fraca disponibilidade, já que a escassez de minerais de cor azul, utilizáveis como pigmentos, sempre se revelou uma característica constante ao longo do tempo até meados do século XIX.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se reconhecidamente ao Doutor João Zilhão, Eng. Monge Soares e Eng^a. Isabel Ribeiro a amável cedência de informações bibliográficas.

* Instituto Tecnológico e Nuclear, Química, Estrada Nacional N^o 10, 2686 Sacavém Codex

** Para exprimir as datas de ¹⁴C convencionou-se que se deveria fixar para o início da escala do tempo o ano de 1950 d.C. (aquele em que Libby et alii. publicaram as primeiras datas de amostras com idades até então desconhecidas —, ao qual se deu o nome de "Presente" e se representou por P. As datas de ¹⁴C passaram, por isso, a ser expressas na forma Before Present ou, simplesmente, BP. Note-se que, em virtude de um ano da escala de radiocarbono não corresponder exactamente a um ano de calendário, não é correcto converter as datas de ¹⁴C, expressas em anos BP, em datas expressas em anos a.C./d.C. subtraindo-lhes 1950. Para fazer a conversão é necessário recorrer a uma curva de calibração apropriada. Contudo, nenhuma curva de calibração estendida para além de cerca de 20 000 BP foi por enquanto obtida.

*** Iniciais de Particle Induced X-ray Emission

**** Iniciais de Particle Induced Gamma-ray Emission

***** Iniciais de Accelerator Mass Spectrometry

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. M. Chauvet, E. Brunel-Deschamps, C. Hillaire, *La Découverte de la Grotte Chauvet à Vallon-Pont-d'Arc* (Ardèche), Le Seuil, Paris, 1995.
2. J. Clottes, J. M. Chauvet, E. Brunel-Deschamps, C. Hillaire, J. P. Daugas, M. Arnold, H. Cachier, J. Evin, P. Fortin, C. Oberlin, N. Tisnerat, H. Valladas, C.R. Acad. Sci. Paris 320, série Ila (1995) 1133.
3. H. Valladas, J. L. Reyss, G. Valladas, O. Bar Yoseff, B. Vandermeersch, *Nature* **331** (1988) 614.
4. H. Moissan, C.R. Acad. Sci. Paris **134** (1902) 1536.
5. H. Moissan, C.R. Acad. Sci. Paris **136** (1903) 144.
6. G. Courty, *Bull. et Mém. Soc. d'Anthropologie de Paris* (1902) 481.
7. E. Cartailhac, H. Breuil, *L'Anthropologie* **19** (1908) 14.
8. J. Marti, *Informe sobre los estudios realizados en las Cuevas de Altamira*, C.S.I.C., 1977.
9. J. M. Cabrera-Garrido, em *Actes de la 5e réunion triennale de l'ICOM*, Zagreb, 1978, 1.
10. C. Couraud, A. Laming-Emperaire, em A. Leroi-Gourhan e J. Allain (Editores), *Lascaux inconnu*, Xlle supplément à Gallia Préhistoire, C.N.R.S., 1979, 153.
11. O. Ballet, A. Bocquet, R. Bouchez, J. M. D. Coey, A. Cornu, em A. Leroi-Gourhan e J. Allain (Editores), *Lascaux inconnu*, Xlle supplément à Gallia Préhistoire, C.N.R.S., 1979, 171.
12. P. Vandiver, *Paleolithic pigments and processing*, Master Science Thesis, Department of Material Science and Engineering, M.I.T., 1983.
13. J. Brunet, B. Callède, G. Oriol, *Studies in Conservation* **27** (1982) 173.
14. M. Lorblanchet, M. Labeau, J. L. Vernet, *Préhistoire quercinoise* **3** (1988) 79.
15. C. Couraud, *Bull. de la Soc. Préhistorique Française* **80** (1983) 104.
16. C. Couraud, *Bull. des Antiquités Nationales* **16-17** (1984-1985) 79.
17. C. Couraud, *L'Anthropologie* **82** (1988) 17.
18. M. Dauvois, em *Congrès Préhistorique de France*, XXI e session, vol. 2, Montauban-Cahors, 1979, 97.
19. G. Onorati, *Bull. Mus. Nat. Marseille* **45** (1985) 114.
20. G. Perinet, G. Onorati, *Rev. d'Archéométrie* **11** (1987) 49.
21. C. San-Juan, em *L'Art des Objets au Paléolithique*, Actes des colloques de la Direction du Patrimoine, 8, 1990, 223.
22. C. San-Juan, *Paléo* **2** (1990) 229.
23. E. Anati, *Boll. del Centro Camuno di Studi Preistorici* **6** (1971) 83.
24. D. Buisson, M. Menu, G. Pinçon, Ph. Walter, *Bull. de la Soc. Préhistorique Française* **86** (1989) 183.
25. J. Clottes, M. Menu, Ph. Walter, *Rock Art Research* **7** (1990) 21.
26. J. Clottes, M. Menu, Ph. Walter, *Bull. de la Soc. Préhistorique Française* **87** (1990) 170.
27. H. Valladas, H. Cachier, P. Maurice, F. Bernaldo de Quiros, J. Clottes, V. Cabrera Valdés, P. Uzquiano, M. Arnold, *Nature* **357** (1992) 68.
28. J. M. P. Cabral, *Colóquio/Ciências*, N^o 7 (1991) 58.
29. M. Lorblanchet, *Les Grottes Ornées de la Préhistoire*, Éditions Errance, Paris, 1995.
30. E. Martin, A. R. Duval, *Studies in Conservation* **35** (1990) 117.
31. J. M. P. Cabral, *Colóquio/Ciências*, N^o 16 (1995) 60.
32. C. Pepe et alii., citado por M. Lorblanchet em *Les Grottes Ornées de la Préhistoire*, Éditions Errance, Paris, 1995, 156.

Interferências e Contaminações na Análise de Resíduos de Pesticidas

CELESTE DE MATOS LINO e MARIA IRENE O.C.B. NORONHA DA SILVEIRA*

Neste trabalho os autores referem uma série de interferências e contaminações com as quais os analistas se podem confrontar no decurso da análise de resíduos de pesticidas.

INTRODUÇÃO

Constituem objectivo deste trabalho algumas considerações julgadas oportunas no sentido de proporcionar uma melhor prática analítica quando da determinação de resíduos de pesticidas por cromatografia gás-líquido. Na realidade, dado tratar-se de quantidades muito baixas, um cromatograma pode reflectir não somente os resíduos de pesticidas mas também os contaminantes resultantes de todo o manuseamento anterior ao processo analítico, os contaminantes introduzidos pelo ambiente laboratorial, os co-extractivos presentes nas soluções das amostras, bem como as interferências ligados ao próprio sistema analítico.

A. Interferências e contaminações anteriores ao processo analítico

Antes da determinação analítica deve atender-se a que os recipientes a utilizar no envio das amostras ao laboratório e na sua posterior conservação não devem, em nenhuma circunstância, ser constituídos por plástico dada a sua composição em ftalatos [1; 2] e / ou bifenilos policlorados [3; 4]. São igualmente de excluir materiais constituídos por cloreto de polivinilo [5; 6], em virtude da presença de átomos de cloro na sua molécula e um conteúdo em plastificantes num teor que excede os 20%. O mesmo requisito é mantido para as tampas dos respectivos recipientes. A borracha deve ser igualmente evitada. Os compostos designados originam interferências na detecção analítica quando se analisam hidrocarbonetos clorados devido à sua afinidade para captar electrões [7-10]. O contacto com o papel deve também ser evitado, pois a presença de ftalatos e outros compos-

tos interferem nas determinações do β -HCH e do p,p'DDT [11].

Por vezes, o revestimento interior das tampas dos recipientes de vidro contém ésteres de ácido fosfórico, voláteis, originando o aparecimento de picos interferentes quando se opera com o detector de ionização de chama alcalina, usado na detecção e quantificação de resíduos de organofosforados [10].

Preferencialmente, deve ser usado vidro de boa qualidade na conservação e manipulação das amostras. No caso dos resíduos de organoclorados, pode-se recorrer ao aço inoxidável; os recipientes para amostras sólidas devem ser revestidos com folha de alumínio e os destinados a amostras líquidas, solventes ou soluções orgânicas devem ser revestidos com politetrafluoroetileno (PTFE) [6].

Durante o envio das amostras ao laboratório podem surgir problemas de contaminação resultantes de um acondicionamento precário das mesmas, podendo este ser causa do rebentamento e contacto das amos-

tras com o gelo usado na sua refrigeração.

B. Interferências e contaminações relacionadas com o ambiente laboratorial

O polimento dos soalhos no laboratório deve ser mantido num mínimo. Produtos de limpeza como sabões, detergentes, loções e outros produtos como perfumes e cremes das mãos, contêm na sua composição almíscars sintéticos possuidores de grupos nitro como, por exemplo, o almíscar-xilol, almíscar-ambreta, almíscar-tibeteno e almíscar-cetona (Figura 1).

Estes compostos podem provocar contaminações na preparação da amostra mais do que através da contaminação ambiental. Yurawecz e Puma [12] referem a contaminação de amostras de peixe da família dos silúridas por estes aromas, manifestada através da ocorrência de picos situados na zona dos organoclorados e bifenilos policlorados, quando se usa o detector de captura de electrões.

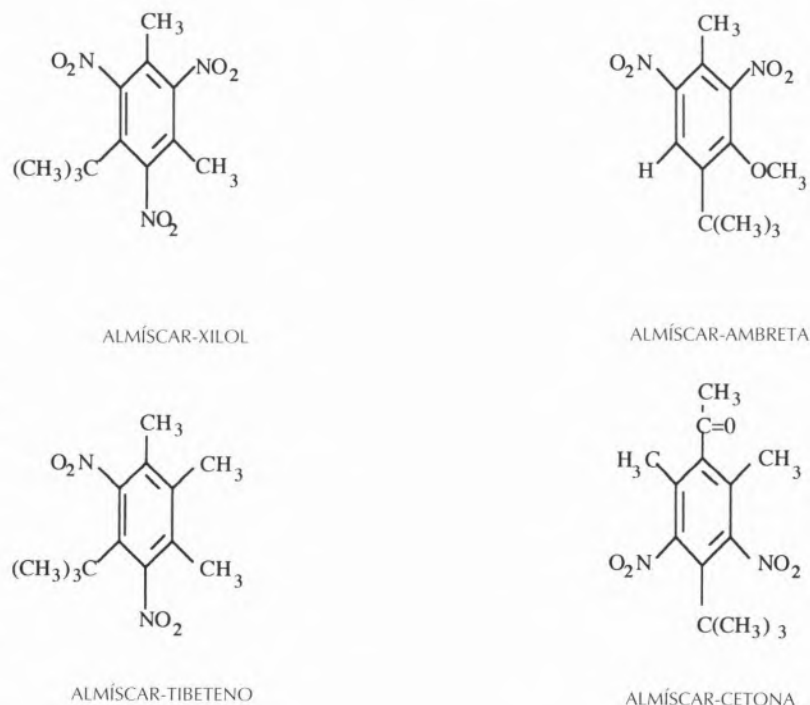


Fig. 1 - Almíscars sintéticos presentes nos produtos de limpeza e de perfumaria [12].

Aqueles compostos também dão resposta no detector azoto-fósforo.

A contaminação pode também surgir de cosméticos, medicamentos e formulações hortícolas domésticas introduzidas no laboratório pelos funcionários ou visitantes [6].

Os filtros de lã de vidro dos sistemas de ar condicionado dos laboratórios são revestidos com tris (2-cloroetil)fosfato (TCEP), composto que origina o aparecimento de um pico interferente, próximo do ometoato, provocando um aumento da linha de base [13]. Aquele composto juntamente com outros ésteres do ácido fosfórico, como o tri-n-butilfosfato (TBP) e o tri-iso-butilfosfato (TIBP), usados não só como retardadores de fogo, mas também como plastificantes, foram encontrados como interferentes por Galassi e Guzzella [14] ao procederem à análise da triazina em amostras de águas potáveis e superficiais. Estes compostos foram detectados e quantificados por cromatografia gás-líquido com detector azoto-fósforo.

C. Interferências e contaminações relativas ao processo analítico

C.1. Material de vidro

O recurso aos solventes orgânicos para lavagem ou enxaguamento de material de laboratório deve, segundo alguns autores, ser evitado por três razões fundamentais: o seu alto custo (pureza elevada e grandes volumes), problemas de contaminação por adsorção e aumento de riscos para a saúde dos manipuladores [5; 6].

Alguns detergentes usados na lavagem do material de vidro introduzem impurezas nos solventes que interferem na detecção [15], pelo que é preferível utilizar um líquido biologicamente activo na sua lavagem, seguido de passagem por água destilada e secagem em estufa a 200°-300°C [6]. Lamberton e Claeys [16] referem a descontaminação do material de vidro, destinado à análise de resíduos de organoclorados, em

estufa a 230°C, pois os oxidantes fortes e o metanol são ineficazes na remoção dos contaminantes. Ballschmiter [5] refere o seu aquecimento a 400°C numa corrente de azoto purificado pelo carvão.

O material de vidro usado na preparação das soluções padrão deve ser manuseado de forma adequada [5].

C.2. Solventes: grau de pureza

No decurso da análise de resíduos de pesticidas, os solventes são concentrados, o que proporciona um aumento da quantidade de impurezas a níveis que podem interferir com a detecção dos resíduos, por aumento do sinal da linha de base e redução da sensibilidade [6; 17].

Daqui se infere que os solventes orgânicos a utilizar na análise de resíduos de pesticidas devam possuir a máxima pureza sendo mesmo os de grau pró-análise submetidos a purificação adequada. O processo mais vulgarmente empregue na sua purificação é a destilação fraccionada, conduzida em sistema de vidro, normalmente sobre sódio metálico, quando apresentam pontos de ebulição acima do ponto de fusão do sódio.

Os solventes próprios para a análise de resíduos de pesticidas, apesar do preço mais elevado, são preferenciais para laboratórios com pequeno volume de amostras, para analistas que não disponham de tempo e espaço para purificar os solventes e para os iniciados em análise de resíduos, eliminando desta forma os problemas potenciais levantados pelas impurezas dos solventes e os perigos encontrados na purificação dos mesmos [15; 18].

Quando um novo lote de solvente entra na linha de análise deve ser testado no que respeita à pureza, tomando o mesmo volume, submetendo-o aos mesmos processos utilizados no método e examinando o concentrado por cromatografia gasosa. O concentrado não deve provocar uma deflexão da linha de base superior a 1 mm, durante 2 a 60 minutos, após a injeção [19; 20]. Para

além da execução do teste de pureza, em cada série de análises é necessário proceder à introdução de um branco que corra todo o processo, de forma similar à amostra, para garantir a ausência de picos estranhos oriundos dos solventes [18].

Sempre que for possível efectuar uma escolha, os solventes a utilizar devem possuir a menor toxicidade e o menor poder inflamável, uma vez que mesmo uma boa ventilação e técnica não impedem o escape de alguns vapores para o ambiente.

A exposição dos reagentes à atmosfera é de evitar, pois, mesmo quando por curtos períodos de tempo, pode provocar uma contaminação significativa [6]. A introdução de pipetas no frasco de solventes constitui igualmente uma prática impeditiva da manutenção de uma boa qualidade dos mesmos, bem como o seu contacto com material plástico, polietileno e borracha [18; 21].

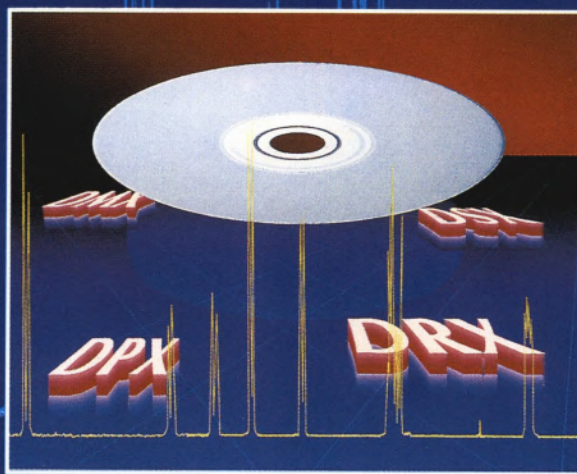
C.3. Água

A água usada na análise de resíduos de pesticidas destina-se à preparação de soluções aquosas de sais, como a de sulfato de sódio e/ou a de cloreto de sódio para obstar aos problemas de emulsão na partição líquido-líquido, à desactivação de adsorventes, à separação de um dos solventes usado na partição líquido-líquido (rejeitando-a ou não consoante a afinidade química dos pesticidas a determinar), ao ajuste do pH de misturas com soluções aquosas ácidas ou básicas [22], à eliminação (em certos substratos) dos açúcares responsáveis pela deterioração das seringas aquando da injeção dos extractos não purificados [23], e à extracção de resíduos de pesticidas em alimentos com baixo teor em humidade (<10%), em mistura com outro solvente [24, p.18-19].

Sendo proveniente de um qualquer sistema de destilação ou desionização, a água pode conter contaminantes provenientes quer das resinas trocadoras de iões revestidos com cloreto de polivinilo, quer das ligações de plástico ou de materiais

AVANCE[®]

Ressonância Magnética *Numérica*



Superar para Avançar


BRUKER

Os primeiros Espectrómetros de I

A precisão e a reprodutibilidade perfeitas de um tratamento **numérico** do sinal, são hoje universalmente reconhecidas. Esta metodologia, está, pela primeira vez na história da Ressonância Magnética Nuclear, disponível nos espectrómetros **BRUKER**.

Não confundir com conversões de sinais analógicos em sinais digitais!

Nos espectrómetros **BRUKER**, **NÃO HÁ CONVERSORES ANALÓGICOS/DIGITAIS!**

A digitalização **BRUKER**, na nova série **AVANCE**[®], é feita directamente desde a excitação da amostra até ao traçado do espectro!

Esta nova série de espectrómetros, de concepção totalmente **numérica**, proporciona aos seus utilizadores, características revolucionárias em termos de especificações, de estabilidade e de facilidade de utilização, desde as análises de rotina até à pesquisa mais sofisticada.

Uma arquitectura modular, a utilização de processadores **RISC** para o lock, os filtros, os geradores de sequências de impulsos ou de gradientes e a generalidade de todas as funções "sensíveis" do espectrómetro, fornecem a este, uma sensibilidade acrescida, uma maior dinâmica e linhas de base perfeitas, associadas a uma estabilidade sem precedentes.

A série **AVANCE**[®]

O conceito **AVANCE**[®], desde 200 MHz até 800 MHz (em funcionamento real...), foi desenvolvido para responder directamente ao pedido, cada vez mais insistente, da comunidade científica tanto Industrial como Universitária para se conseguir comercializar um sistema fácil de utilizar, eficaz e ultra estável. Deste modo, de 200 MHz a 800 MHz, seja qual for o tema de pesquisa ou o ponto de interesse (fase líquida, sólido ou micro-imagem), encontrará sempre um sistema **AVANCE**[®] que satisfará perfeitamente os seus critérios.

Um conceito modular: expansões à escolha, uma manutenção fácil

Os espectrómetros **AVANCE**[®] foram concebidos para serem totalmente modulares. Por isso, juntar um novo sub-sistema ao sistema de base, não traz qualquer problema.

Para além disso, sistemas de diagnóstico interno, inteligentes, permitem uma tele-manutenção fácil via um circuito Ethernet ou via modem telefónico.

Filtros **numéricos** e super-amostragem: uma revolução!

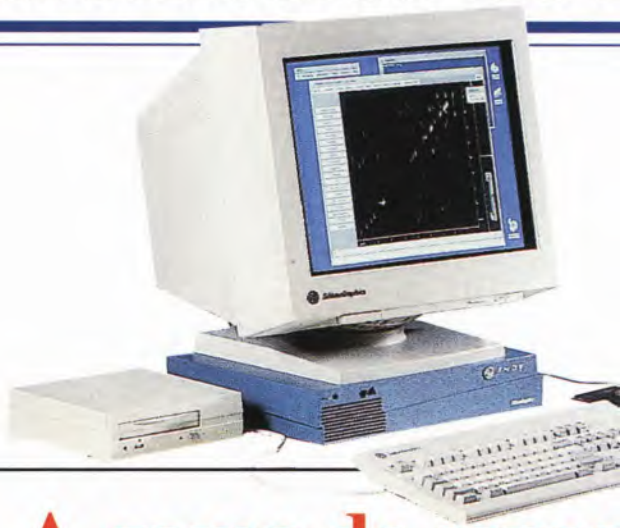
Introduzimos pela primeira vez no mundo, num espectrómetro de série, a filtragem numérica em tempo real que, associada à técnica de super-amostragem, permite a eliminação quase perfeita das ressonâncias exteriores à gama espectral. Esta tecnologia fornece ao utilizador um espectro ideal sem picos reflectidos, registado com uma dinâmica e uma sensibilidade acrescidas. Em muitos casos, mas sobretudo em 2D e 3D a resolução numérica beneficia assim de uma melhor definição dos picos, dos volumes e das projecções.

"Lock" **numérico**: estabilidade extraordinária

O "lock" numérico da série **AVANCE**[®], combina detecção em quadratura e regulação numérica por processador matemático, associados a um anel de regulação do tipo "expert". Permite assim uma estabilidade extrema do campo estático B fornecendo resultados nunca antes alcançados em espectroscopia 2D, 3D, espectroscopia de gradientes e eliminação de água.

Encaminhamento do sinal **numérico** para uma configuração flexível, automatizada

O sistema de encaminhamento numérico dos sinais permite o controlo completo da configuração dos espectrómetros **AVANCE**[®]. É assim possível modificar a configuração electrónica, sem qualquer intervenção manual, armazenar estas configurações em disco e solicitá-las a qualquer momento.



A gama de espec **numéricos**, m

- 2 canais de rf idênticos
- Amplificadores lineares
- "Lock" numérico
- Sobre-amostragem e filtragem numérica
- Pré-amplificadores numéricos
- Gradientes de campo B
- Acessório CPMAS (sólido de alta resolução)
- Workstation SGI Indy
- Unix, Xwindow, Motif

Características idênticas à configuração anterior, mais:

- Possibilidade de 8 canais rf idênticos
- Gradiente de campo 3 eixos (X,Y,Z)
- Micro-Imagem



BRUKER, alguns dados

A BRUKER É UMA COMPANHIA EUROPEIA

Mas...de longe, O RECONHECIDO **LIDER MUNDIAL** EM ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Para além da linha de produto "RMN científico", a **BRUKER** desenvolve e fabrica outra instrumentação médica e científica extremamente importante no domínio da Espectrometria de Ressonância Médica "in-vivo", Espectrometria de Ressonância Paramagnética de Electrões, Espectrometria de Massa, Fontes de Alimentação Ultra-estabilizadas para a indústria e pesquisa nucleares, Magnetes, etc.

Desde 1963 que a **BRUKER** está habituada a "Estreias Mundiais".

1963 foi o ano que viu o **PRIMEIRO** espectrómetro comercial "pulsado" no mundo. Em 1967, a **BRUKER** fabricou o **PRIMEIRO** espectrómetro de RMN multi-nuclear.

Em 1969, a BRUKER fabricou o PRIMEIRO ESPECTRÓMETRO FT-NMR SUPER-CONDUTOR!

E tantas outras estreias mundiais de entre as quais:

1972: o primeiro espectrómetro FT-NMR de 400 MHz.

1979: o primeiro espectrómetro de RMN comercializado, de 500 MHz.

1987: o primeiro espectrómetro de NMR comercializado, de 600 MHz.

1992: o primeiro espectrómetro de NMR comercializado, de 750 MHz.

1993: o primeiro espectrómetro de NMR comercializado, inteiramente digital.

1995: o primeiro espectrómetro de RMN comercializado, de 800 MHz.

Isto significa, que, sem qualquer dúvida, a BRUKER é a força condutora no desenvolvimento da técnica de RMN científica. Este facto dá aos seus clientes a maior confiança possível no que diz respeito à TECNOLOGIA BRUKER.

MAS SÃO AS PESSOAS QUE DESENVOLVEM ESSA TECNOLOGIA E A **BRUKER**, SÃO PESSOAS. Na realidade, mais de 1500 pessoas distribuídas por 70 fábricas e escritórios no mundo inteiro.

- A **BRUKER** só na Europa, no que diz respeito aos equipamentos científicos de RMN, tem 3 **CENTROS DE PRODUÇÃO**: um em França, directamente responsável por PORTUGAL, um na Alemanha e um na Suíça.
- A **BRUKER** só na Europa, tem 5 **LABORATÓRIOS DE APLICAÇÕES** (F,D,CH,U.K. e NL) e nesses laboratórios, EXISTEM 23 ESPECTRÓMETROS DE RMN entre 200 e 800 MHz EXCLUSIVAMENTE DEDICADOS A APLICAÇÕES!
- A **BRUKER** só na Europa, tem mais de 30 Doutores em Química especializados em RMN, e cuja função é de ajudar os clientes a resolver problemas fundamentais ou aplicados em espectrometria de RMN.

Este investimento enorme, não é feito somente para manter a BRUKER no primeiro lugar da tecnologia de RMN, MAS TAMBÉM PARA MANTER OS SEUS CLIENTES NO PRIMEIRO LUGAR DO SEU PRÓPRIO DOMÍNIO CIENTÍFICO.

A BRUKER EM PORTUGAL É:

DIAS DE SOUSA, LDA.

Praceta Aníbal Faustino, n.º 6A
Quinta da Piedade
2625 PÓVOA DE SANTA IRÍA

Tels. (01) 959 23 16 / 959 44 62
(01) 959 46 15 / 959 24 09

Fax: (01) 959 08 13 / 956 49 95

E-mail: diasdesousa@mail.telepac.pt



QUICKNMR: para uma gestão simples das operações de rotina

Este software intuitivo é o interlocutor ideal para os utilizadores não especializados ou os principiantes na técnica de RMN. Permite o arranque quase imediato de uma grande série de experiências em 1D e 2D com ou sem gradientes.

Espectroscopia de imagem, NMR em fase sólida e mais ainda...

SPECTROSPIN

A série AVANCE® disponibiliza uma gama completa de aplicações incluindo a espectroscopia de micro-imagem, o CPMAS, as experiências de RMN em fase sólida de banda larga, as experiências do tipo CRAMPS, etc...

Está também disponível uma série de opções para a espectroscopia de gradientes com acessórios de gradientes B mono(Z) ou triaxiais (X,Y,Z) e B1 (radiofrequência). O envelope dos gradientes é calculado em tempo real o que dá uma flexibilidade sem limites.

Os espectrómetros podem ser equipados com amostradores automáticos para fases líquidas (para 6, 60 ou 120 amostras) e para fases sólidas/CPMAS (para 20 amostras).

Magnetes e sondas

Mais de 30 anos de experiência no cálculo e na fabricação de magnetes de bobina super-condutora, permitem-nos propor aos nossos clientes, magnetes com deriva extremamente baixa, ultra-estáveis e de grande autonomia em Hélio, desde 100 MHz a 800 MHz em valor de campo nominal e de 52 mm a 150 mm de abertura.

A BRUKER propõe igualmente a mais ampla gama de sondas standardizadas: mistas, de 4 núcleos, de larga banda, inversas de 2,5 mm a 20 mm de diâmetro,... Sem contar com as sondas para aplicações especiais como sejam as para sólidos, para micro-imagem, CIDNP, HPLC/NMR e muitas outras.

Um outro serviço: o após-venda

O nosso comprometimento no domínio científico, é reconhecido e apreciado em todo o mundo. Os nossos laboratórios de aplicações colaboram com numerosas equipas de pesquisa. Os nossos seminários, cursos de formação permanente e notas de aplicações, fazem referência.

Espectrómetros AVANCE® portáteis e flexíveis.

Características idênticas à configuração anterior, mais:

- Sólido de banda larga
- CRAMPS
- Magneto WB (cavidade larga)
- Espectroscopia de imagens em sólido

Características idênticas à configuração anterior, mas dedicado unicamente às aplicações de RMN em fase sólida.



Computador e sistema de comando: facilidade de utilização

Os computadores utilizados com os espectrómetros AVANCE® são correntes no mercado e funcionam em ambiente UNIX, XWindow e Motif. É o caso dos reconhecidos produtos da Silicon Graphics, nomeadamente das estações Indy.

XWINNMR: o software de aquisição e tratamento do sinal

XWINNMR, a nova versão em ambiente XWindow do software UXNMR, permite o controlo das várias funções do espectrómetro, particularmente, e devido à sua linguagem de programação flexível e pedagógica, no que diz respeito às sequências de impulsos. O software inclui numerosas opções tais como cálculos de integrais em 2D, tratamento de imagens ou cálculo por entropia máxima.

de borracha existentes nos sistemas de vidro [15; 22]. Obviamente, todos estes contaminantes estão na origem de interpretações erradas, pois, quer os ftalatos quer os bifenilos policlorados podem ser tomados como pesticidas organoclorados.

C.4. Filtração

O recurso ao papel de filtro na separação do solvente extractivo após a extracção constitui, em algumas circunstâncias, uma fonte de contaminação. A presença de bifenilos policlorados neste material tem sido referida por alguns investigadores [13], pelo que, no caso particular da análise de organoclorados não deve ser utilizado. Alguns analistas referem a pré-lavagem para remover vestígios de compostos organoazotados [13], quer com n-hexano [25], quer com acetona [26; 19] e até mesmo com etanol a 96% [11] para remover substâncias que possam interferir com a análise [27].

Quando se utiliza lâ de vidro na filtração ou nas colunas de cromatografia de adsorção como "tampão", deve submeter-se a pré-lavagem com acetona e etanol, por várias vezes, e posterior secagem para proceder à remoção dos lubrificantes usados no seu fabrico [28], ou apenas com acetona [25]. Poderá efectuar-se igualmente com acetona em extractor Soxhlet durante dois dias, seguida de secagem por aplicação de vácuo e corrente de azoto [17], ou ainda submetê-la a um aquecimento de 130°-150°C durante 18 horas para eliminar ou minimizar os pesticidas organofosforados previamente adsorvidos [29]. Luke *et al.* [28] obtiveram uma forte resposta do fósforo quando usaram lâ de vidro não lavada, aquando da detecção com detectores termiónico e fotométrico de chama.

C.5. Adsorventes

Um dos processos mais vulgarmente empregues na purificação dos extractos destinados à análise de resíduos de pesticidas é a cromatogra-

fia de adsorção em coluna. Alguns materiais de adsorção como o Florisil, a alumina e o óxido de magnésio são fornecidos em recipientes de plástico, pelo que se pode verificar adsorção de plastificantes e respectiva eluição aquando da utilização dos adsorventes referidos [15].

O carvão, usado principalmente na análise dos organofosforados [13; 30], origina, em certas ocasiões, dois picos interferentes na zona do dime-toato, quando se opera tanto com o detector fotométrico de chama como com o termiónico-cloreto de potássio [31]. As impurezas de enxofre existentes em certos carvões provocam o aparecimento de um pico com tempo de retenção idêntico à aldrina [17].

A Celite 545 utilizada, por vezes, como adjuvante de filtração, provoca o aparecimento de um pequeno pico próximo do O-etil,O-p-nitrofenilfenilfosfato (EPN) [31].

A alumina, a sílica e o sulfato de sódio devem aquecer-se previamente numa mufla, pois, para além de fornecer o grau de actividade adequado, este procedimento destrói a matéria orgânica [32] e remove os hidrocarbonetos clorados [33].

A alumina é um adsorvente cuja lavagem é recomendada para eliminar as interferências em cromatografia gasosa. Poder-se-á processar com etanol a 95% seguida de n-hexano [34], ou com cloreto de metileno seguida de n-hexano por embebição com cada solvente pelo período de uma hora [35]. Após a eliminação do último solvente deverá proceder-se à secagem em banho de vapor e posteriormente em estufa.

O gel de sílica é um adsorvente referenciado na bibliografia científica como possuidor de numerosas impurezas que interferem na análise por cromatografia gás-líquido. São exemplos dessas impurezas o ftalato de di-2-etil-hexilo, os PCBs e o ácido sulfúrico [36].

A eliminação dos interferentes citados com solventes orgânicos falha na remoção das impurezas e o recurso a temperaturas de activação muito elevadas conduz a perdas dos sítios activos do gel devido à condensação

dos grupos hidroxilos reactivos para formar grupos siloxanos [36; 37].

A presença de contaminantes, no gel de sílica, com tempos de retenção idênticos ao α - e γ -HCH em coluna DC-200, foi observada por Holden e Marsden [38] e Wells e Johnstone [41]. A sua remoção processou-se por lavagem com água destilada quente, seguida de éter dietílico, antes da activação [38]. A presença de interferências na janela de retenção do β -HCH ao heptacloro epóxido (HE) foi igualmente referida [11].

Em consequência destas limitações, dever-se-á proceder à sua lavagem com água quente [38]. Outros solventes são preconizados para a sua lavagem, como a mistura acetona-metanol(1:1) [39] e acetona-hexano-cloreto de metileno (1+19+80) [25]. A secagem em estufa será efectuada a baixas temperaturas (80° a 120 °C), uma vez que o seu aquecimento a temperaturas mais elevadas, da ordem dos 200 °C, origina uma cor amarelada que resulta em brancos muito elevados [40]. Após a activação do gel de sílica, é recomendada a sua conservação a 120 °C, uma vez que se trata de um adsorvente muito higroscópico, diminuindo a resolução entre os diferentes pesticidas, com o aumento do teor em água [41].

Modernamente, as cartuchas destinadas à extracção em fase sólida com qualquer um dos adsorventes mencionados ou outros, como a sílica octadecil ligada (C18) ou sílica octa ligada (C8), são constituídas por polipropileno, contendo ftalatos como plastificantes, o que conduz ao aparecimento de picos estranhos quando se efectua a análise por cromatografia gasosa com detector de captura electrónica [42].

C.6. Co-extractivos da amostra

Na análise de resíduos de pesticidas organoclorados, com detecção por captura de electrões, a purificação dos extractos da amostra é uma operação imprescindível, dado que o detector em causa, apesar de altamente sensível, não é dotado de especificidade suficiente para os referidos compostos

[43]. A sua finalidade reside na remoção dos co-extractivos como ceras, lípidos e pigmentos protegendo o sistema cromatográfico gás-líquido, evitando interferências na detecção e quantificação dos resíduos. Mas a aplicação do detector de condutividade electrolítica de Hall à análise de compostos organoclorados mais polares como o clorotalonil, captana e captafol, permite a supressão da purificação, simplificando a análise e tornando-a mais segura [13].

Na análise de substractos vegetais provenientes de repolho, grelos e cebolas, por exemplo, os cromatogramas obtidos com detector de captura electrónica, apresentam vários picos interferentes, o que não sucede com o detector de condutividade electrolítica de Hall [44]. No caso particular da cebola, essas dificuldades são atribuídas aos seus constituintes aromáticos voláteis como sulfuretos, tiofenos e tiosulfonatos [45].

O ácido 4-cloroindolil-3-acético, composto organoclorado natural, identificado nas ervilhas (*Pisum sativum*) por Marumo *et al.* [46], foi o único composto do referido grupo encontrado por Luke *et al.* [13] nas suas determinações com o detector de condutividade electrolítica de Hall (módulo halogéneo).

Holmes e Wood [47] referem a presença de compostos interferentes, como carotenos e sulfuretos orgânicos, que aparecem na região dos organoclorados aquando da identificação por cromatografia em camada fina. Co-extractivos oriundos de cenouras, cebolas e de crucíferas como rabanetes, repolho branco e nabos, apresentaram aquele tipo de interferentes.

Steinwandter [48] observou, em amostras de peixe, a presença constante de pentacloroanisol, na zona dos organoclorados, determinado por cromatografia gasosa capilar com detector de captura electrónica, resultante, provavelmente, da metilação do pentaclorofenol.

É necessário determinar os níveis de fundo dos materiais naturais co-extraídos, os quais podem ser confundidos com pesticidas na análise

se cromatográfica. Para esta finalidade, Sissons *et al.* [49] efectuaram culturas em hortas caseiras, na completa ausência de pesticidas e analisaram-nas por processo idêntico. Os resultados mostraram que nenhum dos compostos interferia na determinação de baixos níveis da maior parte dos pesticidas, mas que interferências várias poderiam ocorrer na determinação do heptacloro, do seu epóxido e, particularmente, do lindano, que têm baixos tempos de retenção na coluna SE-30. A maior parte dos compostos interferentes estava presente nos extractos de cenoura e cenoura branca na posição do lindano, dando um pico de altura máxima equivalente a 0.008 ppm. Numa coluna de fase estacionária mais polar, os dois picos foram resolvidos e nenhuma interferência significativa foi encontrada na detecção de 0.002 ppm de lindano.

Os detectores disponíveis no mercado e empregues na análise de resíduos de pesticidas organofosforados possuem alta selectividade e especificidade, permitindo em alguns extractos a sua detecção e determinação sem recurso à purificação [13]. Todavia, os co-extractivos presentes podem encurtar o tempo de vida das colunas de cromatografia gás-líquido, afectar a "performance" do detector ou provocar o aparecimento de picos interferentes [13].

Extractos de brócolos, grelos, couve-flor, cebolas e ervilhas apresentam picos significativos com o detector de condutividade electrolítica de Hall, módulo azoto e com o detector fotométrico de chama, módulo fósforo [13].

Os extractos de malagueta também produzem um pico no detector de condutividade electrolítica de Hall, módulo azoto e os de rabanete com o detector fotométrico de chama, módulo fósforo [13].

Carson [50] expressa mesmo a sua preferência pelo detector termiônico-cloreto de potássio relativamente ao detector fotométrico de chama, módulo fósforo, para extractos de vegetais provenientes de raízes como cenouras, nabos, rabanetes, cebolas e

alhos devido às interferências que provocam face ao último detector. Também Sasaki *et al.* [51] e Braun *et al.* [52] referem a presença de compostos contendo enxofre nas amostras de cebola, provocando, segundo o primeiro, respostas "off-scale" quando se opera com o detector fotométrico de chama, e respostas cruzadas anómalas, no módulo fósforo, segundo o último.

C.7. Efeito dos solventes nos detectores

Acetona

Este solvente, ou qualquer outro possuidor de capacidade electrofílica, não deve ser usado na injeção de extractos destinados à quantificação com detector de captura de electrões, pois, para além de interferirem na análise, satura o detector [15; 24, p.105].

Acetonitrilo

À semelhança do cloreto de metileno e do clorofórmio, o acetonitrilo origina a deposição de sais nos detectores termiônicos, tornando-se difícil a obtenção de uma linha de base aceitável, para além de que diminui o seu tempo de vida e origina respostas de largo arrastamento nos detectores selectivos de azoto [53; 54]. Para evitar estes efeitos, procede-se à sua total remoção antes da análise por cromatografia gás-líquido com detector termiônico [55].

Cloreto de metileno

O cloreto de metileno afecta a "performance" do detector termiônico, provoca um efeito prejudicial nos purificadores de gases do detector de condutividade electrolítica de Hall (módulo azoto e módulo enxofre), origina um aumento de sensibilidade no detector de condutividade electrolítica de Hall (módulo halogéneo) [13] e no detector de captura electrónica [56]. Devido ao seu elevado coeficiente de absorção de electrões, produz um alargamento excessivo [57]. Também no detector termiônico provoca um pico de solvente negativo [58] e grande alargamento do

solvente no detector de captura de electrões [30; 57], provocando assim interferências nos picos eluídos em primeiro lugar [59].

Metanol

Este solvente não pode ser utilizado quando se usa o detector fotométrico de chama (módulo fósforo) [60].

Tolueno

O tolueno pode causar sujidade em alguns detectores termiônicos, para além de que o pico do solvente não elui em primeiro lugar mas, posteriormente [61].

C.8. Ácidos gordos

Determinados substratos alimentares possuidores de conteúdos elevados em ácidos gordos constituem uma fonte de interferências quando analisados por cromatografia gás-líquido, mesmo após purificação por partição líquido-líquido e cromatografia de adsorção. É o caso particular do óleo de farelo de arroz cujo teor em ácido palmítico, oleico e linoleico atinge os 54,4% expresso em ácido oleico. Sonobe *et al.* [62] verificaram que os ácidos gordos livres podem apresentar respostas significativas quando injectados num cromatógrafo com detecção por captura de electrões ou termiônico, sucedendo o mesmo aos ésteres metílicos dos referidos ácidos quando se utiliza o segundo detector. Observaram igualmente resposta dos ácidos gordos no detector de conductividade electrolítica de Hall. Para além da ocorrência destas interferências, a contaminação dos detectores foi notória, traduzindo-se na falta de reprodutibilidade do tamanho dos picos de dia para dia, bem como no mesmo dia de trabalho, sobretudo com o detector de captura de electrões.

C.9. Colunas de cromatografia gasosa

Em alguns casos, as colunas levam a identificações erradas de alguns pesticidas, bem como a deter-

minações quantitativas imprecisas, em virtude de se obterem respostas analíticas interferentes. Assim, colunas de enchimento como QF-1(6%)+SE-30(4%) em Chromosorb WAW podem dar origem a picos com tempos de retenção idênticos para pares de pesticidas como endrina - o,p'DDT e α -endossulfão - p,p'DDE. Este fenómeno pode dar origem a interpretações erradas, pois pode concluir-se que se trata de o,p'-DDT e p,p'-DDE em quantidades insignificantes, em relação aos seus níveis de tolerância relativamente elevados. No entanto, pode tratar-se de um teor muito significativo de endrina e de endossulfão, devido aos seus baixos níveis de tolerância e menor sensibilidade [17].

O p,p'DDD e o o,p'DDT coeluem em coluna DB-17, mas separam-se em coluna DB-5 [24].

A aldrina e o fenclorfos dão picos com tempos de retenção idênticos na coluna 6% QF-1 + 4% SE-30 em Chromosorb WAW, com detecção por captura de electrões, sucedendo o mesmo ao heptacloro e diclofentião. Mas se a solução destes dois compostos for de 1+1 surge apenas um pico, o mesmo acontecendo aos pares dieldrina e captana, p,p'DDT e etião, p,p'DDE, paratião e α -endossulfão, heptacloro epóxido, malatião e paratião-metilo, pentacloronitrobenzeno (PCNB), lindano e diazinão [17].

Determinadas colunas não são capazes de separar determinados pesticidas. É o caso da coluna DC-200 que não separa pares críticos de organofosforados como o par paratião-metilo e clorpirifos-metilo e o par malatião e pirimifos -metilo [63]. Se se pretende a determinação de tais pesticidas, será necessário recorrer a um enchimento mais adequado como 5% Dexsil 300.

A coluna 4% OV-101 (Gas Chrom.Q 80/100 mesh) não separa convenientemente o fentião e o metidatião, por apresentarem tempos de retenção idênticos (detector termiônico N/P). A separação pode ser conseguida com coluna 5%OV-17 (Chromosorb G DMCS-AW 70/80 mesh) [64].

O malatião e o paratião-metilo não são separados em coluna 10% OV-210 (em Chromosorb WHP) pelo que se recorre a coluna 10% OV-101 (em idêntico suporte) para o conseguir. O mesmo sucedeu entre o paratião-metilo e o fosfamidão, na última coluna, mas a separação verifica-se utilizando a primeira coluna [24].

Como foi anteriormente afirmado, os ftalatos interferem na zona dos organoclorados. Assim, Sissons *et al.* [49], referem que a presença de ftalato de dibutilo interfere com a aldrina quando cromatografados em coluna 2.5% SE 30, possuindo tempos de retenção idênticos. O pico do ftalato de dibutilo na coluna de 1% QF-1 coincide com o do DDE, mas usando uma coluna de 1.5% de XE-60 (\equiv OV-225) já não se observa qualquer interferência para os dois resíduos em questão.

Daqui surge a necessidade de recorrer à confirmação dos resultados com colunas de diferentes polaridades [24]. O não condicionamento das colunas também pode originar erros interpretativos [24].

C.10. Pesticidas-Contaminantes

A separação dos pesticidas organoclorados dos bifenilos policlorados, amplamente difundidos no meio ambiente, bem como dos terfenilos policlorados, naftalenos, alcanos, etc. é, por vezes, problemática dada a sua similaridade química e porque estes interferentes apresentam uma multiplicidade de compostos cobrindo uma ampla gama de volatilidades.

Quando se opera sobre estes compostos, a melhor forma de conseguir uma identificação e quantificação seguras consiste em injectar o(s) extracto(s) convenientemente purificado(s) e separado(s) em colunas de polaridades diferentes [65].

A separação entre resíduos de organoclorados e bifenilos policlorados tem sido referenciada por vários investigadores. Enquanto uns optam pela sua separação por cromatografia de adsorção em coluna com gel de

sílica, normalmente desactivado, ou activado [66-70; 25], outros optam por técnicas de transferência para colunas de cromatografia de polaridades diferentes [65] e outros por técnicas de derivatização [71].

Assim, Armour e Burke [66] efectuaram a separação de resíduos de p,p'DDT, o,p'DDT, p,p'DDE e p,p'DDD de PCB_s, presentes em amostras de trutas e salmão, por cromatografia de adsorção em colunas com 20 g de gel de sílica desactivado a 3% com água e 5 g de Celite 545 AW, usando eluentes distintos. Para os PCB_s foram utilizados 250 ml de éter de petróleo, enquanto que, para o DDT e seus análogos, o eluente usado, dotado de mais elevada polaridade, foi constituído por 200 ml de uma mistura de acetonitrilo-hexano-cloreto de metileno (1+19+80). Este segundo eluente possui a vantagem de permitir a eluição dos ciclodienos contendo oxigénio como a dieldrina, endrina e heptacloro epóxido.

Separações mais complexas, usando uma maior diversidade de eluentes, foram conseguidas por Tessari e Savage [25].

O grau de desactivação de 3% do gel de sílica fornece a melhor resolução na separação do o,p'DDT e do p,p'DDE [41].

Leoni [69] utilizou uma separação similar, mas recorrendo à cromatografia de adsorção em microcoluna com 1 g de gel de sílica desactivado a 5% com água. Utilizando quatro eluentes, n-hexano (20 ml), 60% de benzeno em n-hexano(8ml), benzeno (8 ml) e 50% de acetato de etilo em benzeno (14ml) foi possível separar os pesticidas e PCB_s em quatro grupos: 100% de p,p'DDT, 100% de dieldrina, 100% de paratíon-metilo, 90% de malatíon. Os PCB_s eluem com o primeiro eluente.

Bidleman *et al.* [68], usando semi-microcolunas de adsorção com 3 g de gel de sílica desactivado a 3.3 %, conseguiram efectuar a separação dos PCB_s do hexaclorobenzeno, subdividindo a primeira fracção do eluente constituída por 50 ml de éter de petróleo. Os primeiros 13 ml continham o hexaclorobenzeno e os

restantes 37 ml os PCB_s e o DDE. Outros compostos organoclorados como clordano e o p,p' DDT foram eluídos na segunda fracção com 80 ml de éter de petróleo, enquanto a dieldrina e p,p'DDD foram eluídos com 15 ml de cloreto de metileno, na terceira fracção. O o,p'DDT ficou repartido entre a primeira (10 a 30%) e a segunda fracção (70 a 90%) e o toxafeno nas três fracções com 10, 30, e 60%, respectivamente.

Com o objectivo de separar os insecticidas pertencentes ao grupo dos hidrocarbonetos clorados das matrizes de bifenilos policlorados e naftalenos, Paramasigamani *et al.* [65] injectaram o extracto numa coluna de enchimento não polar (3% Apiezon L em CW-20M-Chromosorb W modificado, 45/60 mesh) sendo uma fracção transferida (técnica de transferência), por meio de uma válvula, para uma segunda coluna polar (10% OV-275 em Chromosorb WAW, 45/60mesh) ligada a um segundo detector de captura de electrões. Na generalidade dos casos, estes analistas conseguiram a separação perfeita dos pesticidas clorados da matriz bifenilopoliclorada e naftalenopoliclorada.

Dolan *et al.* [72] efectuaram uma detecção selectiva dos organoclorados na presença dos PCB_s com o detector de condutividade electrolítica de Coulson, a 600°C.

Miles [71] submeteu o o,p' e o p,p'DDD a desidrocloração com DBU. Formou-se DDE e DDMU, respectivamente. As olefinas resultantes foram oxidadas posteriormente pelo ácido crómico em ácido acético, a o,p' e p,p' diclorobenzofenona. Dado que os PCB_s permaneceram inalteráveis à desidrocloração e à oxidação, foram eluídos na fracção do hexano, enquanto as diclorobenzofenonas eluíram com benzeno. As recuperações encontradas em amostras de peixe fortificadas a 5ppm, foram de 82.5±2.1% e 86.0±2.2% para o p,p'DDE e p,p'DDT, respectivamente.

* Laboratório de Bromatologia e Hidrologia-Faculdade de Farmácia-Universidade de Coimbra-3000 Coimbra

BIBLIOGRAFIA

1. J.A.R. BATES, S.GORBACH, *Pure Appl. Chem.* **54**(7) (1982) 1361-1450.
2. J. LANTOS, A. AMBRUS, E. VISI, IN J. MIYAMOTO, P.C. KEARNEY *Pesticide Chemistry: Human welfare and the environment* Oxford, Pergamon Press, Vol.4, 1983, 129-134.
3. M.C. BARROS, *Rev. Agron.* **LIV** (III) (1971) 181-201.
4. J.M. CONCON, *Food toxicology - part B : contaminants and additives* Marcel Dekker, Inc., New-York, 1988, 1133-1229.
5. K.BALLSCHMITER, *Pure Appl. Chem.* **55** (12) (1983) 1943-1956.
6. D.E. WELLS, *Pure Appl. Chem.* **60** (9) (1988) 1437-1448.
7. E.G. HUNT, J.O.KWEITH, IN G.ZWEIG *Analytical methods for pesticides plant growth regulators and food additives* New York, Academic Press, Vol.V, 1967,165-166.
8. T.J. O'SHEA, C.J. STAFFORD, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **25** (1980) 345-352.
9. Q.V. THOMAS, J.R. STORK, S.L. LAMMERT, *J. Chrom. Sci.* **18** (1980) 583-590.
10. P.A. TOSELAND, IN A.C. MOFFAT *Clarke's Isolation and Identification of Drugs* London, The Pharmaceutical Press, 1986, 2th, 116.
11. V. SEIDEL, I. TSCHERNUTER-MEIXNER, W. LINDNER, *J. Chrom.* **642** (1+2) (1993) 253-262.
12. M. YURAWECZ, B.J. PUMA, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **66** (2) (1983) 241-247.
13. M.A. LUKE, J.EFROBERG, G.M. DOOSE, H.T. MASUMOTO, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64** (5) (1981) 1187-1195.
14. S. GALASSI, L. GUZZELLA, IN G. ANGELETTI, A. BJORSETH *Organic micro-pollutants in the aquatic environment* "Kluwer Academic Publishers, London, 1988 108-115.
15. W.W.THORNBURG, *Res. Rev.* **14** (1966) 1-11.
16. J.G. LAMBERTON, R.R. CLAEYS, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **55** (4) (1972) 898-899.
17. H.A. MCLEOD, R.A. GRAHAM, *Analytical methods for pesticide residues in foods* Health Protection Branch, Minister of National Health and Welfare, Ottawa, Canada, 1986, 2th.Ed.rev, 7-2/7-8
18. W.W. THORNBURG, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **48** (5) (1965) 1023-1026.
19. Official Methods of Analysis of the AOAC, Arlington, 1990, 15th ed., Vol.1, 274-311
20. J.R. WESSEL, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **50** (2) (1967) 430-439.
21. J. BURKE, L. GIUFFRIDA, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **47** (2) (1964) 326-342.
- 22.- A. BENEVUE, J.N. OGATA, Y. KAWANO, J.W. HYLIN, *J. Chrom.* **60** (1971) 45-50.
23. R. MESTRES, J. TOURTE, M. CAMPO, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **65** (705) (1972) 418-426
24. C.M. LINO, *Resíduos de pesticidas em alimentos : desenvolvimento de estratégias analíticas* Coimbra: Faculdade de Farmácia, 1994 - Tese de doutoramento.

25. J. TESSARI, E. SAVAGE, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **63**(4) (1980) 736-741.
26. "Changes in Methods" *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **68**(2) (1985) 385-389.
27. L.D. SAWYER, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **68**(1) (1985) 64-71.
28. M.A. LUKE, J.E.FROBERG, H.T. MASUMOTO, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **58**(5) (1975) 1020-1026.
29. R.W. STORHERR, R.R. WATTS, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **48**(6) (1965) 1154-1158.
30. A. AMBRUS, J. LANTOS, E. VISI, II. CSATLÓS, L. SÁRVÁRI, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **64**(3) (1981) 733-742.
31. R.R. LASKI, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **57**(4) (1974) 930-933.
32. L.J. JANIOT, O.E. ROSES, *Acta Farm. Bonaerense* **9**(2) (1990) 127-130.
33. J. SASTMADJIS, E. GEORGAKOPOULOS-GREGORIAS, F. VOUTSINOUS-TALIADOU-RI, *J. Chrom.* **437** (1988) 254-259.
34. M.A. LUKE, G.M. DOOSE, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **32** (1984) 651-656.
35. A.M. GILLESPIE, S.M. WALTERS, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **67**(2) (1984) 290-294.
36. J.N. HUCKINS, D.L. STALLING, J.L. JOHNSON, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **59**(5) (1975) 975-981.
37. L.R. SNYDER, *Principles of adsorption chromatography* Marcel Dekker, New York, 1968, 56-172.
- 38 - A.V. HOLDEN, K. MARSDEN, *J. Chrom.* **44** (1969) 481-492.
39. P.P. SINGH, R.P. CHAWLA, *J. Chrom.* **457** (1988) 387-392.
40. N. PAICER, M. PICER, N. MIKAC, *Chemosphere* **11**(9) (1982) 825-832.
41. D.E. WELLS, S.J. JOHNSTONE, *J. Chrom.* **140** (1977) 17-28.
42. G.H. TAN, *Analyst* **117** (1992) 1129-1132.
43. B.L. SAMUEL, H.K. HODGES, *Res. Rev.* **17** (1967) 35-72.
44. R. LAWN, *Pest. Sci.* **18** (1987) 302-303.
- 45 - R.C. HSU, I. BIGGS, N.K. SAINI, *J. Agric. Food Chem.* **39** (1991) 1658-1666.
46. S. MARUMO, H. HATTORI, H. ABE, K. MUNAKATA, *Nature* **219** (1968) 959-960.
47. D.C. HOLMES, N.F. WOOD, *J. Chrom.* **67** (1972) 173-174.
48. H. STEINWANDTER, *Fres. Z. Anal. Chem.* **314** (1983) 129-130.
49. D.J. SISSONS, G.M. TELLING, C.D. USHER, *J. Chrom.* **33** (1968) 435-449.
50. L.J. CARSON, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **64** (3) (1981) 714-719.
51. K. SASAKI, T. SUZUKI, Y. SAITO, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **70**(3) (1987) 460-464.
52. H.E. BRAUN, G.M. RITCEY, R. FRANK, F.L. MCEWEN, B.D. RIPLEY, *Pestic. Sci.* **11**(6) (1980) 605-616.
53. P.E. CORNELIUSSEN, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **64**(2) (1981) 398-399.
- 54.- P.A. MILLS, B.A. BONG, L.R. KAMPS, J.A. BURKE, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **55**(1) (1972) 39-43.
55. R.W. STORHERR, P. OTT, R.R. WATTS, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **54**(3) (1971) 513-516.
56. R.R. CLAEYS, R.D. INMAN, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **57**(2) (1974) 399-404.
57. L.K. GASTON, *Res. Rev.* **5** (1964) 21-32.
58. B. KOLB, M. AUER, P. POSPISIL, *J. Chrom. Sci.* **15** (1977) 53-63.
59. B.E. LANGLOIS, A.R. STEM, B.J. LISKA, *J. Agr. Food Chem.* **12**(3) (1964) 243-245.
60. R.T. KRAUSE, E.M. AUGUST, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **66**(2) (1983) 234-240.
61. Committee for analytical methods for residues of pesticides and veterinary products in foodstuffs and the working party on pesticide residues of the Ministry of Agriculture, Fisheries and Food *Analyst* **110** (1985) 765-768.
62. H. SONOBE, R.A. CARVER, V.R. KAMPS, *J. Agric. Food Chem.* **28** (1980) 265-269.
63. T. STIJVE, *Challenges to contemporary dairy analytical techniques* Special Publication, Royal Society of Chemistry, London, **49**, 1984, 293-302.
- 64 - Y. IWATA, G.E. CARMAN, J.R. O'NEAL, J.H. BARKLEY, M.E. DUSCH, F.A. GUNTHER, *J. Agric. Food Chem.* **29**(1) (1981) 135-145.
65. V. PARAMASIGAMANI, S. KAPILA, W.A. AUE, *J. Chrom. Sci.* **18**(4) (1980) 191-194.
66. J.A. ARMOUR, J.A. BURKE, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **53**(4) (1970) 761-768.
- 67 - M.J. BENOLIEL, M.P. PESTANA, M.C. CALEIRO, in G. ANGELETTI; A. BJORSETH " *Organic micropollutants in the aquatic environment* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, 417-422.
68. T.F. BIDLEMAN, J.R. MATTHEWS, C.E. OLNEY, C.P. RICE, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **61**(4) (1978) 820-828.
69. V. LEONI, *J. Chrom.* **62** (1971) 63-71.
70. S. TANABE, K. KANNAN, M.S. TABUCANON, C. SURIWWONG, Y. AMBE, R. TATSU-KAWA, *Environ. Poll.* **72** (1991) 191-203.
71. J.R.W. MILES, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **55**(5) (1972) 1039-1041.
72. J.W. DOLAN, R.C. HALL, T.M. TODD, *J. Assoc. Off Anal. Chem.* **55**(3) (1972) 537-538.



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

Vidros e Plásticos de Laboratório
 Distribuidores NORMAX

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

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

Extracção em Fase Sólida (SPE): II. Mecanismos de Extracção

FERNANDO RAMOS, MARIA DA CONCEIÇÃO CASTILHO
e MARIA IRENE NORONHA DA SILVEIRA*

Neste trabalho são apresentados os principais mecanismos de extracção de SPE, particularmente as interacções que são estabelecidas entre enchimento/analito, analito/matriz e matriz/enchimento.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho constitui a segunda parte de uma revisão sobre SPE e nele são apresentados os principais mecanismos de extracção, após abordagem, num primeiro artigo, dos tipos de enchimento utilizados nesse processo [1].

Em SPE, o processo de extracção está intimamente ligado às características do analito, do enchimento e da matriz pelo que, fundamentalmente, será em torno destes três aspectos que desenvolveremos a nossa revisão.

MECANISMOS DE EXTRACÇÃO

A compreensão dos diversos mecanismos de extracção que ocorrem em SPE é, muitas vezes, complexa. Nesse sentido, e por uma questão de sistematização, vamos restringir-nos unicamente aos mecanismos relativos aos movimentos do analito através do enchimento. Para isso importa, primeiro, definir alguns conceitos importantes como sejam retenção, eluição, capacidade e selectividade.

Assim, **retenção** é o fenómeno resultante da atracção existente entre o enchimento e o analito originando a imobilização deste na superfície da-quele. A retenção depende de três factores: do analito, do solvente e do enchimento. As propriedades de retenção de um dado analito não são sempre as mesmas podendo ser modificadas na presença de diferentes solventes ou enchimentos.

A **eluição** é o processo pelo qual um analito é removido do enchimento onde está retido, devendo-se, para isso, utilizar um solvente que possua maior afinidade para o analito do que o enchimento onde este se encontra retido.

Na cromatografia clássica são também aplicados os termos retenção e eluição. No entanto, quando comparamos os objectivos de SPE com os da cromatografia verificamos que são distintos. Enquanto na cromatografia o processo de retenção/eluição ocorre simultaneamente, em SPE acontece em dois tempos distintos. Aliás, um dos objectivos de SPE pode ser, mesmo, reter o analito de forma a que este não se mova pelo leito do enchimento até que o eluente seja introduzido no sistema.

A unidade de medida mais correntemente utilizada para caracterizar a retenção e a eluição em SPE é o volume do leito que pode ser definido pela quantidade de solvente necessária para preencher todos os poros e espaços intersticiais das partículas do enchimento. Por exemplo, para partículas com 40 μm de tamanho e 60 Å de poro, o volume do leito é da ordem dos 120 μL por cada 100mg de enchimento. Assim, considera-se que a retenção é suficientemente forte quando o equivalente a 20 vezes o volume do leito de um solvente de lavagem adequado passa pelo enchimento sem eluir o analito enquanto uma óptima eluição não deve necessitar mais do que 5 vezes o volume do leito[2].

Outro factor importante na retenção/eluição do analito é o fluxo pelo qual a amostra e os outros solventes são veiculados através do enchimento. A velocidade do fluxo não deve ultrapassar 5-10 mL/min por cada 100 mg de enchimento a não ser no processo de troca-iónica onde o fluxo tem de ser mais lento não devendo ultrapassar nunca 5 mL/min [3].

Se a retenção/eluição do analito não for a esperada e se o fluxo for a possível causa do problema, uma forma prática de verificar essa origem é deixar decorrer todo o processo apenas sob a acção da gravidade. Quando o processo de retenção/eluição não é conseguido apenas sob a força da gravidade, as causas não estão relacionadas com a velocidade do fluxo.

A **capacidade** avalia-se pela quantidade de analito e demais componentes/interferentes da amostra

veiculados por um dado solvente, que é capaz de ser retida numa determinada massa de enchimento. A capacidade é expressa pela percentagem de componente retida em relação à massa total de enchimento, excepto para processos de troca-iónica onde é medida pelo número de equivalentes por grama de enchimento. Neste caso a capacidade varia entre 0,5 mEq/g a 1,5 mEq/g enquanto nos outros pode atingir máximos de 5% ou ficar-se por mínimos de 1%. Quer isto dizer que, geralmente, 100 mg de enchimento podem reter, no máximo, 5 mg de substância. No entanto não devemos esquecer de ter em conta não só o analito mas também, e sobretudo, a quantidade de componentes da matriz que fica retida conjuntamente com o analito, na determinação de quanto enchimento é necessário ao processo de extracção em causa [2, 4, 5].

É claro que a utilização de grandes quantidades de enchimento resolveria estes problemas mas, para além do próprio custo do enchimento, a necessidade de grandes volumes de eluente resultaria num extracto final mais diluído, pelo que só a melhoria da selectividade ultrapassará estes inconvenientes.

A **selectividade** será então, a possibilidade que o enchimento tem de reter prioritariamente o analito pretendido entre os outros componentes da matriz. Um enchimento com elevada selectividade é aquele que retém apenas um componente da matriz e que será, obviamente, o analito [3].

INTERACÇÕES ENCHIMENTO/ANALITO:

Em SPE é necessário ter em linha de conta as interacções químicas que se estabelecem entre o enchimento e o analito existente na solução a analisar uma vez que são elas que, em última instância, definem a retenção/eluição dos analitos. Os enchimentos, independentemente do seu grupo funcional, apresentam mais do que um tipo de interacção devido, fundamentalmente, aos sol-

ventes utilizados. No entanto, as interações enchimento/analito podem ser classificadas em seis grandes grupos: adsorção, apolares, polares, troca-iónica, covalentes e múltiplas.

Adsorção

As interações devidas a mecanismos de adsorção podem ser definidas como aquelas que se estabelecem entre as moléculas de um soluto e a superfície de um sólido. Atendendo a que a quantidade de moléculas adsorvidas é directamente proporcional ao valor da superfície total do adsorvente, não será de estranhar que este seja, em geral, finamente dividido [6, 7].

O enchimento que melhor caracteriza este tipo de interacção é a terra de diatomáceas. Regra geral, este enchimento não é submetido a acondicionamento prévio sendo a amostra veiculada em solução aquosa que é totalmente absorvida pelo adsorvente. Só após a absorção da amostra pelo enchimento é que o eluente, geralmente constituído por solventes orgânicos, isolados ou em mistura, é adicionado.

Os solventes que mais favorecem a eluição com este tipo de mecanismo, são hexano, tolueno, clorofórmio, diclorometano, acetonitrilo, etanol e metanol [8].

Como nota final, e apesar de todos os tipos de enchimento possuírem propriedades adsorptivas, é de referir que, para além da terra de diatomáceas, o carvão, o florissil, a alumina e a sílica são, também, reconhecidos como enchimentos cujo principal mecanismo de interacção é a adsorção [9].

Apolares

Estas interações são devidas às chamadas forças de van der Waals e estabelecem-se entre as ligações carbono-hidrogénio do analito e as do grupo funcional do enchimento uma vez que só na sílica ligada ocorre este tipo de interações [3].

A ligação de octadecilsilano à sílica veio originar o mais popular enchimento até hoje conhecido, o C18, onde as interações apolares são, por assim



PARALAB





Espectrometros FT-IR e FT-NIR

PARALAB Rua do Bonjardim, 372 4000 PORTO
Tel: (02) 208 32 23 Fax: (02) 208 32 47 E-mail: paralab@mail.telepac.pt

dizer, "raíñas e senhoras". No entanto, outros grupos funcionais há, onde as interações apolares são, também, predominantes conforme o descrito na primeira parte desta revisão [1].

As interações apolares entre enchimentos e analitos apolares estão facilitadas quando se usam solventes polares. A água é, aliás, o melhor exemplo do solvente capaz de facilitar a retenção devida a interações apolares. Para além da água podem ainda ser considerados bons solventes de retenção a mistura de água com outros solventes, particularmente acetonitrilo e metanol e soluções-tampão com fraca força-iónica, inferior a 0,1 M.

Por outro lado o rompimento das ligações estabelecidas por mecanismos apolares só pode ser efectuado por eluentes não polares, ainda que em pequena escala [10]. Para muitos analitos, mesmo um solvente como o acetonitrilo apresenta sufici-

entes características apolares para conseguir romper a interacção apolar estabelecida entre o analito e o enchimento e, assim, originar a eluição do primeiro.

No entanto, quanto mais apolar for o analito, maior será a necessidade de utilizar um eluente com características apolares como sejam metanol, acetato de etilo, clorofórmio, tetra-hidrofurano, diclorometano e, mesmo, hexano [2]. Contudo, a combinação entre dois ou mais solventes começa a ser bastante utilizada como forma de alcançar o mais selectivo eluente para um dado analito retido num determinado enchimento.

Em resumo, podemos afirmar que a retenção de analitos por mecanismos apolares é facilitada por solventes polares, enquanto a eluição de analitos de enchimentos apolares é melhor conseguida por solventes ou misturas de solventes com características apolares.

Polares

As interacções polares ocorrem entre os grupos reactivos do analito capazes de apresentarem momentos dipolares e os grupos funcionais do enchimento com semelhantes características. Além das ligações dipolo-dipolo, naturais ou induzidas, são também incluídos, nas interacções polares, as ligações por pontes de hidrogénio e toda uma variedade de outros mecanismos capazes de conferir um comportamento polar, positivo ou negativo, aos grupos reactivos quer do analito quer do enchimento. Entre os grupos capazes de apresentar este tipo de comportamento é comum referirem-se hidroxilos, aminas, carbonilos, anéis aromáticos, sulfidrilos, duplas ligações e grupos que contenham hetero-átomos como oxigénio, azoto, enxofre ou fósforo [3].

A natureza polar da sílica, e especialmente dos grupos silanol livres, origina que em todas as bases de sílica ligada sejam evidentes as características de interacções polares. Estas interacções polares secundárias devidas à sílica são tanto mais importantes quanto mais apolar for o solvente.

As interacções polares entre os grupos funcionais do enchimento e os do analito são facilitadas por solventes apolares. Por outro lado este tipo de interacções são mais facilmente suprimidas por solventes polares. Quer isto dizer que como solventes que facilitam a retenção com estes mecanismos, temos hexano, iso-octano, diclorometano, tetra-hidrofurano, clorofórmio e acetato de etilo, embora estes três últimos só quando estão em causa analitos muito polares. Analogamente, os solventes que facilitam a eluição são água, solventes de elevada força iónica, ácido acético, acetetonitrilo, acetona, metanol e isopropanol. As misturas de um ou mais dos solventes indicados são, também, bastante utilizadas como forma de melhorar quer a retenção quer a eluição [2].

Em resumo, a retenção de analitos por mecanismos polares é facilitada por solventes apolares, enquanto a eluição de analitos de enchi-

mentos polares é melhor conseguida por solventes polares. Os analitos polares, particularmente se contêm grupos hidroxilo ou amina, podem ser retidos nos enchimentos apolares de base de sílica por interacções polares secundárias.

Troca-iónica

As interacções iónicas dão-se entre um analito portador de carga, seja ela positiva ou negativa, e o enchimento com uma carga oposta. Duma forma geral, este género de interacções pode ser dividido em duas classes distintas: catiónicas e aniónicas.

Como exemplo de analitos que podem apresentar interacções de troca catiónica, são referidos as moléculas cujo grupo funcional é capaz de exibir carga positiva, por exemplo grupos básicos, aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias, e, também, catiões inorgânicos como cálcio, sódio e magnésio. Nas interacções de troca aniónica podem incluir-se os exemplos de analitos cujo grupo funcional é capaz de apresentar carga negativa como sejam os grupos ácidos carboxílico, sulfónico e fosfórico e aniões inorgânicos como os sulfatos, cloretos e nitratos [11].

No entanto, a carga da grande maioria dos grupos iónicos está dependente do pH do solvente em que se encontra. Assim, torna-se necessário conhecer qual o pKa de cada grupo iónico para saber se as moléculas apresentam ou não carga. Como se sabe, o número de moléculas com carga positiva aumenta quando se encontram num solvente com pH inferior ao seu pKa e diminui com valores de pH superiores ao pKa. Inversamente, o número de moléculas com carga negativa é maior em solventes com pH acima do seu pKa e diminui para valores de pH abaixo do pKa.

A retenção, neste caso, ocorre quando o pH do solvente/matriz permite que o analito e o enchimento estejam carregados, ou seja, o pH do solvente/matriz inferior ao pKa do analito para catiões e inverso para aniões. Os valores ideais de pH, onde

cerca de 99% das moléculas do analito se apresentam carregadas, podem ser definidos em relação ao pKa da seguinte forma: $\text{pH}=\text{pKa}-2$ para catiões e $\text{pH}=\text{pKa}+2$ para aniões. A eluição, pelo contrário, está facilitada quando se eleva o pH acima do pKa, no caso dos grupos catiónicos, ou quando se diminui o pH abaixo do pKa, no caso dos grupos aniónicos. Quer num caso quer no outro, a remoção do analito dá-se devido ao facto de os grupos funcionais passarem a estar neutros em vez de carregados. A retenção/eluição, neste tipo de mecanismo, é, também, afectada pela força iónica do solvente/matriz e pela selectividade do enchimento, enquanto os eluentes devem possuir uma forte força iónica com contra-íões de elevada selectividade para o enchimento [2, 5].

Resumindo, consideram-se bons solventes de retenção, a água e tampões de fraca força iónica, inferior a 0,1 M, com pHs abaixo do valor de pKa do enchimento e acima do pKa do analito, respectivamente para mecanismos de troca aniónica e catiónica. Bons solventes de eluição, neste tipo de mecanismo, são aqueles que se encontram no quadro I.

A selectividade do contra-íão existente no enchimento pode ser alterada da seguinte forma:

– Quando se pretende mudar para um contra-íão de elevada selectividade, faz-se passar pelo enchimento, 2 a 5 vezes o volume do seu leite, uma solução 1 N do contra-íão desejado;

– Quando o objectivo é mudar para um contra-íão de baixa selectividade, divide-se a selectividade existente pela do que se pretende introduzir. O quociente é multiplicado por 5 e o produto encontrado é o número de volumes de leite, que tem de ser passados pelo enchimento, da solução que contém o contra-íão pretendido na concentração 1 N.

As alterações de contra-íão são tanto mais eficientes quanto menor for a velocidade do fluxo pelo qual as soluções do contra-íão são veiculadas através do enchimento. Como por exemplo, recomenda-se que o referi-

do fluxo não exceda nunca 5 mL/min por 100 mg de enchimento [5].

A exemplo do que já se disse anteriormente também todas as bases de sílica ligadas apresentam interações iónicas secundárias. As aminas são o grupo funcional mais afectado por este tipo de interações secundárias. O rompimento desta interacção pode ser conseguido, como já vimos, por uma alteração de pH. Valores de pH elevados conduzem a uma amina neutra, enquanto a utilização de solventes com baixo valor de pH levam à neutralização do grupo silanol. A utilização de solventes adicionados de outro tipo de amina, dietil ou trietil, constitui, também, um processo alternativo conducente ao rompimento deste tipo de interacção.

Covalentes

As interações covalentes são o resultado de uma ligação química com o mesmo nome que se estabelece entre o enchimento e o analito [10, 12].

Se tivermos em linha de conta que o carbono e o silício são os elementos mais propícios à formação de ligações covalentes e que estas são, mesmo, as interações que envolvem maior energia entre as já descritas [13], rapidamente concluiremos que este tipo de interacção é bastante selectiva, conhecendo-se apenas um enchimento, ácido fenilborónico, onde estas interações ocorrem como mecanismo primário [1].

A capacidade deste tipo de enchimento depende do pH. Uma vez que o pH do ácido fenilborónico ronda o valor de 9,2, não será de estranhar que os solventes utilizados para melhorar a retenção, através de interações covalentes, sejam soluções alcalinas com valores de pH entre 10 e 12. Analogamente, os ácidos acético, fórmico, fosfórico e trifluoroacético constituem o melhor grupo de eluentes, quando estão em jogo estas interações [14].

As interações covalentes são utilizadas, em SPE, como primárias em analitos que contenham grupos diol vicinais na sua estrutura química

Tituladores Automáticos



KEM

Densímetros Digitais



P A R A L A B

Rua do Bonjardim, 372 4000 PORTO
Tel: (02) 208 32 23 Fax: (02) 2088 32 47 E-mail: paralab@mail.telepac.pt

ca [10]. No entanto, apesar deste tipo de mecanismo não ser utilizado como principal na retenção/eluição da maior parte dos analitos, não podemos excluir a sua ocorrência como secundário, ainda que não desejado, nos outros tipos de enchimento.

Múltiplas

Como já tivemos oportunidade de verificar, e embora para cada tipo de enchimento/analito haja um mecanismo predominante, constata-se que, sobretudo quando se utilizam as bases de sílica ligada, estão quase sempre em jogo mais do que um tipo de interações.

As interações múltiplas, porém e para além de ocorrerem naturalmente, são, muitas vezes, pretendidas como se verifica com os enchimentos que são uma mistura de grupos apolares com iónicos, sejam eles

catiónicos ou aniónicos, "de per si" ou conjuntamente [15, 16].

Os solventes que facilitam a retenção com este tipo de interações são, sobretudo, tampões cujo pH é defenido de acordo com o enchimento e com o pKa dos analitos a extrair/purificar. A eluição é, normalmente, conseguida com uma mistura de um solvente orgânico com hidróxido de amónio preparada imediatamente antes de usar através de agitação vigorosa pelo período de um minuto ou ultrasons durante cinco minutos, devido à rápida evaporação do hidróxido de amónio [17, 18].

INTERACÇÕES ANALITO /MATRIZ

As propriedades da matriz, como pH, carácter polar ou apolar, força iónica, entre outros, influenci-

am, também, a retenção do analito podendo-a aumentar, diminuir, ou mesmo inibir, consoante o mecanismo em causa.

A diluição da matriz é, muitas vezes, suficiente para alterar as referidas propriedades e permitir uma correcta retenção.

No entanto, nesta área, existem duas interacções que se podem considerar importantes: a adsorção do analito à matriz quando esta é sólida e as ligações do analito às proteínas da matriz. A primeira dá origem a percentagens de recuperação de analito reduzidas e pode ser ultrapassada através de extracção do analito da matriz inicial com solventes de elevada solubilidade para o mesmo ou utilizando métodos de extracção eficientes como, por exemplo, Soxhlet ou ultrasons [19, 20].

A ligação do analito às proteínas da matriz, quando ocorre, faz-se através da parte activa da molécula que é, também, aquela que reage com o grupo funcional do enchimento. Correntemente, existem dois processos de libertar o analito da sua ligação à proteína:

– Alterar o pH da amostra, uma vez que a maior parte destas ligações depende do pH;

– Promover a eliminação da proteína por ultrafiltração ou por desnaturação/precipitação [21]. Esta última pode ser feita utilizando quatro princípios diferentes: ácidos, bases azotadas, solventes orgânicos ou catiões metálicos. Os compostos mais utilizados nestes processos são ácidos fórmico, sulfossalicílico, tricloroacético e perclórico, bases azotadas como a ureia, cloreto de guanidina ou sulfato de amónio, metanol ou acetonitrilo como solventes orgânicos e o acetato de chumbo como melhor catião metálico para este fim [22, 23].

Regra geral, pode suspeitar-se de uma interacção analito/matriz quando no desenvolvimento do método se obtém uma boa retenção com o padrão que não se consegue reproduzir com a matriz adicionada de padrão.

INTERACÇÕES MATRIZ/ ENCHIMENTO

Este tipo de interacções ocorre quando alguns componentes da matriz apresentam características químicas idênticas às do analito. Neste caso duas soluções são possíveis para resolver o problema:

– Escolher um mecanismo de extracção que não seja compartilhado simultaneamente pelos componentes da matriz e do analito. Por exemplo, se o analito apresenta propriedades apolares e iónicas deve escolher-se um mecanismo apolar quando a matriz apresenta elevado conteúdo em sais que iria interferir com uma extracção por troca-iónica [24];

– Remover, selectivamente, os componentes da matriz que possam interferir. No caso de utilizarmos um mecanismo de extracção apolar, devemos, por exemplo, submeter previamente a amostra ao Soxhlet para eliminar a gordura, componente que iria interferir com o mencionado mecanismo.

CONCLUSÃO

A exemplo da primeira parte deste trabalho, também agora não pretendemos ser exaustivos na abordagem que fizemos dos mecanismos de extracção que podem estar envolvidos num processo de SPE. No entanto, pensamos que o que atrás ficou escrito permitirá que qualquer potencial utilizador possa, à partida e uma vez conhecedor das propriedades do analito, escolher o enchimento adequado à realização do seu processo de extracção/purificação[1], bem assim como os solventes necessários à optimização da retenção e da eluição, em função dos mecanismos de extracção envolvidos.

Numa próxima publicação será feita a abordagem do desenvolvimento do método de forma a que os aspectos práticos da SPE venham a dar sequência aos aspectos teóricos já referidos e assim permitir aumentar o número de utilizadores que beneficiam das vantagens desta técnica.

Quadro 1 - Propriedades ideais de eluentes para troca-iónica

Troca Aniónica	Troca Catiónica
pH > pKa + 2 do enchimento	pH < pKa - 2 do enchimento
pH < pKa - 2 do analito	pH > pKa + 2 do analito
Força Iónica > 0,1 M	
Possuir Contra-lão de Elevada Selectividade	
Qualquer Combinação dos anteriores	

* Laboratório de Bromatologia

Faculdade de Farmácia

Universidade de Coimbra - 3000 Coimbra

BIBLIOGRAFIA

1. M. C. Castilho, F. Ramos e M. I. N. Silveira, *Química*, submetido para publicação.
2. K. C. Van Horne, *Sorbent Extraction Technology*, Analytichem International, Harbor City, 1990.
3. M. Moors, D. L. Massart and R.D. McDowall, *Pure & Appl. Chem.*, **66** (1994) 277.
4. Macherey-Nagel, *Sample Preparation with Chromabond® and Chromafil®*, Düren, 1994.
5. J & W Scientific, *Chromatography Catalog & Reference Guide*, Folsom, 1994.
6. V. Alexéev, *Análise Quantitativa*, Lopes da Silva Editora, Porto, 1979.
7. A. J. L. O. Pombeiro, *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.
8. L.R. Snyder, *J. Chromatogr.*, **92** (1974) 223.
9. L.R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
10. R.D. McDowall, J.C. Pearce, and G.S. Murkitt, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **4** (1986) 3.
11. R. Anderson, *Sample Pretreatment and Separation*, N.B. Chapman (ACOL), John Wiley & Sons, London, 1987.
12. D.D. Blevins, *Analytichem International*, M567.
13. R.D. McDowall, *LC-GC Int.*, **7** (1994) 638.
14. M. L. Stolowitz, *Analytichem International*, M1843.
15. X. Chen, J. Wjjsbeek, J. van Veen, J.P. Franke and R.A. de Zeeuw, *J. Chromatogr.*, **529**, (1990) 161.
16. X. Chen, J. Wjjsbeek, J.P. Franke and R.A. de Zeeuw, *J. Forensic Sci.*, **37** (1992) 61.
17. *Analytichem International*, M797.
18. M.P. Montrade, B. le Bizec and F. André, Document LDH/93/06 Nantes, 1993.
19. M.P. Montrade, B. le Bizec and F. André, Document LDH/93/07 Nantes, 1993.
20. F. Ramos, M.C. Castilho and M.I.N. Silveira, *EuroResidue II - Conference of Veterinary Drugs in Food*, N. Haagsma, A. Ruiters and P.B. Czedik-Eysenberg, Veldhoven, 1993.
21. R.D. McDowall, E. Doyle, G.S. Murkitt and V.S. Picot, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **7** (1989) 1087.
22. Nilsson-Ehle, *J. Liq. Chromatogr.*, **6** (1983) 251.
23. H.M. Liebich, *Anal. Chim. Acta*, **236** (1990) 121.
24. K.C. van Horne, *Analytichem International*, M658.

*Contrariamos
a **tradição** ...
... fazemos
**Depressa
e Bem!***

DIGITALIZAÇÃO

TRATAMENTO DE IMAGEM

PRÉ-IMPRESSÃO

IMPRESSÃO



Rua dos Lagares D'El Rei, Lote 1481 R/C Dto. • 1700 LISBOA

Tels.: 847 56 37 / 847 56 48 • Fax: 846 41 79

Intensidade da Corrente num Condutor Electrolítico; Movimentação dos Iões

MARIA DE SÃO PEDRO ARAGÃO*

No presente texto optou-se por simplificar propositadamente o mecanismo da movimentação de iões, uma vez que a resolução do problema proposto se destina a alunos do ensino secundário; contudo esta simplificação não altera a conclusão a que se pretende chegar.

Na sequência da publicação do artigo de V. Lobo "A passagem da corrente eléctrica num condutor electrolítico: esclarecimento de um conceito erroneamente interpretado em alguns círculos do ensino secundário" (Química, 52, 41, 1994), é minha intenção, usando uma argumentação diferente da daquele autor, confirmar que a resolução do problema: "Qual o valor médio da intensidade da corrente num condutor electrolítico em que, no intervalo de tempo de 4,0 s, através de uma secção intermediária do seu interior, se movimentam num sentido 6,0 C de carga positiva e no sentido contrário 6,0 C de carga negativa?" [1] não tem a resposta $I=3,0$ A, mas sim a solução:

$$I_m = \Delta Q_+ / \Delta t = 6,0 \text{ C} / 4,0 \text{ s} = 1,5 \text{ A}$$

ou

$$I_m = \Delta Q_- / \Delta t = 6,0 \text{ C} / 4,0 \text{ s} = 1,5 \text{ A}$$

1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Embora se trate de um manual escolar extremamente bem estruturado, logo após a saída da primeira edição datada de 1977 [1], manifestei a um dos autores a minha discordância relativamente à resolução do problema acima enunciado.

Creio que a fundamentação sustentada é a seguinte: como a intensidade de corrente tem igual valor em todo o circuito isso significa que terá de ser igual a carga total que atravessa qualquer secção recta do circuito, num determinado intervalo de tempo. Este pressuposto implica que, se num intervalo de tempo de 4,0 segundos qualquer secção recta de um

fio metálico é atravessada por uma carga electrónica de 6,0 C, também 6,0 C de electrões são captados junto ao cátodo por 6,0 C transportados por iões positivos da solução e 6,0 C de electrões são transferidos para o ânodo por 6,0 C transportados por iões negativos da solução, enquanto que, nesse mesmo intervalo de tempo, no interior do condutor electrolítico se cruzam em qualquer secção uma carga iónica absoluta total de 6,0 C (sendo eventualmente na secção média de 3,0 C num sentido e 3,0 C no sentido inverso). Deste modo, seria encontrado para a intensidade de corrente o mesmo valor em qualquer secção do circuito (do fio metálico, ou encostada aos electrodos ou no interior do condutor electrolítico) dado por $I = 6,0 / 4,0 = 1,5$ A.

No entanto, a opinião de que, em cada secção do interior do voltâmetro, a soma das cargas absolutas que passam nos dois sentidos é também de 6,0 C não me parece poder ser sustentada por um mecanismo de movimentação dos iões através do condutor electrolítico, como adiante procurarei mostrar.

O caso de um condutor electrolítico em que há uma corrente real de um tipo de carga num sentido e outra corrente real de carga de sinal contrário em sentido oposto, implica um tratamento distinto do de um condutor metálico em que há movimento real de um só tipo de carga num único sentido. Admitindo que a movimentação de um tipo de carga num sentido também pode ser interpretada como uma deslocação de carga de sinal contrário em sentido oposto (sabemos que a corrente de electrões num fio metálico é equivalente a uma corrente virtual de carga positiva em sentido oposto), então no interior de uma célula electrolítica cada uma das duas correntes reais de iões é equivalente a uma corrente virtual de carga de sinal contrário em sentido oposto. Deste modo, em meu entender, durante o processo electrolítico existem duas correntes, uma de iões positivos e outra de iões negativos, ambas de igual intensidade - cada uma com a mesma intensidade

que a da corrente de electrões nos fios metálicos - independentes entre si e não adicionáveis, em que a intensidade de qualquer delas representa a intensidade da corrente eléctrica no voltâmetro.

Em relação aos exemplos apresentados por V. Lobo, este autor não se questionou sobre se a carga positiva e a carga negativa em movimento são ou não iguais em diferentes secções do voltâmetro e para intervalos de tempo suficientemente longos. Em boa verdade, para tirar conclusões quanto à intensidade da corrente eléctrica, tal não é necessário: é-o, porém, para refutar o ponto de vista dos autores do manual escolar. Considero, todavia, que V. Lobo resumiu bem a questão subjacente ao assunto que estamos a tratar quando afirma "Num condutor electrolítico há movimentação de cargas positivas num sentido e negativas no outro. A intensidade da corrente será a soma das cargas positivas com as cargas negativas que passam por unidade de tempo ou, será sim, a carga que passa num só sentido por unidade de tempo? Por outras palavras, a carga Q é igual a $Q_+ + Q_-$, ou só igual a Q_+ ou a Q_- ?" Ressalvando que a igualdade $Q_+ = Q_-$ é válida para o conjunto do voltâmetro, mas nem sempre aplicável por secções, e utilizando o raciocínio de V. Lobo, resumirei a questão a resolver: *no interior do condutor electrolítico o valor da intensidade de corrente, I , deve ser calculado pelo quociente entre a carga ΔQ de um determinado sinal que atravessa uma dada secção num intervalo de tempo Δt , isto é $I = \Delta Q_+ / \Delta t$ ou $I = -\Delta Q_- / \Delta t$, no que apoio V. Lobo, ou o valor de I é calculado a partir da soma dos valores absolutos dos dois tipos de carga que atravessam uma secção do interior do voltâmetro de acordo com $I = (\Delta Q_+ + |\Delta Q_-|) / \Delta t$, como é advogado no manual escolar.*

As leis da electrólise nada nos informam sobre esta dúvida dicotómica: de facto, as Leis de Faraday regem apenas os depósitos electrolíticos originados nas reacções de electrodo, não elucidando sobre o comportamento das cargas em secções do interior do voltâmetro. Por este mo-

tivo procurarei em seguida tratar a questão através de um esquema de movimentação de iões, primeiro para uma fase primordial da electrólise em que a solução electrolítica é sensivelmente homogénea, depois, atendendo à migração dos iões no decorrer do tempo em que a assimetria dos dois tipos de carga por secção se vai acentuando.

2 - MECANISMO DA MOVIMENTAÇÃO DE IÕES NUM CONDUTOR ELECTROLÍTICO

Escolha-se, como exemplo, a electrólise de uma solução aquosa de cloreto de cobre(II), a qual será tratada como uma electrólise primária, conduzindo à deposição de cobre metálico no eléctrodo negativo E_1 (cátodo) e à libertação de cloro gasoso junto ao eléctrodo positivo E_2 (ânodo) [2] (figura 1).

Admita-se que a célula electrolítica tem uma forma paralelipédica e os eléctrodos E_1 e E_2 são placas de carbono (grafite) encostadas a duas faces opostas e com as dimensões destas, de modo que a movimentação ordenada de iões se processe, apenas, no volume compreendido entre os eléctrodos, onde se estabelece um campo eléctrico uniforme \vec{E} . No início do processo electrolítico (figura 1), considere-se para o efeito um número

reduzido de iões, que se numeram para facilidade de localização, deslocando-se através de algumas superfícies imaginárias de líquido, S_1 , S_1' , S_2 e S_3 , paralelas aos eléctrodos.

Supunhamos a secção S_1 tão próxima do eléctrodo E_1 que o ião 2 de Cu^{2+} , após atravessá-la, atinge E_1 e aí capta dois electrões, dando origem a um átomo de cobre metálico. Nesse mesmo intervalo de tempo, dois iões negativos de Cl^- , repelidos por E_1 , o 1 e o 3, deverão atravessar S_1 em sentido inverso, repondo assim a neutralidade eléctrica na superfície S_1 . Entretanto a superfície S_1' , próxima de S_1 , deverá ser atravessada pelos iões 4, 5 e 6, nos sentidos indicados na figura. Após estes movimentos manter-se-á a neutralidade eléctrica na região intercalar entre S_1 e S_1' , na qual entraram os iões 1 e 3 de Cl^- e o ião 5 de Cu^{2+} .

Vejamos agora o que, no mesmo intervalo de tempo, se está a passar junto do eléctrodo positivo E_2 . Estando a secção S_2 suficientemente próxima de E_2 podemos considerar que os dois iões cloreto 7 e 9, após terem-na atravessado, atingem o eléctrodo positivo e nele depositam dois electrões, originando dois átomos de cloro que se ligam formando uma molécula de cloro gasoso. Entretanto o ião 8 de Cu^{2+} , actuado por uma força eléctrica em sentido contrário, atravessará S_2 afastando-se do eléctrodo positivo.

Atendendo à resistência oferecida pela solução electrolítica à movimentação dos iões, a electroneutralidade em cada secção do líquido deve ser conseguida pelo deslocamento de iões que se encontram na sua vizinhança; será, portanto, extremamente improvável que a neutralidade eléctrica seja reposta em qualquer superfície por iões relativamente afastados. Imaginando então secções sucessivamente próximas, facilmente antevemos o movimento progressivo de cargas eléctricas positivas e negativas ocorrido nesse intervalo de tempo, quer junto aos eléctrodos quer em regiões afastadas destes.

Nestas condições a secção média, S_3 , do interior do condutor electrolítico, será atravessada pelo

ião 11 de Cu^{2+} no sentido dos potenciais decrescentes e pelos iões 10 e 12 de Cl^- no sentido dos potenciais crescentes (figura 1), por acção da força eléctrica ($\vec{F} = q \vec{E}$) a que cada ião está submetido.

Debrucemo-nos, agora, sobre o mecanismo necessário à continuidade da corrente eléctrica entre a solução e a parte sólida do circuito.

Constatamos que, nesse mesmo intervalo de tempo elementar, provenientes do fio de ligação entre o polo P_1 do gerador e o eléctrodo negativo E_1 , atingem o cátodo dois electrões que são captados pelo ião 2 de Cu^{2+} e simultaneamente serão libertados no eléctrodo positivo E_2 , dois electrões fornecidos pelos iões 7 e 9 de Cl^- , que transitarão para o fio de ligação entre o ânodo e o pólo positivo P_2 do gerador.

Portanto, na fase primordial do processo electrolítico, em qualquer secção do condutor electrolítico, próxima ou afastada dos eléctrodos, haverá movimento, em sentidos opostos, de ambos os tipos de iões, dada a homogeneidade inicial da solução.

O esquema exposto pressupõe ainda que a resistência oferecida à passagem dos iões permite uma velocidade constante para a sua movimentação: só assim seria possível todas as secções imaginárias serem, num dado intervalo de tempo, atravessadas pelo mesmo número de iões do mesmo tipo. No início, no interior do voltâmetro, a tendência é para a manutenção da electroneutralidade nas diferentes secções.

Podemos então concluir que, numa fase primordial da electrólise (atendendo à carga absoluta do electrão de $1,6 \times 10^{-19}$ C), para um dado intervalo de tempo Δt , quando uma qualquer secção recta de um fio de ligação é atravessada por uma carga negativa $|\Delta Q_-| = 2n \times 1,6 \times 10^{-19}$ C, qualquer secção imaginária do condutor electrolítico (do seu interior ou juntos aos eléctrodos) é atravessada no sentido do ânodo para o cátodo por uma carga positiva $\Delta Q_+ = n \times 2 \times 1,6 \times 10^{-19}$ C (transportada por n iões Cu^{2+}) e em sentido contrário por uma carga negativa $|\Delta Q_-| = 2n \times$

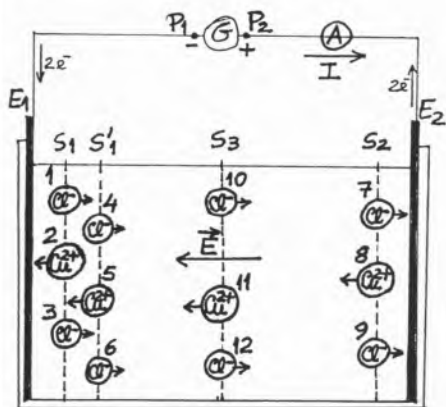


Fig. 1 - Representação esquemática da fase primordial do processo electrolítico do cloreto de cobre (II)

$1,6 \times 10^{-19}$ C (transportada por 2n íons Cl^-). Como vemos, a intensidade da corrente nos fios de ligação é, portanto, apenas igual à intensidade de uma das correntes de íons no interior da célula electrolítica (ou pela corrente de íons positivos ou pela corrente de íons negativos). Isto é, se num intervalo de tempo de 4,0 s uma secção intermédia do condutor electrolítico for atravessada por 6,0 C de carga positiva num sentido e por 6,0 C de carga negativa em sentido oposto, junto a cada um dos eléctrodos reagirão 6,0 C de carga.

Não vejo, pois, como aceitar que a carga que atinge e reage em cada um dos eléctrodos seja igual à soma da carga positiva e da carga negativa que atravessa uma qualquer secção recta do interior do voltâmetro. Nem mesmo com o avançar da electrólise tal se torna aceitável, como adiante se verá.

3 - MIGRAÇÃO DOS ÍONS NO CONDUTOR ELECTROLÍTICO

À medida que o processo electrolítico progride os íons Cl^- serão repellidos das proximidades do cátodo e constituirão uma corrente dirigida para o ânodo E_2 , assim como os íons Cu^{2+} serão afastados de E_2 e ir-se-ão aproximando de E_1 . Embora sendo iguais os totais de carga positiva e negativa presentes no voltâmetro, haverá uma distribuição assimétrica e a neutralidade eléctrica já não se verificará em superfícies próximas dos eléctrodos.

Por outro lado, à medida que a electrólise avança, vai diminuindo o número de íons positivos e negativos do condutor electrolítico (por passagem a átomos). É de esperar que o número de íons que reage, por unidade de tempo, junto dos eléctrodos, varie no tempo, alterando-se a intensidade de corrente eléctrica, muito em particular na fase terminal da electrólise.

Igualmente as reacções secundárias que ocorrem na célula electrolítica conduzirão a alterações de pH do meio e da constituição dos eléctrodos, assim como do tipo, número e distri-

buição dos íons, ao longo do tempo, afectando o valor da intensidade de corrente. Todas estas condicionantes dificultam o estabelecimento de um mecanismo para a deslocação dos íons em função do tempo.

No decorrer da electrólise cada ião está sujeito a uma força eléctrica que deveria tornar acelerado o seu movimento. Admitiremos a hipótese de a resistência oferecida pela solução ao deslocamento dos íons permitir uma velocidade de migração sensivelmente constante. Para facilidade de exposição não distinguiremos entre o valor médio da velocidade dos catiões e a dos aniões, não nos preocuparemos com o facto de que nem todos os íons do mesmo sinal possuem, num determinado instante, o mesmo valor de velocidade e nem atenderemos às variações de velocidade no tempo para um dado ião. Também não entraremos em linha de conta com os fenómenos secundários que ocorrem no interior do voltâmetro. As limitações introduzidas, porém, não restringem, como se verá, o carácter geral da conclusão que se procura.

Ilustremos o processo através de um exemplo numérico. Seja uma célula electrolítica cúbica com 10 cm de aresta, cujos eléctrodos são placas quadradas encostadas a faces paralelas, contendo uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-3}$ M de CuCl_2 . Antes do início da electrólise, no volume de $1,0 \text{ dm}^3$ encontram-se $1,0 \times 10^{-3} \times 6,0 \times 10^{23}$ íons Cu^{2+} e $2,0 \times 10^{-3} \times 6,0 \times 10^{23}$ íons Cl^- ; a carga correspondente será:

$$Q_{\text{Cu}^{2+}} = 6,0 \times 10^{20} \times 2 \times 1,6 \times 10^{-19} = 6 \times 32 \text{ C}$$

$$Q_{\text{Cl}^-} = 2 \times 6,0 \times 10^{20} \times (-1,6 \times 10^{-19}) = 6 \times (-32) \text{ C}$$

Suponhamos que em cada 320 s atravessam uma secção recta dos fios de ligação $2,0 \times 10^{20}$ electrões. A intensidade de corrente no circuito será:

$$I = \frac{|\Delta Q|}{\Delta t} = \frac{2,0 \times 10^{20} \times 1,6 \times 10^{-19}}{320} = 32 \text{ C} / 320 \text{ s} = 0,10 \text{ A}$$

Então, em cada intervalo de tempo de 320 s, atingirão o cátodo $2,0 \times 10^{20}$ electrões que serão captados por $1,0 \times 10^{20}$ íons Cu^{2+} , dando

origem à deposição de $1,0 \times 10^{20}$ átomos de cobre metálico. Simultaneamente no ânodo serão libertados $2,0 \times 10^{20}$ íons Cl^- , os quais passando a átomos e ligando-se entre si originam $1,0 \times 10^{20}$ moléculas de cloro gasoso. Deste modo, mantendo-se constante a intensidade da corrente, em cada 320 s reagem junto a cada um dos eléctrodos 32 C transportados por íons de carga de sinal oposto. Como as cargas totais positiva e negativa contidas inicialmente na célula electrolítica são cada uma de $6 \times 32 \text{ C}$, se a intensidade da corrente se mantivesse constante até ao final, de acordo com o quadro de hipóteses extremamente simplista que se admitiu, a electrólise da solução mencionada processar-se-ia em $6 \times 320 \text{ s}$.

Imaginemos, então, o que se passaria em 6 volumes iguais no interior do voltâmetro, durante 6 intervalos de tempo consecutivos de 320 s.

No início da electrólise cada um dos 6 volumes conterá $1,0 \times 10^{20}$ íons Cu^{2+} e $2,0 \times 10^{20}$ íons Cl^- (figura 2.1). Durante os primeiros 320 s, haverá $1,0 \times 10^{20}$ íons Cu^{2+} que se depositam sob a forma de cobre metálico no eléctrodo negativo; podemos supor que foram os íons Cu^{2+} inicialmente contidos no volume 1 que saíram da solução passando a átomos. Para que no intervalo de tempo seguinte de 320 s, voltem a depositar-se $1,0 \times 10^{20}$

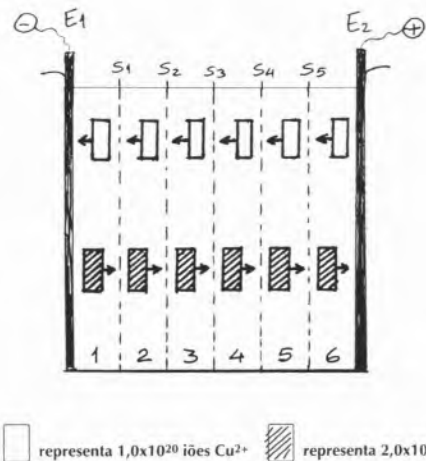


Fig. 2.1 - Representação esquemática inicial da célula electrolítica.

átomos de cobre metálico em E_1 , é preciso que nos primeiros 320 s os iões Cu^{2+} contidos no volume 2 tenham transitado para o volume 1, atravessando a secção S_1 . Será então de esperar que, nos primeiros 320 s, cada uma das secções imaginárias S_1, S_2, S_3, S_4 e S_5 tenha sido atravessada, no sentido dos potenciais decrescentes, por $1,0 \times 10^{20}$ iões de Cu^{2+} , ou seja por 32 C de carga positiva.

Um raciocínio análogo permite concluir que, nos primeiros 320 s, os iões Cl^- contidos no volume 6 saíram da solução dando origem a moléculas de cloro gasoso e concomitantemente cada uma das secções, de S_1 , a S_5 , foi atravessada, no sentido dos potenciais crescentes, por $2,0 \times 10^{20}$ iões Cl^- , ou seja por 32 C de carga negativa.

Em resumo, nos primeiros 320 s, cada secção é, portanto, atravessada por 32 C de carga positiva num sentido e por 32 C de carga negativa no sentido oposto. Por outras palavras, enquanto 32 C de carga positiva reagem no eléctrodo negativo e a mesma quantidade de carga reage no eléctrodo positivo, uma secção no interior do voltâmetro será atravessada por 64 C de carga, em valor absoluto.

A intensidade de corrente no interior do condutor electrolítico será calculada por:

$$I = \frac{|\Delta Q_+|}{\Delta t} = \frac{|\Delta Q_-|}{\Delta t} = 32 \text{ C} / 320 \text{ s} = 0,10 \text{ A}$$

para que a intensidade de corrente no interior do voltâmetro seja igual à intensidade de corrente nos fios de ligação.

Vejam agora o novo posicionamento dos iões passado o primeiro intervalo de tempo de 320 s (figura 2.2). Os iões Cu^{2+} já só estarão situados nos volumes 1, 2, 3, 4 e 5 e os iões Cl^- nos volumes 2, 3, 4, 5 e 6. Durante o segundo intervalo de tempo de 320 s a superfície S_1 será atravessada apenas por 32 C de carga transportada por iões Cu^{2+} , que a cruzam passando do volume 2 para o volume 1 (enquanto os iões Cu^{2+} contidos no volume 1 reagem no cátodo) e a secção S_5 já não será atravessada por iões Cu^{2+} . A secção S_5

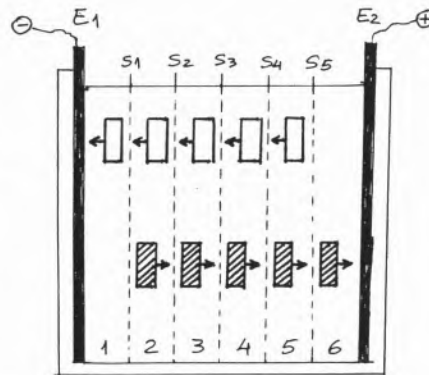


Fig. 2.2 - Representação esquemática do posicionamento dos iões pelos 6 volumes parcelares, passados os primeiros 320s.

será cruzada apenas por 32 C transportados por iões Cl^- e a superfície S_1 já não será atravessada por iões Cl^- . As figuras 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6 ilustram o posicionamento dos iões por intervalos de tempo sucessivos de 320 s, representando cada rectângulo branco $1,0 \times 10^{20}$ iões Cu^{2+} e cada rectângulo a tracejado $2,0 \times 10^{20}$ iões Cl^- .

O conjunto dos esquemas expostos, traduzindo uma progressão do movimento de iões no tempo desde a fase primordial até quase à fase final da electrólise, embora extremamente simplificados e redutores (nomeadamente supondo uma velocidade de arrastamento constante no tempo e igual para todos os iões) permitem pôr em evidência importantes aspectos de um qualquer processo electrolítico.

- Exceptuando a fase inicial da electrólise, as diferentes secções do interior do voltâmetro não são necessariamente atravessadas por igual valor de carga eléctrica e, além disso, o valor da carga que atravessa uma dada secção não é constante no tempo.

- A partir de certa altura as várias secções do voltâmetro são já, praticamente, atravessadas por um só tipo de iões, acentuando-se até ao final a assimetria na distribuição da carga pelo fenómeno da migração dos iões dentro da célula electrolítica. A partir de um certo instante já nem é verdade que todas as secções sejam atravessadas por carga eléctrica.

- Fundamentalmente este estudo sectionado por volumes põe em

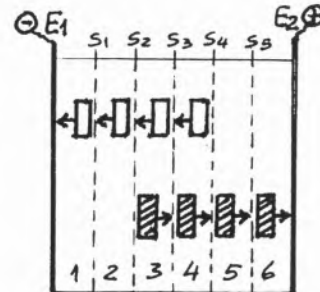


Fig. 2.3 - Posicionamento dos iões para $t = 1 \times 320s$.

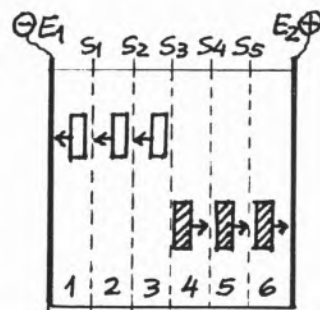


Fig. 2.4 - Posicionamento dos iões para $t = 3 \times 320s$.

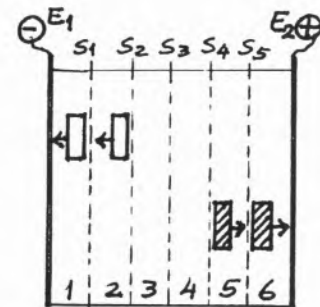


Fig. 2.5 - Posicionamento dos iões para $t = 4 \times 320s$.

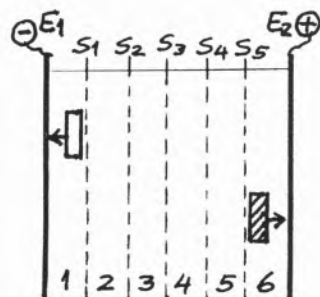


Fig. 2.6 - Posicionamento dos iões para $t = 5 \times 320s$.

destaque que até ao fim são detectados movimentos orientados de iões, constituindo duas correntes eléctricas, uma de carga negativa, no sentido dos potenciais crescentes, e outra de carga positiva no sentido dos potenciais decrescentes, conduzindo a que em cada eléctrodo reajam iguais quantidades de carga eléctrica. Esta constatação leva-nos a compreender o conteúdo das leis de Faraday da electrólise, segundo o qual a massa de um elemento produzido numa reacção de eléctrodo catódica ou anódica, é directamente proporcional à intensidade de corrente no circuito e ao intervalo de tempo durante a qual se dá a passagem desta, sendo a massa de elemento libertada independente da forma e dimensões do voltâmetro [3].

4 - INTENSIDADE DA CORRENTE ELÉCTRICA

Do anteriormente exposto pode-se confirmar que num condutor electrolítico existem duas corren-

tes, uma de iões positivos e outra de iões negativos, ambas de igual intensidade - cada uma com a mesma intensidade que a da corrente de electrões nos fios metálicos - e a intensidade de qualquer delas representando a intensidade da corrente eléctrica dentro do voltâmetro. Deste modo o problema referido no início desta opinião, em que uma superfície imaginária é atravessada, num intervalo de tempo de 4,0 s, por uma carga ΔQ_+ de 6,0 C num sentido e uma carga ΔQ_- em sentido inverso, só pode ter a seguinte solução:

$$I_m = \Delta Q_+ / \Delta t = |\Delta Q_-| / \Delta t = 6,0 \text{ C} / 4,0 \text{ s} = 1,5 \text{ A}$$

Em conclusão, sendo consensual o facto de que a intensidade de corrente deve ser expressa pelo mesmo valor em qualquer porção do circuito, a única solução compatível com o raciocínio que desenvolvemos é a de que, no interior do condutor electrolítico, a intensidade média de corrente deve ser dada indiferentemente por:

$$I_m = \Delta Q_+ / \Delta t \text{ ou } I_m = |\Delta Q_-| / \Delta t$$

Trata-se, afinal, tão só, de respeitar a definição de intensidade de corrente num condutor: "Se for ΔQ a carga que atravessa, em determinado sentido, uma secção recta do circuito, durante um intervalo de tempo Δt , define-se intensidade média da corrente, I_m , pela relação $I_m = \Delta Q / \Delta t$ " [4].

* Escola Secundária Pedro Nunes, Av. Álvares Cabral, 1250 Lisboa

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. A. Aído, M. A. P. Ponte, M. A. Martins, M. G. A. Bastos, M. J. Pereira, M. M. Leitão, R. Carvalho, *Física - para o 2º Ano do Curso Complementar do Ensino Secundário*, Livraria Sá da Costa Editora, Lisboa, 1977, p. 134, ou edição de 1984, p. 76. Na formulação do problema foram alterados os valores da carga, obtendo-se como solução a resposta dada no manual.
2. Não se tomou em consideração a libertação simultânea de oxigénio devido à reacção de oxidação no ânodo: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
3. J. Teixeira, *Curso de Física - 3º ciclo Liceal - 7º ano*, Coimbra Editora, Coimbra, 1966, p. 230.
4. Livro citado em [1], p. 133, ou na edição de 1984, p. 75.

Cromatógrafo Gasoso Modelo 4890A da Nossa Representada "Hewlett-Packard"

Novo Cromatógrafo Gasoso desenvolvido especialmente para análises de rotina e para o ensino.

Equipamento de alta qualidade, para utilização "single channel" (uma coluna e um detector) que oferece uma excelente "performance" química a um preço muito atractivo. Para mais informações, consulte a nossa Direcção Comercial.




SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34

O Ensino das Soluções Aquosas de Electrólitos a Nível Secundário

Parte I – Análise dos Manuais para o Ensino Secundário

VICTOR M.M. LOBO E ALCINDA L. RIBEIRO*

Na parte I faz-se uma análise aos manuais para o ensino secundário no que concerne ao estudo das soluções de electrólitos. Na parte II propõe-se um texto para o ensino dessa matéria para aquele nível escolar.

1. INTRODUÇÃO

A condução eléctrica em soluções aquosas é um assunto que faz parte dos novos programas curriculares da disciplina de Físico-Química, que entraram em vigor no ano lectivo 1994/95, sendo abordado pela primeira vez no 8º ano do Ensino Básico e, posteriormente, no 10º ano do Ensino Secundário.

No programa do 8º ano da componente química desta disciplina encontram-se citados os seguintes objetivos:

“- Concluir através de experiências de condutibilidade eléctrica que há substâncias constituídas por átomos ou grupos de átomos portadores de carga eléctrica: os iões.

- Verificar através de experiências de migração de iões que num composto iónico há iões de carga positiva e de carga negativa.”

No programa da componente de física da disciplina Físico-Química do 8º ano de escolaridade este assunto é também abordado, como se constata pelos objetivos estabelecidos no respectivo programa:

“- Verificar experimentalmente a ocorrência de efeitos químicos, térmicos e magnéticos da passagem da corrente eléctrica e a sua relação com a variação da intensidade da corrente no circuito.

- Distinguir materiais que conduzem melhor a corrente do que outros (sólidos ou soluções).”

Uma das unidades temáticas do programa da componente de química da disciplina denominada “Ciências Físico-Químicas”, do 10º ano de escolaridade, intitula-se: “Um caso

particular de equilíbrio: reacções de ácido-base”. Neste capítulo são desenvolvidos quantitativamente os conceitos de força de um ácido e de uma base, extensão da ionização de ácidos e bases em solução aquosa. Nas orientações metodológicas do respectivo programa oficial é sugerido que estes conceitos sejam ensinados através da realização de experiências que envolvam o fenómeno da condução eléctrica em soluções aquosas de ácidos e de bases.

Pretendemos analisar a forma como manuais escolares de Química estão adaptados ao novo programa da disciplina “Físico-Química” do 10º ano do Ensino Secundário, como abordam o fenómeno da condução eléctrica em soluções de electrólitos e como os conceitos são desenvolvidos. Apresentamos depois o texto que elaborámos para o tema da condutibilidade eléctrica em soluções aquosas.

O fenómeno da condução eléctrica em soluções de electrólitos aparece no programa de Química do 10º ano de escolaridade não como um assunto novo, mas servindo de base ao desenvolvimento de novos conceitos, tais como: electrólito forte/fraco; grau de ionização de um electrólito; ácidos e base forte/fraco.

A análise feita aos manuais centrou-se principalmente sobre a forma como aqueles conceitos são desenvolvidos, alguns aspectos da linguagem utilizada e o tipo de actividades experimentais propostas. Para cada manual seguiu-se uma grelha de análise com os seguintes itens:

A - Desenvolvimento dos Conceitos

B - Actividades Experimentais Propostas

- 1 - Finalidade das Experiências e Dispositivos Experimentais
- 2 - Procedimentos Experimentais

C - Comentário à Linguagem e Simbologia Química Usadas

Para cada um dos itens da grelha analisados procedemos, sempre

que considerámos indispensável, à transcrição de excertos dos vários manuais analisados.

2. ANÁLISE A MANUAIS ESCOLARES

MANUAL I

A - Desenvolvimento dos Conceitos

i) *Electrólito*

“As substâncias que, ao dissolverem-se, são capazes de produzir iões, originando soluções condutoras, dizem-se electrólitos.”

Neste manual é afirmado também que um electrólito pode ser um composto iónico, ou um composto molecular que apresente ligações covalentes polares. É feita a distinção entre o processo de ionização, no caso de um composto molecular, e o processo de dissociação, no caso dos compostos iónicos, sendo salientado o papel das interacções soluto-solvente em ambos os processos.

ii) *Electrólitos fortes e fracos*

Este manual começa por afirmar que quando substâncias, tais como o ácido azótico ou o sulfato de zinco, são dissolvidas em água, se verifica que a maioria das suas moléculas se dissociam em iões, sendo designadas por electrólitos fortes. Outras substâncias, como o ácido acético, encontram-se em solução pouco ionizadas, sendo designadas por electrólitos fracos.

São feitas distinções entre os electrólitos fortes e fracos, como se pode constatar pelos excertos abaixo transcritos, sendo referido: ⁽¹⁾ o papel das interacções iónicas na extensão da ionização dos electrólitos fortes em soluções aquosas muito diluídas e concentradas; ⁽²⁾ o equilíbrio existente nas soluções aquosas de electrólitos fracos entre as moléculas de soluto não ionizadas e os respectivos iões.

“Uma substância que, ao dissolver-se, se ioniza em grande extensão, quase totalmente, diz-se um electrólito forte. Os electrólitos fortes, em soluções extremamente diluídas,

idas, encontram-se mesmo completamente ionizados. À medida que a concentração aumenta, os iões interactuam entre si e a ionização, embora extensa, deixa de ser completa.”

“Existem também electrólitos (...) que, em solução, se encontram muito pouco ionizados. A ionização está limitada pelo processo inverso: do choque entre os iões resultam moléculas do soluto, as quais passam a existir em solução.”

iii) Grau de ionização

Neste manual é referido que uma forma de determinar experimentalmente o grau de ionização de um electrólito, numa dada solução, é através da medição da condutibilidade eléctrica da respectiva solução.

É, também, mencionado que a condutibilidade eléctrica de uma solução aumenta com o grau de ionização do electrólito, visto que “os iões se tornam mais numerosos”. É ainda referido que o grau de ionização varia com a natureza do electrólito e, para um dado electrólito, varia com a concentração e a temperatura.

B - Actividades Experimentais

1 - Finalidade das Experiências e Dispositivos Experimentais

É sugerida a realização de uma experiência com o objectivo de comparar a força de três ácidos: clorídrico, sulfúrico e fosfórico. O esquema de montagem consta de uma tina com dois eléctrodos, onde se lançam as soluções a estudar, uma lâmpada, um reóstato, e um elemento gerador de corrente.

2 - Procedimentos Experimentais

Para a realização da referida experiência são dadas instruções para o uso de soluções aquosas de três ácidos em estudo, com igual concentração, e para o registo do número de gotas de cada solução que terão de ser adicionadas a um igual volume de água, para que a lâmpada incor-

porada no circuito eléctrico acenda.

A experiência em questão estabelece a comparação entre a força de dois electrólitos fortes, sendo um monoprótico e o outro diprótico, e de um electrólito fraco, triprótico. Quando ionizados, estes electrólitos originam, nas respectivas soluções aquosas, espécies iónicas com cargas eléctricas diferentes, sendo o electrólito mais fraco o que produz iões com cargas eléctricas mais elevadas. Por conseguinte, nesta experiência, estão em jogo dois factores (o número de iões e a quantidade de carga eléctrica) que influenciam a condutibilidade eléctrica de uma solução, mas que actuam em sentidos opostos em cada uma das três soluções consideradas. Assim, o electrólito que possui a ionização menos extensa (ácido fosfórico) é o que origina iões com maior carga eléctrica. Consideramos, pois, que a não ser que o professor na sala de aula proceda a uma discriminação das variáveis que influenciam a condutibilidade eléctrica de soluções, assim como a explicação da finalidade do reóstato inserido no circuito eléctrico, a interpretação dos resultados de experiências semelhantes a esta poderá tornar-se difícil para o aluno.

O uso de uma lâmpada como indicador da maior ou menor condutibilidade eléctrica de uma solução parece-nos pouco adequado, embora reconhecamos que seja bastante elucidativo e acarrete baixos custos.

C - Comentário à Linguagem e Simbologia Química Usadas

Não gostamos do conceito de electrólito apresentado e propomos o seguinte:

“Electrólitos são substâncias que, ao dissolverem-se num dado solvente, produzem uma solução com maior condutibilidade eléctrica que o solvente puro. São exemplos o cloreto de sódio, NaCl (um sólido a temperatura ambiente), o ácido acético puro, CH₃COOH (um líquido), ou o ácido clorídrico puro, HCl (um gás).

Não confundir electrólito (o composto químico puro) com solu-

ção electrolítica (o resultado da adição do composto ao solvente).”

Alternativamente, poder-se-ia dizer, de forma mais abreviada,

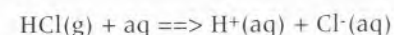
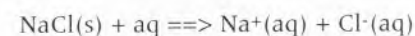
“Electrólitos são substâncias que aumentam a condutibilidade eléctrica do solvente.”

É óbvio que o texto teria de garantir que com esta forma abreviada o aluno entendesse bem o equivalente à primeira forma citada.

Dar este conceito de electrólito tem, sobre o que o manual 1 apresenta, a vantagem de ser fenomenológico (e algo que o aluno pode observar facilmente). O manual 1, ao dizer “...produzir iões ...” faz recurso a algo que é já uma interpretação humana dos fenómenos observados, com todos os inconvenientes que tal apresenta. Esta observação aplica-se a vários outros aspectos da linguagem usada: há um excessivo uso de conceitos que são uma interpretação humana, quando se poderia e deveria usar vocábulos que se prendem com os fenómenos observados. Depois, e tornando bem claro tratar-se de interpretação dos fenómenos (de teorias, como alguns dizem), apresentar-se-iam os vocábulos resultantes dessa interpretação.

Não nos parece necessário ter a preocupação, para alunos do secundário, de estender estes conceitos aos chamados “electrólitos sólidos”, a sais fundidos, etc. Se eles entenderem bem os conceitos que se prendem com as soluções aquosas de electrólitos, facilmente, um dia, os poderão generalizar para outras áreas. Acreditamos que mais vale ensinar pouco, mas de maneira a criar conceitos claros e úteis na mente do aluno.

Aquando da introdução do conceito de electrólito, e ao introduzir os processos de ionização e de dissociação de alguns compostos iónicos e moleculares, respectivamente, são apresentadas para dois electrólitos as respectivas equações químicas que traduzem estes dois processos da seguinte forma:



Consideramos incorrecta a escrita de “aq”, tal como aparece no lado correspondente às substâncias reagentes, uma vez que esta simbologia é usada para indicar o estado físico de uma substância, reagente ou produto de uma reacção química, e nunca isoladamente como aparece neste caso. Esta forma de escrita gera confusões para o aluno, já que poderá pensar que estes símbolos são usados para representar a água.

Neste manual aparece uma incorrecta designação que é designar o ácido clorídrico por ácido clórico.

MANUAL 2

A - Desenvolvimento dos Conceitos

i) *Electrólito*

“Uma substância que, fundida ou dissolvida, conduz a corrente eléctrica devido ao fluxo dos seus iões é um condutor iónico, designando-se também por electrólito, e as suas soluções são soluções electrolíticas.”

ii) *Processo da Condução Eléctrica em Soluções*

Neste manual aparece a seguinte explicação para o fenómeno da condução eléctrica em soluções iónicas: “Submetidos a um campo eléctrico, os iões movem-se de uma forma orientada — os catiões para o polo negativo, os aniões para o polo positivo — conduzindo a corrente eléctrica.”

B - Actividades Experimentais

1 - *Finalidade das Experiências e Dispositivos Experimentais*

Neste manual é apresentada uma experiência cuja finalidade é testar o carácter electrolítico de duas soluções de cloreto de hidrogénio em dois solventes diferentes, e daí concluir sobre a ocorrência da ionização do HCl em cada um dos casos. O teste da condutibilidade eléctrica das duas soluções é feito usando o dispositivo experimental similar ao do manual 1.

C - Comentário à Linguagem e Simbologia Química Usadas

Os comentários anteriormente feitos aplicam-se, em parte, a este manual. Não achamos apropriado dizer que o “electrólito ... conduz a corrente eléctrica ...” e dizer-se que “...é devido ao fluxo ...”. Achamos melhor a definição fenomenológica atrás citada (só depende de factos observados, não de teorias) eventualmente complementada com uma dada interpretação, e agora sim, recorrendo a modelos sobre a constituição da matéria.

Quanto ao modelo apresentado para explicar a propagação de um campo electromagnético num condutor metálico ou electrolítico, haveria que procurar uma certa coordenação com os manuais da disciplina de “Física”. É que o modelo do “fluxo” de cargas pode deixar os alunos muito confusos ao pensarem na propagação do campo no caso da corrente alternada, efectivamente o que mais nos interessa nos estudos de condutibilidade. Supomos que não seria difícil dar aos alunos a ideia de propagação de um campo sem necessidade de fluxo de matéria, talvez recorrendo à experiência das “bolas de Newton”, onde a esfera de aço terminal salta por impacto na inicial, sem movimentação das intermediárias.

MANUAL 3

A - Desenvolvimento dos Conceitos

i) *Electrólito*

“Chama-se electrólito a uma substância que, no estado líquido ou em solução, conduz a corrente eléctrica (movimento de iões).”

B - Actividades Experimentais

1 - *Finalidade das Experiências e Dispositivos Experimentais*

Neste manual é sugerida uma experiência com o objectivo de demonstrar que o processo da condução eléctrica em soluções iónicas en-

volve o movimento, em sentidos opostos, dos iões positivos e negativos.

É sugerida neste manual a realização de experiências, usando o dispositivo similar ao do manual 1, com o objectivo de classificar algumas substâncias em electrólitos ou não electrólitos, e classificar os electrólitos em fortes e fracos.

A intensidade do brilho da lâmpada, inserida nos circuitos eléctricos, é usada como critério para comparar a força dos electrólitos.

C - Comentário à Linguagem e Simbologia Química Usadas

Alguns comentários anteriores são aplicáveis.

No seguimento das experiências propostas são estabelecidas neste manual conclusões como as que a seguir se transcrevem:

“As soluções do ácido clorídrico e do cloreto de sódio conduzem a corrente eléctrica muito melhor do que o ácido acético diluído (a lâmpada brilha intensamente) — são electrólitos fortes.”

“O ácido acético diluído é um electrólito fraco.”

Consideramos que, e uma vez que anteriormente neste manual se pôs em evidência a existência de iões num meio condutor, poderia ser estabelecida uma relação entre a intensidade do brilho da lâmpada e o número de iões presentes na solução. Assim, os resultados das experiências realizadas poderiam ser explicados em termos do maior ou menor número de iões presentes e daí ser concluído que medidas de condutibilidade eléctrica de uma solução aquosa de um electrólito podem ser usadas para quantificar a extensão de ionização desse electrólito em água.

Relativamente à segunda afirmação, consideramos incorrecto afirmar que o ácido acético diluído é um electrólito fraco. O ácido acético é que é um electrólito fraco e não a respectiva solução aquosa. Além disso, e com rigor, não existe ácido acético diluído, tal como também é

referido neste manual; o que existem são soluções diluídas de um electrólito.

Apesar de serem usadas na linguagem corrente estas designações, consideramos que num manual escolar elas devem ser evitadas.

A directiva da IUPAC de se substituir a tradicional designação de “número de moles” por “quantidade de matéria (ou substância)” talvez devesse ser extensiva ao “número de iões”. Contudo, não entraríamos aqui com essas considerações.

MANUAL 4

A - Desenvolvimento dos Conceitos

i) Electrólito

“Compostos (...) que em solução aquosa, ou fundidos, conduzem bem a corrente eléctrica, dizem-se electrólitos.”

“Os compostos que originam iões livres, e que tornam as soluções boas condutoras, dizem-se electrólitos.”

Os comentários que fizemos ao manual 1 aplicam-se também neste caso.

Consideramos também que não é feliz a designação “iões livres”, uma vez que os iões em qualquer solução estão sempre rodeados por moléculas de solvente, as quais influenciam os seus movimentos através da solução, quando sujeitos a um campo eléctrico.

ii) *É fornecida uma explicação para o fenómeno da condução eléctrica em meios iónicos nos seguintes termos:*

“A corrente eléctrica é um movimento orientado de cargas eléctricas; no caso das soluções, o movimento ordenado dos iões é o responsável pela corrente.”

Conforme já anteriormente citámos, entendemos ser melhor dizer algo como “... corrente eléctrica pode ser explicada como sendo um movimento ...”.

O aluno deve entender bem a distinção entre fenómenos realmente observados e as explicações (as “teo-

rias”) dadas para interpretar esses fenómenos.

B - Actividades Experimentais

1 - Finalidade das Experiências e Dispositivos Experimentais

É apresentada uma sugestão para a realização de uma experiência cujos objectivos são a “apreciação da condutibilidade eléctrica de soluções de HCl em água e em tricloroetano” e a “observação da boa ou má condutibilidade eléctrica de uma solução de ácido acético”.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este é o único manual em que no esquema da montagem do circuito eléctrico proposto para testar a condutibilidade eléctrica de soluções, aparece juntamente com uma lâmpada um miliamperímetro, com a especificação da amplitude da sua escala. Deste modo, mesmo que a intensidade da corrente eléctrica que percorre o circuito não seja suficientemente elevada para acender a lâmpada, o miliamperímetro detectará a sua passagem.

É também salientado neste manual (em nota de rodapé) que a distância entre os eléctrodos e a porção destes mergulhada na solução devem ser mantidas constantes para todas as experiências. É o único manual em que são indicadas estas precauções.

C - Comentário à Linguagem e Simbologia Química Usadas

Imediatamente a seguir à definição de electrólito (segunda afirmação acima descrita) é feita a seguinte afirmação:

“A carga negativa de uns iões (aniões) é igual, em módulo, à carga positiva dos outros iões (catiões).”

Por um lado, consideramos inoportuna a introdução desta afirmação no seguimento da noção de electrólito e, por outro lado, isto só é

verdadeiro para um certo tipo de electrólitos: os electrólitos do tipo simétrico. Os autores talvez pretendessem afirmar que numa solução de electrólito é verificada a condição da electroneutralidade. Se a afirmação fosse aplicada neste sentido, então deveria ser substituída por: “Numa solução de electrólito, a carga eléctrica positiva total, devido aos catiões, é igual em módulo à carga eléctrica negativa total, devida aos aniões, sendo a solução electricamente neutra.”

Alguns comentários feitos à linguagem dos anteriores manuais também aqui têm oportunidade, bem como nos manuais seguidamente referidos, sendo contudo desnecessário voltar a referir o assunto.

MANUAL 5

A - Desenvolvimento dos Conceitos

Neste manual não é dada a noção de electrólito nem são feitas considerações acerca do fenómeno da condução eléctrica em soluções de electrólitos. Contudo, a classificação de ácidos e de bases em fortes ou fracos é estabelecida com base em considerações acerca da condutibilidade eléctrica das respectivas soluções aquosas.

B - Actividades Experimentais

1 - Finalidade das Experiências e Dispositivos Experimentais

Num subcapítulo deste manual, intitulado “Força de ácidos e bases”, é apresentado um esquema de uma montagem similar aos anteriormente citados. A finalidade da experiência é verificar que uma solução aquosa de cloreto de hidrogénio é “muito melhor condutora da corrente eléctrica” do que soluções aquosas de ácido acético e de amoníaco, de iguais concentrações. Deste modo, e concluído que o HCl é um ácido forte, o CH_3COOH é um ácido fraco, e o NH_3 é uma base fraca.

2 - Procedimentos Experimentais

Neste manual é referido que os volumes de ácido clorídrico, de ácido acético e da solução aquosa de amoníaco, a usar nas experiências acima mencionadas, devem ser iguais e as soluções devem ter igual concentração.

Analisando este procedimento experimental constata-se que é tido em atenção o facto de que o estabelecimento das forças relativas dos três electrólitos, com base na comparação dos valores registados da intensidade da corrente em cada um dos casos, só é possível se for estabelecido um padrão comum. Assim, são usados volumes iguais de soluções aquosas de electrólito com igual concentração.

Uma vez que quando uma molécula de qualquer um dos três electrólitos considerados, ao ser ionizada, produz o mesmo número de iões com cargas eléctricas iguais, então os valores da intensidade da corrente registada em cada um dos casos serão, de facto, proporcionais ao número de iões presentes em cada uma das soluções. Assim, a comparação desses valores poderá ser usada para estabelecer a extensão relativa da ionização dos três electrólitos e, por conseguinte, as suas forças relativas.

MANUAL 6

A - Desenvolvimento dos Conceitos

Neste manual não é feita qualquer referência ao fenómeno da condução eléctrica em soluções, nem é apresentada qualquer experiência que faça uso deste fenómeno. É feita unicamente uma referência a esta propriedade das soluções quando é dada a noção de electrólito, como se pode constatar pela afirmação que se segue:

“Chamam-se electrólitos às substâncias que se ionizam em solução aquosa. A condutibilidade eléctrica de uma solução de electrólito é tanto maior quanto mais forte for o electrólito.”

MANUAL 7

A - Desenvolvimento dos Conceitos

Tal como no manual 6, também neste não é feita qualquer referência ao fenómeno da condução eléctrica em soluções iónicas. Contudo, com o objectivo de introduzir a noção de uma substância que funciona como um ácido em presença da água, é mostrado um circuito eléctrico no qual uma lâmpada está acesa. Pressupõe-se, pois, que o aluno interprete tal facto pela formação de iões quando tal substância é adicionada à água.

B - Actividades Experimentais

A experiência proposta permite demonstrar ao aluno, após este ter adquirido conhecimentos sobre reacções de ácido-base e de titulações, e tendo conhecimento de que a condutibilidade de uma solução depende da quantidade de iões presentes, que antes de ser atingido o ponto de equivalência há uma diminuição do número de iões na mistura e, após o ponto de equivalência, há um aumento do número de iões presentes. Este manual é o único que utiliza a condutibilidade eléctrica de soluções com esta finalidade.

MANUAL 8

A - Desenvolvimento dos Conceitos*i) Força de ácidos*

É referido que os ácidos são electrólitos e, conseqüentemente, conduzem a corrente eléctrica quando em solução aquosa.

ii) Condutibilidade Eléctrica e Grau de Ionização

É mencionado que a condutibilidade eléctrica de uma solução depende do número de iões nela presentes e, por conseguinte, pode ser usada para estabelecer se um electrólito em água está ionizado em grande ou pequena extensão.

Já anteriormente comentámos este tipo de abordagem.

B - Actividades Experimentais*1 - Finalidade das Experiências e Dispositivos Experimentais*

Nas experiências propostas são usadas soluções aquosas dos dois ácidos com igual concentração. Neste manual é chamada a atenção para o facto de soluções de electrólitos diferentes, contendo quantidades equimolares de ácido, apresentarem condutibilidades eléctricas diferentes.

Nesta experiência o brilho da lâmpada inserida no circuito é também usado para comparar as condutibilidades das duas soluções.

CONCLUSÃO

Da análise feita a estes oito manuais escolares constata-se que a linguagem utilizada nem sempre é a mais adequada; na parte II são apresentadas as linhas gerais da nossa proposta de um texto para o ensino desta matéria.

*º Departamento de Química,
Universidade de Coimbra
3000 Coimbra, Portugal*

REFERÊNCIAS

MANUAL 1 - Concio, M.H., “Química 10º Ano”, Edições Asa.

MANUAL 2 - Ferreira, A. e Camões, F., “Química 10º Ano”, Texto Editora.

MANUAL 3 - Faria, A.M.M., Mota, I., Domingues, L., Ribeiro, L. e Ribeiro, M.L., “Química 10º Ano”, Raiz Editora.

MANUAL 4 - Correa, C., Nunes, A. e Almeida, N., “Química 10º Ano”, Porto Editora.

MANUAL 5 - Fernandes, M.B. e Graca, O.C., “Química 10º Ano”, Lisboa Editora.

MANUAL 6 - Santos, A.M. e Teodoro, V.D., “Química 10º Ano”, Didáctica Editora.

MANUAL 7 - Gil, V.M.S., “Química 10º Ano”, Plátano Editora.

MANUAL 8 - Lourenço, M.G. e Tadeu, V., “Química 10º Ano”, Porto Editora.

O Ensino das Soluções Aquosas de Electrólitos a Nível Secundário

Parte II – Uma Proposta para o Ensino do Fenómeno da Condução Eléctrica em Soluções Aquosas

ALCINDA L. RIBEIRO*

Na parte I fez-se uma análise aos manuais para o ensino secundário no que concerne ao estudo das soluções de electrólitos. Na parte II propõe-se um texto para o ensino dessa matéria para aquele nível escolar.

1. INTRODUÇÃO

Uma vez que o tema da condução eléctrica em soluções de electrólitos é tratado em termos qualitativos, tanto no 8º ano de escolaridade como na componente física da disciplina de Físico-Química do 10º ano, consideramos que será vantajoso nos anos terminais do ensino secundário, antes do estudo das reacções ácido-base, desenvolver com maior aprofundamento científico o fenómeno da condução eléctrica em soluções aquosas, fornecendo-lhe a descrição quantitativa, aspecto que está ausente no actual programa. Este estudo quantitativo requererá o recurso a actividades experimentais, tendo o aluno a oportunidade de proceder à montagem de dispositivos experimentais e à utilização de instrumentos de medida bem como ao cálculo matemático, aspectos essenciais a uma disciplina como a química.

Seleccionámos um conjunto de conceitos que consideramos essenciais no estudo do fenómeno da condução eléctrica em soluções. Dado o elenco de conceitos e factos que o aluno terá de ter já adquirido, assim como o nível de capacidade de abstracção exigido, o texto apresentado dirige-se a alunos dos anos terminais do ensino secundário.

Apesar do maior aprofundamento com que o tema é abordado nesta proposta relativamente ao que está estabelecido actualmente no programa do ensino secundário, pensamos que da forma como os conceitos estão sequenciados, eles se articulam perfeitamente com o conhecimento que o aluno já possui nesta fase de instrução, havendo uma continuidade com outros as-

suntos já estudados pelo aluno. Consideramos que os conceitos escolhidos fornecem a base necessária para uma posterior e mais aprofundada abordagem a esta matéria ao nível do ensino superior.

Tentamos, sempre que possível, partir da observação de factos experimentais para introduzir as noções e fornecer as explicações de acordo com o actual conhecimento.

Convém salientar que não foi nosso objectivo escrever um texto que se inserisse num manual escolar tal como aqui apresentado, mas somente indicar a forma que consideramos correcta para ensinar este assunto. O estilo de escrita final teria de ser coerente com o resto do manual. Também o texto seria ilustrado com figuras que aqui não indicamos por economia de espaço. Conforme dissémos na parte I, textos para alunos devem mostrar bem a distinção entre fenómenos observados e as explicações (teorias) propostas para a sua interpretação. Também por economia de espaço, não temos aqui essa preocupação, pois obviamente o leitor do presente artigo conhece bem essa distinção.

Dado o papel primordial da água como solvente das substâncias mais comuns da vida quotidiana e dado o carácter elementar do texto elaborado, os exemplos apresentados focam sempre as soluções aquosas. cremos que se o aluno tiver necessidade de estender estes conhecimentos a soluções de outros solventes, fa-lo-á com facilidade desde que estes conhecimentos básicos tenham ficado bem compreendidos.

Indicamos abaixo os pré-requisitos, ou seja, aqueles conceitos, factos e leis que o aluno terá de já possuir nesta fase, a fim de integrar facilmente os novos conceitos no seu esquema conceptual. São indicados, também, os objectivos que se pretendem que o aluno atinja.

Pré-requisitos

Ião; composto iónico; dissolu-

ção; dissociação; ionização; extensão de uma reacção; grau de ionização; ácido e base; eléctrodos; condução eléctrica nos metais; resistência eléctrica; Lei de Ohm; circuito eléctrico; amperímetro; fonte de corrente.

Objectivos

O aluno deve ser capaz de:

1. explicar o fenómeno da condução eléctrica em meios iónicos em termos do movimento, em sentidos opostos, dos cations e aniões;
2. realizar experiências que permitam identificar uma substância, por ele desconhecida, como electrólito;
3. inferir que a maior ou menor condutibilidade eléctrica de uma solução aquosa depende da quantidade de iões presentes na solução;
4. aplicar correctamente os termos condutância eléctrica e condutibilidade específica;
5. reconhecer a necessidade da definição da grandeza condutibilidade molar;
6. concluir que medidas da condutibilidade eléctrica poderão ser usadas para quantificar o grau de ionização de um dado electrólito em água;
7. deduzir as unidades SI para as grandezas estudadas;
8. reconhecer que a condutibilidade eléctrica de uma solução iónica depende, para além do número de iões presentes, das cargas eléctricas dos iões.

2. LINHAS GERAIS DO TEXTO DE ENSINO

A Condutibilidade Eléctrica de Soluções Aquosas

Num circuito eléctrico como o representado na Fig. 1, a condução da corrente eléctrica faz-se através de condutores metálicos (os fios de ligação), podendo ser a corrente de

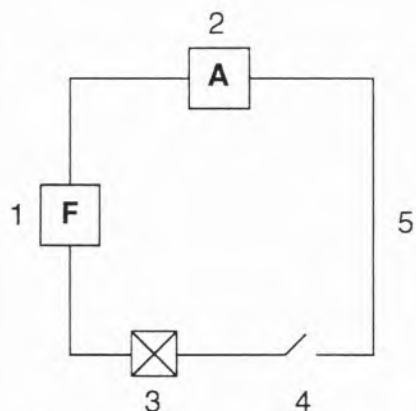


Fig. 1 - Esquema de um circuito eléctrico: 1 - fonte de corrente; 2 - miliamperímetro; 3 - lâmpada; 4 - interruptor; 5 - fios de ligação.

condução interpretada como um movimento ordenado dos portadores de carga — os electrões.

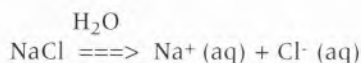
Suponhamos, agora, que a lâmpada existente no circuito anterior é substituída por uma solução aquosa de cloreto de sódio. O contacto eléctrico da solução com os condutores metálicos é estabelecido através dos eléctrodos, os quais são também condutores metálicos. Os eléctrodos têm, neste caso, a forma de placas, podendo ser feitos de um material como a grafite, ou a platina. (Apresentar-se-iam figuras elucidativas).

Verificar-se-á que, também nestas condições, o miliamperímetro inserido no circuito, regista a passagem de corrente eléctrica com uma dada intensidade. Pode concluir-se que a existência da solução aquosa de cloreto de sódio não impediu a condução da corrente eléctrica pelo circuito e, além disso, que a solução aquosa de cloreto de sódio apresenta uma resistência eléctrica, tal como o filamento de uma lâmpada existente no circuito.

A interpretação daqueles fenómenos pode ser feita pressupondo que o cloreto de sódio é um composto iónico, estando os cations sódio e os anions cloreto dispostos num determinado arranjo tridimensional (rede cristalina), que é mantido pelas forças de atracção entre os iões de carga de sinal oposto e pelas forças de repulsão entre

os iões com carga do mesmo sinal. Quando é adicionado cloreto de sódio à água, verifica-se que o composto iónico se desagrega, passando os iões para o seio da água e obtém-se o que se designa por uma solução aquosa de cloreto de sódio. No decorrer deste processo, designado por dissociação, as moléculas de água são atraídas pelos iões, rodeando-os, impedindo a regeneração do composto iónico. Diz-se que os iões sódio e cloreto na respectiva solução aquosa estão hidratados. (Seriam usadas figuras elucidativas e um estilo que deixasse claro a diferença entre factos observados e respectivas explicações).

A dissociação do cloreto de sódio pode ser apresentada pela equação química



Coloca-se, agora, uma questão: será que podemos admitir que os iões presentes na solução aquosa de cloreto de sódio participam na condução da corrente eléctrica?

Para responder a esta questão vamos-nos apoiar no facto de certos iões apresentarem cores distintas, o que permitirá seguir os seus deslocamentos através de uma solução, quando sujeitos à acção de um campo eléctrico. Assim, se estiverem presentes numa solução cations e anions que apresentem diferentes cores, e procedendo como indicado na Experiência 1, podemos seguir o sentido dos movimentos destes dois tipos de iões e, conseqüentemente, ficar a conhecer algumas características do processo da condução eléctrica numa solução iónica.

EXPERIÊNCIA 1

Título: A condução eléctrica em soluções aquosas. (Naturalmente, apresentar-se-iam figuras elucidativas, e adaptar-se-ia apropriadamente o estilo do texto na descrição e modos de observação destas expe-

riências).

Objectivo: Verificar o movimento dos iões positivos e negativos presentes numa solução aquosa, quando a esta é aplicada uma diferença de potencial.

Material: Fonte de corrente contínua; fios de ligação; crocodilos; vidro de relógio; algodão em rama; água.

Reagentes: Soluções aquosas de sulfato de cobre e de permanganato de potássio.

Procedimentos:

1 - Preparar soluções aquosas de sulfato de cobre (CuSO_4) e de permanganato de potássio (KMnO_4);

2 - Embeber uma porção de algodão em rama com água e colocá-la sobre o vidro de relógio;

3 - Fixar o algodão entre dois crocodilos e completar o circuito eléctrico;

4 - Colocar duas gotas de cada uma das soluções no ponto médio do algodão, de forma a não ficarem sobrepostas;

5 - Ligar a fonte e aumentar gradualmente a tensão, aguardando alguns minutos até ser observado o movimento de cada uma das manchas.

Observações: Observa-se que a mancha de cor violácea se deslocou em direcção ao pólo positivo, enquanto que a mancha azulada se deslocou em direcção ao polo negativo.

Interpretações: Na mistura líquida existem os cations cobre (Cu^{2+}) e potássio (K^+), e os anions sulfato (SO_4^{2-}) e permanganato (MnO_4^-). Quando é aplicada a diferença de potencial às extremidades do algodão, é exercida sobre os vários iões uma força eléctrica que os faz movimentar-se em direcção ao terminal da fonte de sinal contrário ao da sua carga eléctrica. Deste modo, o movimento dos cations será contrário ao dos anions. Daqui resulta que os iões Cu^{2+} (coloração azul) e K^+ (incolores) deslocar-se-ão em direcção ao pólo negativo, e os iões SO_4^{2-} (incolores) e MnO_4^- (coloração vio-

lâcea) deslocar-se-ão em direcção ao polo positivo.

A interpretação das observações efectuadas na Experiência 1 leva-nos a admitir que nas soluções aquosas de sais, como os acima mencionados, o processo da condução eléctrica envolve o movimento orientado dos iões positivos e negativos em sentidos opostos.

Ao longo de um circuito eléctrico, o processo de condução nos metais difere do processo de condução nas soluções iónicas. Assim, enquanto que nos condutores metálicos a condução eléctrica pode ser explicada pelo movimento dos electrões num dado sentido, num condutor iónico este processo envolve o movimento dos catiões e aniões, em sentidos opostos.

Pelas considerações feitas até agora, podemos prever que, por exemplo, o cloreto de sódio sólido não conduza a corrente eléctrica, uma vez que as intensas forças electrostáticas existentes entre os seus iões constituintes impedem o estabelecimento de um fluxo de iões, quando sujeitos a um campo eléctrico. Contudo, tal fluxo já será possível se o cloreto de sódio se encontrar no estado fundido ou em solução.

Será que a capacidade de uma substância para originar uma solução condutora da corrente eléctrica está restrita aos compostos iónicos? E será que essa capacidade depende do solvente?

Para responder a estas duas questões, realizemos a Experiência 2.

EXPERIÊNCIA 2

Parte I

Título: A condutibilidade eléctrica de algumas soluções aquosas.

Objectivo: Verificar que substâncias moleculares, como o ácido sulfúrico e o ácido acético, originam soluções aquosas condutoras da corrente eléctrica.

Material: Fonte de corrente; miliamperímetro; fios de ligação;

crocodilos; eléctrodos de grafite; provetas.

Reagentes: Ácido sulfúrico concentrado; ácido acético concentrado; água destilada.

Procedimentos:

1 - Montar o circuito eléctrico;

2 - Observar o comportamento do miliamperímetro quando um certo volume de água destilada é vertido no recipiente;

3 - Adicionar algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado à água destilada é vertido no recipiente;

4 - Observar o comportamento do miliamperímetro;

5 - Repetir a experiência com ácido acético concentrado.

Observações: Verifica-se que quando se adicionam os dois ácidos à água destilada o miliamperímetro detecta a passagem da corrente eléctrica.

Conclusões: Uma vez que tanto o ácido sulfúrico como o ácido acético produzem soluções aquosas condutoras da corrente, então estas duas substâncias moleculares adicionadas a água sofrem um processo de ionização.

PARTE II

Título: A condutibilidade eléctrica de soluções de cloreto de sódio em diferentes solventes.

Objectivo: Comparar a condutibilidade eléctrica de soluções de cloreto de sódio em vários solventes.

Material: Fonte de corrente; miliamperímetro; fios de ligação; crocodilos; eléctrodos de grafite; proveta; espátula.

Reagentes: Cloreto de sódio; água; álcool etílico; tricloroetano.

Procedimentos:

1 - Proceder à montagem do circuito eléctrico tal como na experiência acima;

2 - Verter um dado volume de

água destilada para o recipiente inserido no circuito eléctrico;

3 - Adicionar, com a espátula, uma certa porção de cloreto de sódio à água, e registar o valor da intensidade da corrente lido no miliamperímetro;

4 - Repetir as operações para os outros solventes.

Observações: No caso dos solventes água e álcool etílico verifica-se que a adição de cloreto de sódio produz um aumento da intensidade da corrente. Quando o solvente usado é o tricloroetano, a adição de cloreto de sódio não produz qualquer variação na intensidade da corrente.

Conclusão: Estas experiências revelam que a capacidade do cloreto de sódio para produzir soluções condutoras da corrente eléctrica depende da natureza do solvente. Assim, podemos admitir que o cloreto de sódio origina soluções condutoras da corrente eléctrica unicamente no caso em que as moléculas do solvente são polares, tal como a água e o álcool etílico. Isto significa que estes dois solventes favorecem a dissociação iónica do cloreto de sódio, ao contrário do tricloroetano.

Substâncias que quando adicionadas a um solvente originam uma solução com maior condutibilidade eléctrica que a do solvente, designam-se por **electrólitos**. São exemplos o cloreto de sódio, o ácido sulfúrico e o ácido acético; as respectivas soluções aquosas designam-se por **soluções electrolíticas**.

Agradecimento

A autora agradece ao Prof. Doutor Victor M.M. Lobo o apoio dado.

**Departamento de Química,
Universidade de Coimbra
3000 Coimbra, Portugal*

Lágrima de Preta

Encontrei uma preta
que estava a chorar,
pedi-lhe uma lágrima
para a analisar.

Recolhi a lágrima
com todo o cuidado
num tubo de ensaio
bem esterilizado.

Olhei-a de um lado,
do outro e de frente:
tinha um ar de gota
muito transparente.

Mandei vir os ácidos,
as bases e os sais,
as drogas usadas
em casos que tais.

Ensaiei a frio,
experimentei ao lume,
de todas as vezes
deu-me o que é costume:

nem sinais de negro,
nem vestígios de ódio.
Água (quase tudo)
e cloreto de sódio.

Pedra Filosofal

Eles não sabem que o sonho
é uma constante da vida
tão concreta e definida
como outra coisa qualquer,
como esta pedra cinzenta
em que me sento e descanso,
como este ribeiro manso
em serenos sobressaltos,
como estes pinheiros altos
que em verde e oiro se agitam,
como estas aves que gritam
em bebedeiras de azul.

Eles não sabem que o sonho
é vinho, é espuma, é fermento,
bichinho à lacre e sedento,
de focinho pontiagudo,
que fossa através de tudo
num perpétuo movimento.

Eles não sabem que o sonho
é tela, é cor, é pincel,
base, fuste, capitel,
arco em ogiva, vitral,
pináculo de catedral,
contraponto, sinfonia,
máscara grega, magia,
que é retorta de alquimista,
mapa do mundo distante,
rosa-dos-ventos, Infante,
caravela quinhentista,
que é cabo da Boa Esperança,
ouro, canela, marfim,
florete de espadachim,
bastidor, passo de dança,
Colombina e Arlequim,
passarola voadora,
pára-raios, locomotiva,
barco de proa festiva,
alto-forno, geradora,
cisão do átomo, radar,
ultra-som, televisão,
desembarque em foguetão
na superfície lunar.

Eles não sabem, nem sonham,
que o sonho comanda a vida.
Que sempre que um homem sonha
o mundo pula e avança
como bola colorida
entre as mãos de uma criança.

António Gedeão (Rómulo de Carvalho)
in Poesias Completas
(1956-1967)

Caracterização Estrutural de Polímeros e Associações Moleculares por Técnicas de Dispersão de Luz

NUNO C. SANTOS, MIGUEL A.R.B. CASTANHO*

INTRODUÇÃO

O trabalho efectuado em 1869, na Universidade de Cambridge, pelo meteorologista J. Tyndall, acerca da luz dispersa por aerossóis, pode ser considerado como a primeira tentativa científica para a explicação do clássico enigma "Porque é o céu azul?" [1,2]. Foi baseando-se na teoria electromagnética de J. C. Maxwell que, entre 1871 e 1918, J. W. Strutt (mais tarde Lord Rayleigh) desenvolveu um notável trabalho teórico, conseguindo explicar a dispersão de luz por pequenas partículas (tipicamente, inferiores a um vigésimo do comprimento de onda da luz), e consequentemente a cor azul do céu e o vermelho do pôr-do-sol [3-6] (acerca destes fenómenos naturais consultar e.g. [7]), desenvolvendo ainda uma fórmula para esferas de grandes dimensões. Esta teoria para esferas de dimensões arbitrárias, assim como partículas não esféricas, continuou a ser desenvolvida independentemente por Debye e Gans, nas décadas de 10 e 20, chegando-se assim à base teórica da *Dispersão de Rayleigh* (também por vezes designada por *Rayleigh-Debye* ou *Rayleigh-Debye-Gans*). Independentemente dos trabalhos de Debye, em 1909 Mie desenvolveu um outro formalismo para o estudo de partículas de grandes dimensões (*Dispersão de Mie*). Nos anos 40, Debye, Zimm e colaboradores desenvolveram a dispersão de luz como um método para a determinação de massas moleculares, dimensões, formas e interacções entre macromoléculas ou agregados supramoleculares em solução. Estes estudos, lidando apenas com a intensidade da luz dispersa, deram origem aos formalismos e técnica denominada *Dispersão estática de luz*, *SLS* (*static light scattering*), *ILS* (*intensity light scattering*) ou *Dispersão de luz clássica*. Para revisão ver e.g. [8,9].

Um desenvolvimento paralelo para as técnicas de dispersão de luz nasceu em 1914 com o trabalho de L. Brillouin, ao prever teoricamente o aparecimento de um duplete de picos no espectro de dispersão, moti-

vado por ondas sonoras. Experiências realizadas por Gross, nos anos 30, comprovaram experimentalmente a existência destes dois picos (*duplete de Brillouin*) com desvio idêntico a um pico central de luz dispersa com frequência média igual à da radiação incidente, denominado *pico de Rayleigh*. Uma terceira classe de radiação dispersa foi verificada pela primeira vez em 1927 por Raman. Todos estes estudos de radiação dispersa a frequências diferentes da radiação incidente levaram, mais tarde, ao aparecimento da *Dispersão dinâmica de luz*, *DLS* (*dynamic light scattering*), (ou *Dispersão quase elástica de luz*, *QELS* - *quasi-elastic light scattering*, ou *Espectroscopia de correlação fotónica*, *PCS* - *Photon correlation spectroscopy*), bem como da *Dispersão de Brillouin* e *Dispersão de Raman*.

Em 1934, Landau e Placzek, conseguiram explicar teoricamente, com base na termodinâmica, o pico de Rayleigh. Contudo, o desenvolvimento da Dispersão dinâmica de luz foi impedido pela impossibilidade da obtenção de uma radiação incidente suficientemente monocromática, limitando-se a sua utilização a um número bastante reduzido de investigadores, especialmente na então União Soviética e na Índia. Esta situação só foi alterada no início da década de 60 com o desenvolvimento das fontes laser, as quais vieram derrubar esta limitação experimental. R. Pecora, na sua tese de doutoramento, em 1962, assim como em trabalhos posteriores, desenvolveu os fundamentos teóricos para a evolução da técnica, sendo Cummins, Knable e Yeh, em 1964, os pioneiros da sua aplicação experimental [10], abrindo um vasto leque de possíveis utilizações [9,11]. Além de quase monocromática a luz laser é produzida com grande intensidade, o que é bastante importante atendendo ao facto de apenas uma ínfima fracção do total da luz incidente sofrer dispersão.

Em grande parte devido às suas possibilidades na determinação de dimensões (DLS e SLS), formas (conjugação de ambas as técnicas), coeficientes de difusão (DLS) e massas mo-

leculares (SLS), não causando a destruição ou alteração da amostra, as técnicas espectroscópicas de dispersão de luz foram implantadas na comunidade científica no decorrer da década de 70. A sua aplicação a novos problemas (e.g., conformação de polímeros e agregação de surfactantes), aliada a desenvolvimentos tecnológicos, levaram à sua optimização, assim como ao nascer de inúmeras variantes, incluindo o acoplamento a diferentes técnicas (e.g. [12-18]). Assim, a investigação através de técnicas de Dispersão de Luz é, actualmente, um campo de investigação de grande importância na Química, Física, Bioquímica e Biologia (para revisão mais aprofundada consultar e.g. [19-22]).

ASPECTOS GERAIS

A radiação electromagnética, ao incidir na matéria, pode não interagir com esta, sendo transmitida; pode igualmente ser absorvida, provocando uma reacção química, aquecimento, ou a sua emissão por fluorescência ou fosforescência. Para além destas possibilidades, a radiação pode igualmente ser dispersa.

O fenómeno da dispersão de luz ocorre quando o campo eléctrico da radiação incidente num átomo induz oscilações periódicas na sua nuvem electrónica, passando deste modo a funcionar como fonte secundária de radiação. Na dispersão de Rayleigh, a componente eléctrica do campo electromagnético da radiação incidente

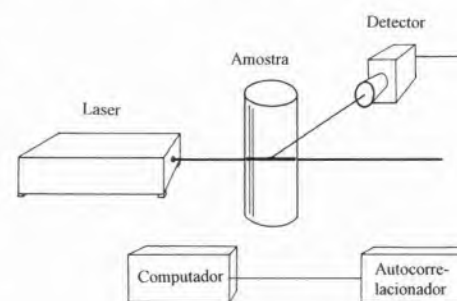


Fig. 1 - Representação esquemática de uma experiência de dispersão estática de luz.

faz com que os electrões oscilem sobre a sua posição de equilíbrio, criando um dipolo oscilante. Este funciona como uma antena, reemitindo a radiação com a mesma frequência. É esta a radiação dita dispersa.

INSTRUMENTAÇÃO

O equipamento necessário para medidas de dispersão de luz é constituído pelo laser, porta-células, detector, goniómetro, autocorrelacionador e computador (Fig. 1). Os lasers mais utilizados são os de He-Ne, Ar⁺ e Kr⁺ (antes do seu aparecimento eram utilizadas lâmpadas de mercúrio). A sua luz é focada na amostra, preparada numa célula de dispersão de luz. Esta fica contida no porta-células, imersa num banho termostaticado de um composto com índice de refração semelhante ao do vidro, usualmente decalina (decahidronaftaleno), evitando a ocorrência de reflexões. O detector, montado sobre o goniómetro, permite efectuar as leituras a diferentes ângulos de dispersão¹ (θ). O detector pode ser precedido por um polarizador, de modo a permitir analisar apenas a radiação com uma dada polarização (medidas de anisotropia de dispersão de luz). A intercepção do feixe incidente com o feixe captado pelo detector, define o volume de dispersão (V), que atinge o seu valor mínimo para $\theta = 90^\circ$. Os valores obtidos pelo detector seguem para o autocorrelacionador (só necessário para medidas de Dispersão dinâmica de luz) e deste para um computador, onde é efectuado o tratamento dos dados [9,23].

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Qualquer partícula contaminante de dimensões superiores às das partículas em estudo (genericamente designadas por poeiras) pode eventualmente causar uma dispersão várias ordens de grandeza superior à destas. Portanto, todo o processo de preparação das amostras deve ser orientado no sentido de evitar a sua

presença. Assim, a amostra deve ser cuidadosamente filtrada através de uma membrana de dimensão de poro adequada, para uma célula previamente lavada com mistura cromosulfúrica (por ex.) e abundantemente lavada com água destilada filtrada. Caso seja necessário a amostra deve ainda ser centrifugada.

DISPERSÃO ESTÁTICA DE LUZ

A expressão obtida por Rayleigh para a determinação da intensidade de luz dispersa por uma partícula pontual isolada é,

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \theta_z}{r^2 \lambda^4} \quad (1)$$

onde I_s é a intensidade de luz dispersa, I_0 a intensidade de luz incidente, polarizada verticalmente, α a polarizabilidade da partícula, θ_z o ângulo de observação relativamente ao eixo vertical (o da polarização da luz incidente), r a distância ao detector, e λ o comprimento de onda da radiação incidente. É o facto de I_s ser inversamente proporcional à quarta potência de λ que explica o azul do céu e o vermelho do pôr-do-sol. Assim, visto a radiação azul proveniente do sol ser predominantemente dispersa, é esta que se observa preferencialmente quando se olha o céu a um ângulo afastado da fonte de radiação (sol). Pelo contrário, ao olharmos directamente o sol nascente ou poente, é a radiação vermelha que observamos, uma vez que esta é a que menos sofre dispersão ao atravessar a atmosfera terrestre (e.g. [24]).

De modo a eliminar o factor geométrico r^2 e o $\sin\theta_z$ (se a medida não for feita no plano perpendicular à polarização da radiação incidente), na prática utiliza-se a razão de Rayleigh, definida pela equação,

$$R_\theta = \frac{r^2}{\sin\theta_z} \frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \quad (2)$$

Como se pode observar, R_θ é proporcional a I_s , dependendo a

constante de proporcionalidade apenas de factores instrumentais.

Para uma solução ideal de N partículas dispersantes independentes por unidade de volume, admitindo que estas são pequenas comparadas com λ (tipicamente $< \lambda/20$), teremos,

$$R_\theta = N \frac{16\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} \quad (3)$$

Sendo,

$$\alpha = \frac{n_0}{2\pi} \frac{dn}{dc} \frac{M_w}{N_A} \quad (4)$$

$$N = \frac{cN_A}{M_w} \quad (5)$$

obtemos,

$$R_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_A \lambda^4} M_w c = KM_w c \quad (6)$$

onde n_0 é o índice de refração do solvente, (dn/dc) o incremento do índice de refração específico da solução, M_w a massa molar do dispersante, c a sua concentração (em massa), e N_A a constante de Avogadro. A constante K , que vem simplificar

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_A \lambda^4} \quad (7)$$

a expressão, é designada por constante óptica do sistema soluto/solvente em estudo (e.g. [25]). Esta equação só pode ser usada para sistemas diluídos, onde é válida a aproximação das partículas dispersantes serem independentes, sendo nestes casos possível a determinação da massa molar da partícula através da equação (em que se admite dn/dc constante, uma aproximação válida na generalidade dos casos),

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad (8)$$

No caso de um sistema não ideal de partículas pequenas a equação tem que ser alterada através da introdução do segundo coeficiente do virial² (A_2), de modo a prever as interações soluto/soluto e soluto/solvente,

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (9)$$

Para partículas grandes comparadas com o comprimento de onda da radiação incidente ($> \lambda/20$) os dipolos podem ser induzidos em diferentes partes da macromolécula pela radiação incidente, causando interferências destrutivas aquando da reemissão de luz pela diferentes partes da molécula. A interferência destrutiva será maior a ângulos maiores no plano xy, relativamente ao feixe transmitido (Fig. 2) [24]. Nesta situação torna-se útil definir o factor pelo qual a intensidade é reduzida a um dado ângulo, θ ,

$$P_\theta = \frac{I_\theta}{I_\theta^0} = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \quad (10)$$

onde I_θ é a intensidade de luz dispersa ao ângulo de observação, R_g é o raio de giração e q o vector de dispersão, definido por,

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (11)$$

[26]. Portanto, para um sistema não ideal de partículas grandes podemos utilizar a expressão,

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c \right) \frac{1}{P_\theta} \quad (12)$$

(sendo o parâmetro P_θ^{-1} designado factor geométrico estático), ou, numa forma mais extensa e aproximada³ (combinando as eq. 10, 11 e 12),

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c \right) \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \quad (13)$$

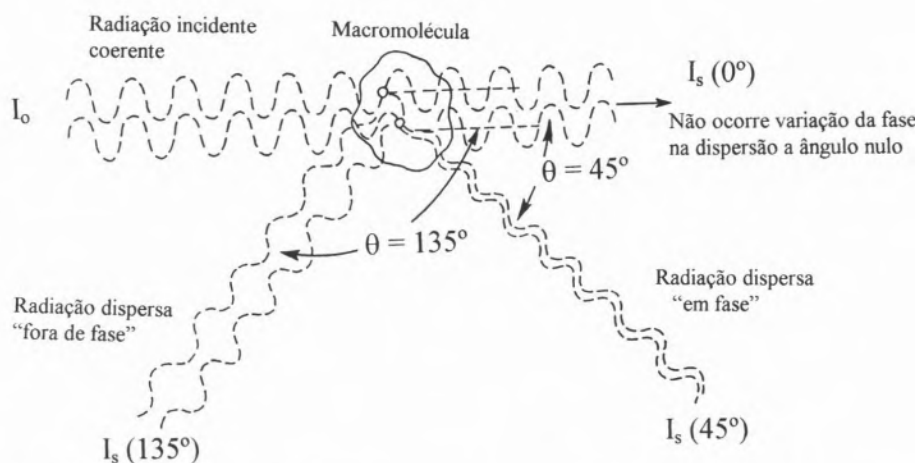


Fig. 2 - Relação de fase entre a radiação incidente (coerente), e a dispersa a vários ângulos por dois electrões da mesma macromolécula.

Se estiver em estudo uma amostra polidispersa, M_w é a massa molar média ponderada pelas massas,

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad (14)$$

verificando-se o mesmo para R_g^2 ,

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum w_i R_{g,i}^2}{\sum w_i}} \quad (15)$$

Pelo contrário, o valor obtido para o segundo coeficiente do virial tem uma ponderação mais complexa,

$$A_2 = \frac{\sum w_i^2 M_i A_{2,i}}{(\sum w_i)(\sum w_i M_i)} \quad (16)$$

O raio de giração é calculado sem se pressupor qualquer geometria para a partícula. Na Tabela 1, podemos observar a relação entre o R_g e as dimensões características de várias geometrias [27].

MÉTODO DE ZIMM

A obtenção dos parâmetros R_g , M_w e A_2 é usualmente feita recorrendo ao método de Zimm [24,25]. Para a sua aplicação é necessário

medir a intensidade da dispersão de luz a diferentes ângulos, para cada uma das concentrações estudadas. Cada um dos valores obtidos tem que ser corrigido, através da subtração do valor obtido para a intensidade de dispersão do solvente para o mesmo ângulo de dispersão. O método de Zimm baseia-se na eq. 13, recorrendo à representação de Kc/R_θ em função de $\sin^2(\theta/2) + kc$ (Fig. 3). O parâmetro k é uma constante arbitrária, sendo somente utilizado para facilitar a interpretação da representação gráfica. A conversão de I_s em R_θ é feita recorrendo a um padrão (e.g. benzeno),

$$R_\theta = R_{\text{benzeno}, 90^\circ} \frac{n_0^2}{n_{\text{benzeno}}^2} \frac{I_s \sin \theta}{I_{\text{benzeno}}} \quad (17)$$

($R_{\text{benzeno}, 90^\circ}$ é um valor previamente conhecido).

Extrapolando para ângulo zero as medidas efectuadas às várias concentrações (Fig. 3), é esperada uma relação linear entre os pontos extrapolados. Do declive da recta obtida destes pontos ($2A_2$) tiramos o valor de A_2 . Procedendo de forma inversa, extrapolando para concentração zero os pontos correspondentes aos vários ângulos de medida, a recta obtida dos pontos correspondentes à extrapolação para cada ângulo tem declive

Tabela 1 - Correspondência entre o quadrado do raio de giração (R_g^2) e as dimensões características de cada geometria da macromolécula.

Esfera de raio R	$\frac{3}{5} R^2$
Superfície esférica de raio externo R e raio interno cR (c>1)	$\frac{3}{5} \left(c^2 + \frac{c+1}{c^2+c+1} \right) R^2$
Superfície esférica infinitamente fina de raio R	R^2
Cilindro de comprimento 2R e razão axial p	$\frac{1}{12} \left(4 + \frac{3}{p^2} \right) R^2$
Cilindro infinitamente de comprimento 2R	$\frac{1}{3} R^2$
Disco circular infinitamente fino de raio R	$\frac{1}{2} R^2$
Elipsoide de revolução de eixo maior 2R e razão axial p	$\frac{1}{5} (2 + p^2) R^2$
Novelo aleatório de distância média entre os extremos R	$\frac{1}{6} R^2$
Distribuição Gaussiana ($\exp(-aR^2)$)	$\frac{3}{2} a$

$\frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M_w}$ de onde se pode

tirar o valor de R_g . O valor de M_w é calculado a partir da ordenada na origem das rectas obtidas pela extrapolação da concentração para zero e da extrapolação do ângulo de dispersão para zero ($1/M_w$), devendo ambas coincidir no mesmo ponto.

DISPERSÃO DINÂMICA DE LUZ

Para além da dispersão verificada à mesma frequência da radiação incidente, a radiação dispersa pode sofrer desvios relativamente a esta (Fig. 4). A dispersão de Raman, devida a alterações nos estados energé-

ticos internos da molécula dispersante (que pode absorver ou ceder alguma energia ao fotão), está fora do âmbito deste trabalho, assim como as linhas de Brillouin. O alargamento do pico de Rayleigh devido ao deslocamento do dispersante relativamente ao observador (efeito de Doppler) serve como fundamento para os estudos por dispersão dinâmica de luz.

As técnicas de dispersão dinâmica de luz baseiam-se nas flutuações das concentrações locais, devidas aos movimentos Brownianos das partículas, não existindo, até ao advento destas técnicas, qualquer forma de os medir. A dispersão de luz dinâmica baseia-se no conhecido efeito de Doppler, segundo o qual a frequência da radiação emitida por um ponto em movimento sofre um desvio para frequências superiores ou inferiores, consoante este se aproxima ou afasta do observador. Este desvio é função da velocidade do emissor.

Contudo, para macromoléculas, devido à sua baixa velocidade, este alargamento da banda em frequências (ω), descrito pela função $S(\omega)$ (eq. 18), é bastante pequeno, sendo impossível a sua resolução através de um interferómetro. Este impedimento é contornado pelo recurso à transformada de Fourier e a utilização de processadores matemáticos rápidos

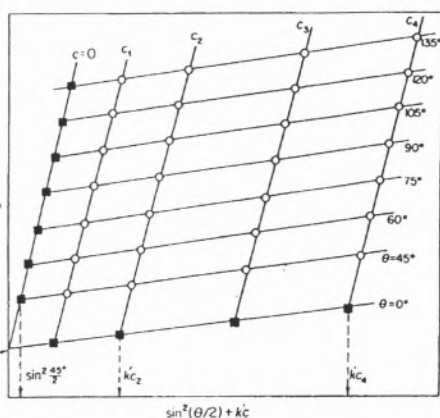


Fig. 3 - Exemplo de representação recorrendo ao Gráfico de Zimm.

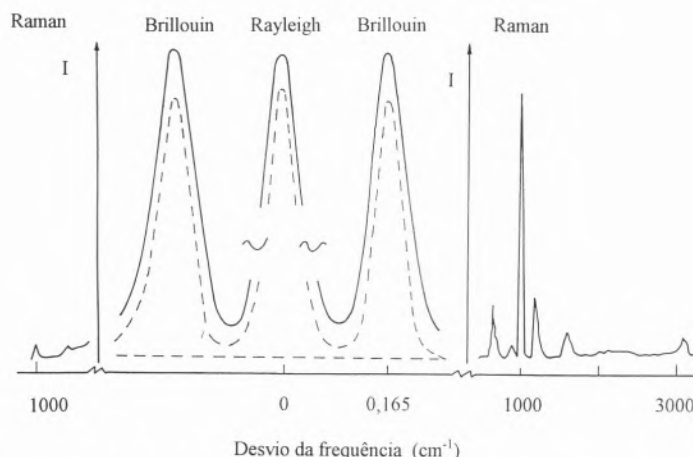


Fig. 4 - Esboço do espectro de dispersão do benzeno, mostrando as posições relativas das linhas de Rayleigh, Brillouin e Raman.

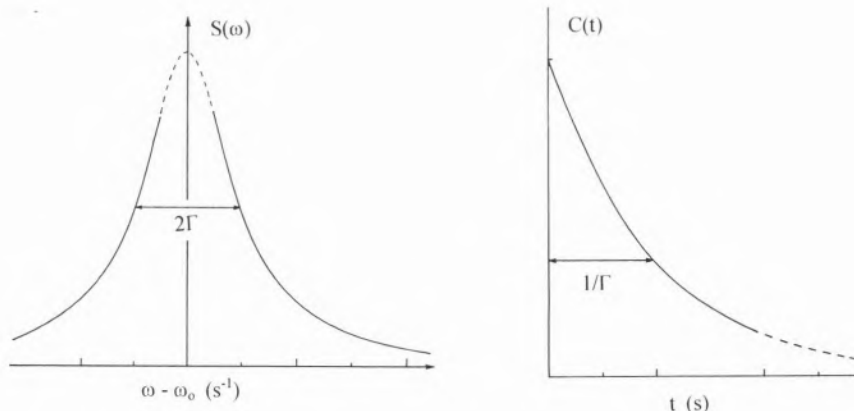


Fig. 5 - Correspondência entre as funções $S(\omega)$ e $C(t)$.

(autocorrelacionadores), que permitem o cálculo de uma função temporal, $C(t)$, que está relacionada com $S(\omega)$ do modo descrito pelas equações 18 e 19 [28].

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} C(t) e^{-i(\omega t)} dt \quad (18)$$

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) e^{-i(\omega t)} d\omega \quad (19)$$

Nestas funções t não representa um tempo de vida mas sim o inverso de uma frequência. Γ representa o inverso do tempo de decaimento característico, definido como o

tempo necessário para que se dê um decréscimo a $1/e$ do valor inicial (Fig. 5).

Ao contrário do SLS, que utiliza volumes de dispersão e tempos de registo elevados (mesmo da ordem dos μs), em DLS utilizam-se volumes de dispersão bastante reduzidos, e tempos de análise da ordem dos μs . Assim, podem detectar-se grandes flutuações na intensidade de luz dispersa, registadas pelo autocorrelacionador (Fig. 6). Sendo A_i o número de fótons que chegam ao detector num intervalo de tempo Δt , o autocorrelacionador multiplica este valor pelo do intervalo seguinte, registando o valor no canal 1. O procedimento é repetido cerca de 10^5 vezes, acumulando-se os resultados no mesmo canal. No canal 2 são registados os produtos de A_i por A_{i+2} , continuando até ao n -ésimo canal. Obtém-se assim a função de correlação temporal, $G_2(t)$,

$$G_2(t) = I(t) \times I(t + \Delta t) \quad (20)$$

($I(t)$ é o número de fótons registados no canal correspondente ao tempo t). Se forem utilizados valores de Δt reduzidos, no intervalo de tempo correspondente aos primeiros canais as moléculas ainda não terão colidido com outras, permanecendo as velocidades e trajectórias do seu movimento semelhantes; teremos assim, nestes canais, um produto próximo de $\langle I^2 \rangle$ (Fig. 7). Para tempos muito longos a molécula terá sofrido várias

colisões, perdendo qualquer correlação com a situação inicial; teremos agora um produto próximo de $\langle I \rangle^2$ (Fig. 7), correspondendo ao valor obtido por SLS.

A função de correlação, normalizada a tempo infinito pela divisão por $\langle I \rangle^2$ (g_2), está relacionada com a função de correlação normalizada do campo eléctrico disperso (g_1) pela relação de Siegert,

$$g_2(t) = 1 + \beta(g_1(t))^2 \quad (21)$$

A presença de β permite prever os desvios relativamente a uma correlação ideal. Nessa situação o parâmetro tomara o valor 1 [29].

Para uma distribuição monodispersa de partículas pequenas comparativamente com λ , ou para esferas de qualquer dimensão, obtém-se a equação,

$$g_1(t) = e^{-\Gamma t} = e^{-Dq^2 t} \quad (22)$$

onde D é o coeficiente de difusão da partícula. Para esferas pequenas, não interagindo entre si, numa solução diluída, podemos obter o raio hidrodinâmico (R_h) da partícula, utilizando a equação de Stokes-Einstein,

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_h} \quad (23)$$

onde k representa a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta, e η_0 a viscosidade do solvente. Visto D poder variar consideravelmente com a concentração, torna-se necessária a utilização do coeficiente de difusão a diluição infinita (D_0) [30].

OBTENÇÃO DE D_0 e R_h

Podem surgir dificuldades na análise dos resultados de DLS se a amostra for significativamente polidispersa [31]. Se o sistema contém partículas com uma gama larga de dimensões, formando uma distribuição contínua, então poderemos esperar,

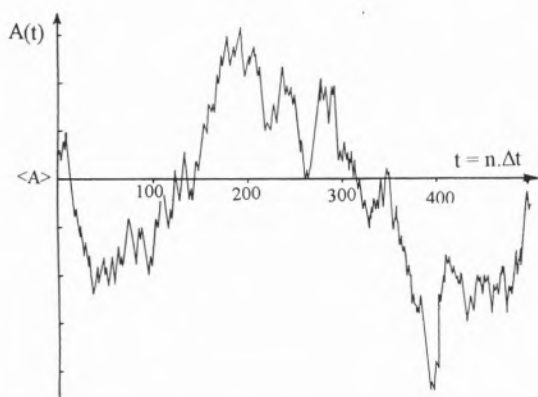


Fig. 6 - Representação esquemática das grandes flutuações da intensidade de dispersão obtida em medições de DLS.

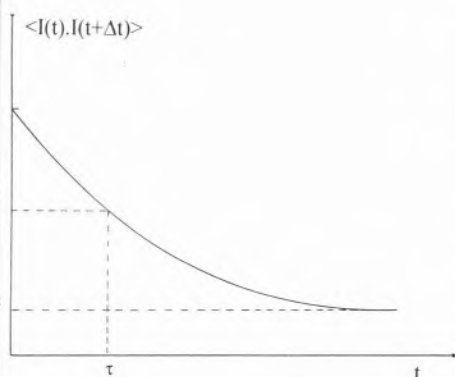


Fig. 7 - Função de correlação temporal. τ representa o tempo de relaxação ou de correlação, definido como o tempo necessário para que o valor da função de correlação decaia a 1/e de seu valor inicial.

$$g_1(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\Gamma) e^{-i(\Gamma t)} d\Gamma \quad (24)$$

onde $G(\Gamma)$ representa a distribuição de intensidades normalizada do decaimento. Como se pode verificar, $g_1(t)$ é a transformada de Laplace de $G(\Gamma)$ em relação a Γ . Assim, é do máximo interesse efectuar a inversão da transformada de Laplace, de modo a obter a distribuição dos vários componentes da função de correlação temporal. Contudo, para isto ser possível de forma fiável, são necessários resultados com pouco ruído (grande número de contagens por canal). O método mais utilizado para este fim é denominado CONTIN. Este método foi desenvolvido por Provencher em 1982, e está disponível em *software* comercial. A análise decorre em dois ciclos, sendo o primeiro uma análise superficial da informação de modo a escolher um conjunto inicial de parâmetros, e o segundo a determinação do conjunto de parâmetros que melhor se adaptam aos resultados experimentais, obtendo-se no final informação numérica e o histograma da distribuição de tamanhos [32]. Na Fig. 8 podemos observar um exemplo de histograma de distribuição de dimensões obtido pelo método CONTIN. Para uma comparação destes e

de outros métodos consultar e.g. [33,34].

Se, no entanto, os resultados iniciais não apresentarem baixo nível de ruído, o método facilmente gera soluções (histogramas) sem significado físico. O uso do CONTIN torna-se impossível. Pode usar-se então o método dos cumulantes, que nos fornece informação estatística sobre a distribuição, mas não a distribuição em si. Este método baseia-se no estudo da função de correlação temporal a tempos reduzidos, onde a sua parte inicial pode ser aproximada por uma única função exponencial. Utiliza-se então a chamada expansão de cumulantes, onde o logaritmo da função é expandido numa série de potências, obtendo-se,

$$\ln(g_1(t)) = -\Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2} t^2 - \frac{\Gamma_3}{3} t^3 + \dots \quad (25)$$

onde Γ_i representa o i -ésimo cumulante. Do primeiro cumulante obtém-se o coeficiente de difusão médio do dispersante à concentração c , D_c ,

$$\Gamma_1 = D_c q^2 (1 + CR_g^2 q^2) \quad (26)$$

onde q é o vector de dispersão, R_g é o raio de giração, e C é um factor característico da geometria da molécula, sendo nulo para esferas rígidas [35]. D_c está relacionado com D_0

$$D_c = D_0 (1 + k_D c + \dots) \quad (27)$$

por, onde k_D é uma constante.

De modo a evitar incorrecções nos resultados e a obter o valor de D_0 , o estudo deve ser efectuado para várias concentrações e a diferentes ângulos de dispersão (θ). O valor de D_0 é obtido através da extrapolação dos diferentes valores de coeficientes de difusão obtidos para concentração nula e $\sin^2(\theta/2) = 0$, de forma análoga ao método

de Zimm, utilizado em SLS. O raio hidrodinâmico (R_h) das partículas dispersantes é depois obtido pela equação de Stokes-Einstein (eq. 23).

GEOMETRIA DAS PARTÍCULAS - O FACTOR R_g/R_h

O parâmetro ρ , definido como a razão R_g/R_h , tem sido utilizado como indicador da geometria das partículas dispersantes, uma vez que varia bastante com a compactidade ou "alongamento" destas. A forma mais compacta possível de uma partícula é a esférica. Neste caso R_g é mínimo. Se a esfera for alongada segundo um eixo, aproxi-

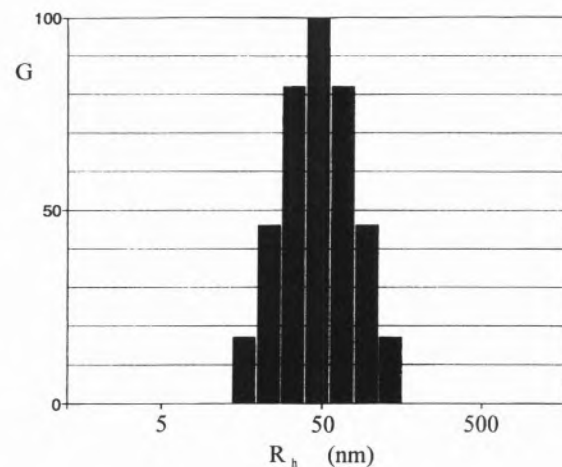


Fig. 8 - Histograma da distribuição de dimensões, obtido pelo método CONTIN.

mando-se de um elipsóide, R_g aumenta sem que R_h aumente correspondentemente, conduzindo a um aumento de ρ . O caso extremo é o de um cilindro fino e longo, em que R_g/R_h atinge os valores máximos. Para uma esfera de densidade homogénea $\rho = 0,775$, enquanto no caso de um cilindro cujo comprimento é muito superior ao diâmetro $\rho \geq 2$ (Tabela 2) [36,37]. As partículas globulares são casos intermédios.

Tabela 2 - Valores de ρ (R_g/R_h) para diferentes geometrias de partículas dispersantes. f - funcionalidade do polímero (número de ramificações). $z \sim \beta N^{1/2}$, onde β representa o volume excluído de um segmento e N o número de segmentos

Geometria	ρ
Esfera homogénea	0,778
Novelo aleatório, monodisperso	
Condições Θ	1,50
Bom solvente	1,78
Novelo aleatório, polidisperso, $z = 1$	
Condições Θ	1,73
Bom solvente	2,05
Estrela Regular	
Condições Θ , $f = 4$	1,33
Condições Θ , $f > 1$	1,08
Cilindro rígido	
Monodisperso	> 2,0
Polidisperso, $z = 1$	> 2,0

CONCLUSÕES

As técnicas espectroscópicas de dispersão de luz constituem um meio simples e eficaz de calcular a massa molar, dimensões (R_g e R_h) e A_2 de um polímero ou agregado molecular. A conjugação de dados de dispersão estática e dinâmica de luz permite ainda concluir sobre a sua geometria. Tem ainda a grande vantagem de ser um processo não destrutivo.

O estudo é efectuado sem estar sujeito a artefactos causados pelo isolamento da amostra, secagem ou perda de matéria durante os processos de preparação ou observação. Actualmente estas técnicas são largamente aplicadas no estudo estrutural de soluções de macromoléculas, incluindo polímeros sintéticos, proteínas, polisacáridos, vírus, micelas, partículas e agregados coloidais, e microemulsões.

* A quem a correspondência deve ser dirigida:
Centro de Química Física Molecular,
Complexo I, I. S. T. - 1096 - Lisboa codex, Portugal
Departamento de Química e Bioquímica,
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,
1700 - Lisboa, Portugal

NOTAS

¹ Alternativamente pode ser utilizado um detector fixo, ao qual se liga uma fibra óptica, cujo extremo oposto recolhe a luz dispersa a um ângulo regulável.

² A utilização do termo linear é, na maior parte dos casos, suficiente.

³ Para pequenos valores de x , $\frac{1}{1-x} \sim 1+x$.

REFERÊNCIAS

- Tyndall, J. (1869) *Phil. Mag.*, **37**, 384-394.
- Tyndall, J. (1869) *Phil. Mag.*, **38**, 156-158.
- Strutt, J.W. (1871) *Phil. Mag.*, **41**, 107-120.
- Strutt, J.W. (1871) *Phil. Mag.*, **41**, 274-279.
- Strutt, J.W. (1871) *Phil. Mag.*, **41**, 447-454.
- Rayleigh, Lord (1899) *Phil. Mag.*, **47**, 375-384.
- Walker, J. (1989) *Sci. Am.*, **260**, 84-87.
- Young, A.T. (1982) *Phys. Today*, **35**, 42-48.
- Berne, B.J.; Pecora, R. (1990) *Dynamic Light Scattering: with applications to chemistry, biology and physics*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar (Florida), pag. 1-9.
- Cummins, H.Z.; Knable, N.; Yeh, Y. (1964) *Phys. Rev. Letts.*, **12**, 150-154.
- Pecora, R. (ed.) (1985) *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, NY, pag. 1-6.
- Jumel, K.; Browne, P.; Kennedy, J.F. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 23-34.
- Wyatt, P.J. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 35-58.
- McNeil-Watson, F.K.; Parker, A. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 59-65.
- Claes, P.; Dunford, M.; Kenney, A.; Vardy, P. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 66-76.
- Langley, K.H. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 151-160.
- Weitz, D.A.; Pine, D.J. (1993) em Brown, W. (ed.), *Dynamic Light Scattering - The Method and Some Applications*, Oxford Science Publications, Oxford, pag. 652-720.
- Pasternack, R.F.; Collings, P.J. (1995) *Science*, **269**, 935-939.
- Philips, G.D.J. (1990) *Anal. Chem.*, **62**, 1049A-1057A.
- Bloomfield, V.A. (1981) *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **10**, 421-450.
- Shepherd, I.W. (1975) *Rep. Prog. Phys.*, **38**, 565-620.
- Flygare, W.H. (1977) *Chem. Soc. Rev.*, **6**, 109-137.
- Ford, N.C.J. (1985) em Pecora R. (ed.), *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, NY, pag. 7-58.
- Marshall, A.G. (1978) *Biophysical Chemistry: Principles, Techniques, and Applications*, John Wiley & Sons, NY, pag. 463-503.
- Jelinek, Z.K. (1970) *Particle Size Analysis*, John Wiley & Sons, NY, pag. 35-48.
- Casassa, E.F. (1989) em Brandrup, J.; Immergut, E.H. (eds.) *Polymer Handbook*, 3ª ed., John Wiley & Sons, NY, pag. VII/485-492.
- Weissberger, A.; Rossiter, B.W. (eds.) (1972) *Techniques of Chemistry - Volume I: Physical Methods of Chemistry*, John Wiley & Sons, NY, pag. 75-101.
- Schmitz, K.S. (1990) *An Introduction to Light Scattering by Macromolecules*, Academic Press, NY, pag. 1-98.
- Chu, B. (1991) *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, 2ª ed., Academic Press, NY, pag. 93-96.
- Bloomfield, V.A. (1985) em Pecora R. (ed.), *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, NY, pag. 363-406.
- Pusey, P.N.; Tough, R.J.A. (1985) em Pecora R. (ed.), *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, NY, pag. 85-180.
- Štěpánek, P. (1993) em Brown, W. (ed.), *Dynamic Light Scattering - The Method and Some Applications*, Oxford Science Publications, Oxford, pag. 177-241.
- Johnsen, R.M.; Brown, W. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 77-91.
- Provencher, S.W. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 92-111.
- Koppel, D.E. (1972) *J. Chem. Phys.*, **57**, 4814-4820.
- Burchard, W. (1992) em Harding, S.E.; Sattelle, D.B.; Bloomfield, V.A. (eds.), *Laser Light Scattering in Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pag. 3-22.
- Douglas, J.F.; Roovers, J.; Freed, K.F. (1990) *Macromolecules*, **23**, 4168-4180.

A. BIODINÂMICA



A1 - Fontes de Irradiação Calibradas UV- VIS - NIR

Em resultado de uma investigação de vários anos, a ORIEL introduziu no mercado um conjunto de fontes de irradiação calibradas de forma a cumprir normas NIST.

Trata-se de uma gama completa de lâmpadas calibradas. Com a adição de uma nova lâmpada de deutério pode ter-se agora acesso agora a toda a gama, desde 250 a 2500 nm. Adicionalmente, as lâmpadas ORIEL de quartzo- halogéneo de 1KW foram recentemente sujeitas a um estudo internacional de comparação com outros padrões pelo próprio NIST e o resultado foi publicado (peça-nos uma cópia).

As fontes calibradas da ORIEL consistem numa lâmpada, um suporte e uma fonte de alimentação de precisão. Estes componentes também estão disponíveis separadamente.

B. DIAS DE SOUSA

B1 - Novos produtos da EDWARDS

Bomba Scroll ESDP12, Bombas secas cuja velocidade é de 12,5 m³/h e um vácuo último de 10⁻² mbar. Ideal para utilizar como bomba primária das Turbobombas magnéticas, na detecção de fugas e em aplicações que requerem pequenas bombas secas mas com um bom vácuo. A ESDP12 é portátil e compacta - pesa menos de 25 Kg.

Bomba de Membrana ELAB2, para aplicações em laboratórios químicos e farmacêuticos, permite um trabalho contínuo mesmo na presença de água e solventes. Com uma capacidade de bombagem de 3,3 m³/h e vácuo de 0,12 mbar, a ELAB2 é ideal para trabalhar com evaporadores rotativos, concentradores centrífugos, estufas de vácuo e destilação/extracção.

Bomba de Diafragma DLAB, ideal para aplicações químicas isentas de óleo. É bastante silenciosa e possui duas gamas de vácuo, 8 e 100 mbar, e três gamas de caudal (10, 20 e 34 l/min). Os diafragmas são em teflon reforçado, o que confere a estas bombas alta resistência ao ataque químico e longa duração.

Conjunto "PicoDry", sistema compacto, constituído por uma combinação de Bomba/ Turbo/ Membrana, com um vácuo último de 5.10⁻⁸ mbar e 65 l/s de velocidade de bombagem, bastando apenas carregar num botão.



B2 - Novo Calorímetro Diferencial de Varrimento Micro DSC VII da SETARAM

O novo Micro DSC VII da Setaram é um calorímetro diferencial de varrimento com ultra sensibilidade. Alguma das suas principais características são: Gama de temperatura : - 45°C a 120 °C

Limite de detecção : 1 a 5 µW
O Micro DSC VII foi concebido para o estudo de substâncias em ambiente confinado. Estudos tipo "Flow Type" continuam a ser realizados pelo DSC VII.

Apresentando um novo controlador com elevada performance complementado com o novo software operando em Windows, o Micro VII representa um novo conceito em termos de ultra- sensibilidade no seu laboratório.



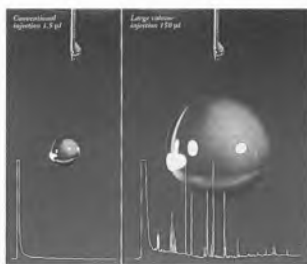
B3 - Cromatografia Gasosa - C.E. Instruments - Fisons

Um novo catálogo com 14 páginas foi recentemente publicado pela C.E.Instruments - Fisons,

descrevendo a nova plataforma automatizada para GC.

Inclui pormenores da nova série de cromatógrafos TOP 8000, nomeadamente controlo digital da pressão e do fluxo, DPFC, Injector Cold-on-Column, a gama dos diversos detectores existentes, o amostrador automático AS800.

É apresentada uma descrição completa do novo software ChromCard em ambiente Windows, incluindo cromatogramas típicos de algumas separações. Catálogo disponível para envio.



B4- Sistema Ultra Trace GC- C.E. Instruments - Fisons

O Ultra Trace é o primeiro sistema de cromatografia gasosa capilar completamente automático permitindo um aumento significativo da sensibilidade através de Injecções de grande volume (até 500 µl).

O sistema Ultra- Trace- GC tem as seguintes vantagens:

- * Níveis de sensibilidade inatingíveis anteriormente,
- * Reduzida preparação da amostra,
- * Aumento da produtividade com custos mínimos,
- * Aumento da reproductibilidade e precisão nos resultados.

O Ultra-Trace-GC tem por base o cromatógrafo série TOP 8000 com as últimas inovações a nível de injectores, preparação de amostras e automatização. Aplicações: Ambiente, Petroquímica, Farmacêutica e Toxicologia.

B5- Novo Circulador Série N6/ N8 - HAAKE

O novo circular compacto da gama N6/ N8 da Haake tem uma capacidade de aquecimento de 3000 W e um volume do banho de apenas 7 litros. A temperatura de 200°C é atingida em apenas 20 minutos e 300°C 15 minutos mais tarde.

O sistema de controlo "Fuzzy Star" garante uma precisão excelente da temperatura. Sistemas externos de grande volu-



me são controlados com segurança através da potente bomba de pressão e sucção.

O equipamento inclui um sensor externo pt 100 com controlo ETC incorporado, basta fixar a temperatura desejada no sistema externo e o circulador automaticamente adapta o seu processo de controlo automático de temperatura até a atingir. O equipamento vem equipado com duas interfaces digitais RS 233C e RS 485, um temporizador, um programador permitindo 4 sequências programadas. A segurança ultrapassa os requisitos indicados na norma DIN 12879.

C. ELNOR

C1 - Separação de Todos os 209 PCB's por GC

A nossa representada CHROM-PACK lançou um boletim informativo descrevendo a separação qualitativa de todos os isómeros dos PCB's e 6 fases estacionárias líquidas. Esta informação destaca a separação de isómeros e detalha a importância da separação dos PCB's devido à sua potencial toxicidade e propriedades carcinogénicas. São dadas condições analíticas para a separação, conjuntamente com uma secção de resultados, conclusões e ordenamento da informação. As separações são ilustradas com cromatogramas e com tabelas contendo tempos de retenção relativos de todos os 209 PCB's usando diversas colunas. Este boletim é uma ferramenta valiosa na selecção da melhor coluna para a separação dos PCB's.

C2. Detecção ao Nível do ppm/ppb/ppt com Purge and Trap ou Desorção Técnica

Para aqueles interessados em baixos níveis de compostos voláteis, a CHROMPACK editou um boletim técnico para os seus sistemas Purge and Trap e TCT. Estes sistemas permitem a análise de voláteis em diferentes matrizes (gases, líquidos e sólidos) e utilizando a cromatografia gasosa na sua maior extensão. Ambos os sistemas podem ser usados em qualquer cromatógrafo gasoso moderno e operam automaticamente durante a análise.

O boletim contém uma descrição extensiva do funcionamento dos equipamentos. Dá igualmente inúmeros exemplos de aplicação na área ambiental, alimentação e bebidas, tais como análise de hidrocarbonetos do ar, água, solos, aromas, whiskies, sumos de fruta e derivados do leite bem como compostos voláteis libertados por materiais de embalagem.



C3. Novo: Fotómetro de Chama Controlado por Computador

A nossa representada Advanced Technical Services, GmbH introduziu recentemente um novo conceito de fotómetro de chama por forma a ultrapassar problemas comuns e equipamentos de desenho antigo.

O novo modelo ATS 200 MKI ajusta-se a laboratórios grandes e pequenos, requerendo os primeiros maior automatização, um critério preenchido pelo modelo controlado por computador, que garante elevada versatilidade e automatização. Com as tendências globais estabelecidas pelas normas ISO 9000 ou da validação e traceabilidade da qualidade das condições químicas, o ATS 200MKI oferece uma atempada e única vantagem para laboratórios preocupados com este novo desafio.

D. EMÍLIO AZEVEDO CAMPOS



D1- Flash Chromatography - ISCO, Inc.

O novo sistema para "Flash Chromatography" permite uma separação rápida e automática de compostos orgânicos, para técnicas de química clínica, agroquímica e outras aplicações que necessitem a purificação de produtos orgânicos em quantidades de amostra do miligrama ao grama. O detector UV/ VIS com registador interno, tem uma dinâmica até 200AU, ideal para manter os picos dentro da escala de registo, em soluções de altas concentrações. A bomba inerte (sem válvulas) é compatível com todos os solventes mais usados para cromatografia líquida em colunas de sílica. O colector de frações de alta capacidade e programável, pode utilizar desde tubos de ensaio até garrafas de 400 ml, e actua também como controlador, desligando o sistema no fim da análise.



D2 - Novo Sistema de Cromatografia Iónica para Análises Ambientais

O sistema de cromatografia iónica "Quick-Chem" da empresa Lachat Instruments (USA), é baseado na supressão química e na regeneração automática interna. O IC efectua as análises de águas para as normas ISO e EPA. O sistema está disponível no modelo base económico, que pode ser expandido e completamente automati-

zado. Pode também ser complementarizado com um sistema FIA (Análise por Injecção de Fluxo), que utilizando diversos periféricos do cromatógrafo iónico, auto-sampler, diluidor, bomba, computador, etc., possibilitam uma máxima flexibilidade e rentabilidade.



D3 - Espectrometros ICP-AES da Varin Liberty Serie II

Os espectrometros ICP-AES proporcionam extraordinários limites de detecção para todos os elementos, mesmo nas mais difíceis amostras. Proporciona-lhe:

- * Uma nova fonte RF de alta-eficiência permitindo obter excelentes resultados com solventes orgânicos difíceis, massas fundidas ou digestos oleosos.
- * Um sistema de plasma de visão axial que lhe proporciona o limite de detecção que necessita mesmo nas condições mais difíceis.
- * Um sistema óptico rápido e de alta resolução para minimizar interferências espectrais.
- * O novo software de operação Plasma 96 apresenta pela primeira vez a "Work-Sheet ICP", em ambiente Windows 95, proporciona a flexibilidade procurada e é de uso extremamente fácil.



D4 - AA nunca foi tão fácil

Agora pode preparar as suas amostras pelo menos três vezes mais rapidamente do que a normal preparação manual, cortar ao meio o tempo gasto em diluição da amostra e produzir resultados de fácil compreensão para um laboratório sobrecarregado.

O dispositivo VARIAN designado por SIPS (Sample Introduction Pump System) elimina a tarefa de múltiplas preparações de padrão e proporciona uma rápida e precisa diluição de todas as amostras.

Constituído por SpectrAA-200 e SIPS, o sistema integra todas as funções para produzir todos os resultados rapidamente numa simples folha.

E. ERT



E1- Equipamento para Realização de extracções e digestões

Com a introdução a nível mundial do modelo MSP-1000 a CEM vem de encontro a todos aqueles que têm necessidade de preparar amostras para posterior leitura em:

GC - GC/MS - HPLC - IR - AA - ICP, etc.

Este revolucionário equipamento permite a realização de extracções por solventes orgânicos, e também digestões ácidas, sendo ambas as preparações (com possibilidade de até 12 amostras simultâneas) realizadas em vasos fechados com o aquecimento por emissão de energia microondas, com controle de pressão e temperatura através de sonda em fibra óptica colocada directamente sobre a amostra. Devido ao aquecimento da amostra ser imediato, e podendo atingir temperaturas próximas dos

220°C (o sistema é fechado não há libertação de metais) o utilizador obtém uma rentabilidade do equipamento em termos de tempo (custo por amostra) pode atingir uma relação de 100 vezes mais rápido que o método tradicional.

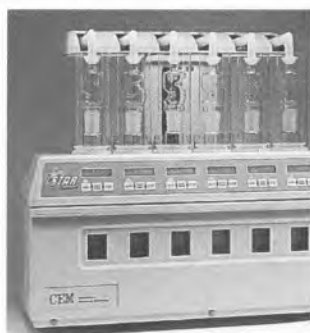
Construído segundo norma **ISO9001**, licenciado para realização de extracções pelo organismo **MAP™** (Microwave Assisted Process), software interno elaborado com métodos pré programados em memória interna permanente contendo métodos **USEPA**, e **EPA sw846**, tais como, **3015**, **3051**, e **NPDES**.



E2 - Mufla por microondas

A companhia **CEM** especialista em tecnologia por microondas desde 1978, apresenta o seu ultimo modelo **MAS-7000** no respeitante a **Muflas** com aquecimento provocado pela emissão de energia de microondas sobre o interior da mufla, com temperatura controlada por microprocessador até aos 1200°C, e uma ventilação forçada no interior do forno, que permite reacções aceleradas, proporciona realizar amostras, que até à bem pouco tempo levariam horas para reduzir a cinzas numa mufla tradicional com resistências de aquecimento, passa a demorar poucos minutos.

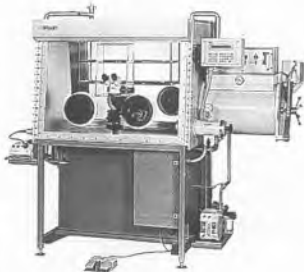
Com o aumento de fluxo de ar e cadinhos de construção **CEM**, em fibra de quartzo poroso (que permite circulação de ar nas paredes do cadinho e provoca arrefecimento instantâneo), acelera a combustão das amostras reduzindo drasticamente o tempo de análise, o sistema **MAS-7000** destina a execução de **fusões**, **secagens**, **ROI**, **LOI**, **redução a cinzas**, entre outros tipos e métodos já apresentados e fazendo parte integrante dos regulamentos internacionais de métodos de amostragem **ASTM**



E3- Sistema de digestão ácido em vaso aberto

Equipamento para realização de digestões ácidas da marca **CEM** modelo **STAR SYSTEM** distingue-se dos seus antecessores por permitir operar até seis vasos distintos com programas completamente diferentes, e podendo dar início a cada uma das amostras aliatoriamente, o que permitirá seis amostras diferentes sendo digeridas no mesmo equipamento, ao mesmo tempo (ou não) usando ácidos distintos, temperaturas diferentes, etc.

Este revolucionário equipamento permite realizar digestões ácidas em quantidades que podem atingir as 10g de matéria orgânica, um volume total de 250 ml, em temperaturas que podem atingir os 500°C (com temperatura controlada por sensor de IR), tendo ainda como vantagem a adição completamente automática de até quatro ácidos distinto em quantidades totais ou parciais programáveis.



E4 - Caixa de Luvas da Braun

Uma caixa de luvas, modelo **MB 150B-G-II** (duplo filtro) da **Braun**, com sistema de purificação de gases integrado, com as seguintes características técnicas principais:

* Sistema de controlo PLC com operação através de teclado e

display digital LCD no painel de comandos.

* Sistema purificador de gases que inclui sistema de remoção de H_2O e O_2 (pureza alcançável: $< 1 \text{ ppm } O_2$, $< 1 \text{ ppm } H_2O$) através da circulação de gases em sistema fechado

* Caixa de luvas em aço inox, tipo modelar; 2 portas livres, 1 entrada e 1 saída de gás e 1 porta de alimentação eléctrica. Janelas em Lexan com 10 mm espessura.

* Antecâmara circular com 390 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento (dimensões internas).

F. ILC



F1- Sistema da ALLTECH "Odyssey High Performance IC"

O sistema Odisseia é constituído por uma bomba de HPLC 536, sistema de aquecimento de colunas 530, autosupressor **ERIS 1000**, detector de condutividade 550 e válvula de injeção **Rheodyne 9125**. Estes componentes integrados oferecem a máxima flexibilidade para adaptar às suas necessidades o melhor sistema.

Adicionando-se uma bomba HPLC 526 este sistema transforma-se facilmente num sistema de gradientes IC de elevada performance.

F2 - Novo Software da PERKIN ELMER para Modelo LS- 50B

O novo pacote de software - **FL WinLab™** - em ambiente **Windows** está agora disponível para o espectrómetro de fluorescência modelo **LS-50B** da **Perkin Elmer**.

É fácil operar o modelo **LS-50B** com o **FL WinLab** que oferece dois níveis de controle: o modo **GLP** com grande confiança no que respeita à realização de análises repetitivas e o modo **Expert** que deverá ser utilizado quando são necessárias mudanças durante o desenvolvimento do método. O novo software **2D/ 3D** abre novas possibilidades para análises de misturas.

As informações são obtidas através de um modo de pesquisa e os espectros armazenados podem ser visualizados rapidamente. Também está incluído um software para análise de iões intracelulares. Um programa de calibração **ICBC** analisa os dados utilizando os gráficos interactivos para obter o valor médio de calibração do conjunto de dados. O software de aplicação **Well Plate** assegura a detecção virtual de qualquer micro ensaio bem sucedido de fluorescência.

F3- Equipamento para Preparação de Amostras PERKIN ELMER

A preparação de amostras leva cerca de 50- 70% do tempo total de uma análise. Assim sendo, a automatização da preparação de amostras será a maior tarefa num futuro próximo.

O **Multiwave Sample Digestion System** é um sistema de digestão de amostras por microondas fácil de operar, potente e versátil, sendo os seus benefícios mais importantes: **grande redução no tempo total de análise** - com um rotor de 6 posições realiza a decomposição completa e rápida dum grande número de amostras orgânicas e inorgânicas com ácidos, havendo também sido encurtado o tempo de arrefecimento **qualidade superior de decomposição** através da utilização de copos fechados sob elevada temperatura e pressão e microondas controladas por impulsos contínuos. Minimizado o risco de contaminação, e **máxima segurança** através do controle de pressão simultâneo de todos os copos. Protecção múltipla contra sobrepressão, tal como disco de rotura de tântalo, copos resistentes à volta dos copos de digestão, escudo de segurança na porta frontal.



F4 - Autolmage - O Novo Conceito de Trabalho Diário para Microscópios de FTIR

O poderoso sistema Autoimage da PERKIN ELMER, oferece-lhe um novo nível de trabalho em microscopia por FTIR, com completa automatização, multimídia interactiva e excelente performance. Este é, na realidade, o primeiro microscópio totalmente automático, incluindo o Auto Focus que permite uma refocagem durante a aquisição de dados e uma Auto Abertura que possibilita uma visão interactiva da área de amostragem, ajustando-se automaticamente o tempo de rotações e alterações de dimensão que forem executadas. O Simultaneous Variable Magnification (SVM) possibilita-lhe a visão da sua amostra em qualquer amplificação. Ópticas pré-alinhadas oferecem-lhe uma grande sensibilidade sem que seja necessário o pré-alinhamento.



F5 - O Novo Sistema Identichack FT-NIR que lhe Proporciona Nova e Fácil Aproximação À Verificação de Materiais

A PERKIN ELMER acaba de introduzir no mercado um sistema inovador para verificação e determinação de materiais, o Identichack FT-NIR. Cobrindo a região quase sempre oculta do NIR, permite uma confirmação absoluta do material analisado. Possui uma vasta gama de acessórios que possibilitam a análise

de todo o tipo de materiais, mesmo que estes se encontrem dentro das suas embalagens, como sejam os invólucros de comprimidos, ou os seus frascos de laboratório.

Com um software baseado no conceito do Paragon 1000, associado ao sistema do Identichack este aparelho poderá ser utilizado não só numa versão compacta como pode também ser ligado a um PC que trabalha em ambiente Windows, e que lhe proporciona a versatilidade e simultaneamente um controle simples e directo do aparelho.

G. LABORTEQUE



G1. Novo Condutímetro Radiometer

O novo condutímetro Radiometer, **CDM230** é um instrumento multifunções, que permite leituras de condutividade, resistividade, salinidade, sólidos dissolvidos ou concentração e, é claro, da temperatura.

As medições de condutividade, de elevada precisão, são obtidas em sete escalas, desde 0,001 μS a 2S, o que abrange desde a água ultra-pura ao ácido sulfúrico concentrado. Dependendo da amostra, a frequência é ajustada automaticamente, garantindo a maior precisão nos resultados.

Para maior rigor nas análises de água, o **CDM230** pode corrigir os valores segundo o coeficiente de temperatura das águas naturais; pode também subtrair às leituras o valor da condutividade da água pura.

Pode utilizar células de 2, 3 ou 4 pólos, de acordo com a aplicação. Com as células de 4 pólos uma única calibração cobre 5 a 6 décadas de condutividade.

As "Boas Práticas Laboratoriais" são asseguradas pela memorização de 50 amostras e 5 calibrações para cada célula com data, hora e identificação do aparelho.



G2. Acessórios para Electroquímica - Radiometer

Tendo consciência que em Electroquímica, os bons resultados dependem tanto dos equipamentos como dos acessórios utilizados, a Radiometer desenvolveu um conjunto de acessórios estudados de forma a proporcionarem os mais elevados níveis de qualidade e durabilidade.

Dentre estes, são de salientar os 2 modelos de eléctrodo rotativo ED1101, que utilizando princípios hidrodinâmicos asseguram o transporte constante das espécies para o eléctrodo de trabalho. Com as diversas pontas disponíveis e o controlador de velocidade CTV, conseguem reunir grande versatilidade e elevada precisão (excentricidade < 0,1 mm).

É de referir ainda a largada gama de células de corrosão, que incluem modelos segundo o standard ASTM, modelos de fluxo e modelos para amostras de grandes dimensões.

Estes acessórios vêm ampliar a linha Voltalab de equipamentos Radiometer, mas são compatíveis com equipamentos de qualquer outra marca conceituada.



G3. Novo sistema Aqualytic para determinação de CBO5

Novo sistema de determinação de CBO5 pelo princípio manométrico, sem utilização de mercúrio, modelo **BSB/BOD**.

O sistema BSB/BOD funciona com sensores respirométricos que detectam a diminuição de pressão nos frascos, sendo esta medida cerca de 2 vezes por hora. O consumo diário é calculado e memorizado automaticamente, eliminando a necessidade de leituras diárias durante a incubação.

O sistema está disponível em conjuntos de 2 unidades, ou em sistemas de 6 ou 12 unidades que incluem a base de agitação. É possível substituir directamente nos sistemas manométricos as colunas de mercúrio por estes novos sensores, quer nos equipamentos Aqualytic quer de outras marcas.



G4. Novas centrífugas Centurion

As centrífugas Centurion são construídas com a mais recente tecnologia, e de acordo com as normas de qualidade mais exigentes, garantindo longa duração e elevada segurança.

Estão disponíveis numa gama alargada, desde as microcentrífugas da alta velocidade até modelos de alta capacidade, com rotores de ângulo fixo ou basculantes. Também estão disponíveis modelos refrigerados.

Tendo em vista a facilidade de utilização, as centrífugas Centurion têm cuba interior removível, programador de velocidade e tempo, travagem ajustável e arranque progressivo automático.



G5. Novos agitadores magnéticos Velp

A Velp, empresa certificada segundo a norma ISO9002,

apresenta uma nova linha de agitadores magnéticos.

A sua agitação vai desde 10 a 1100 rpm, com capacidade máxima desde os 5 aos 25 litros de H₂O.

Nos modelos com aquecimento a temperatura pode ir até 350° C e é possível temporizar o seu funcionamento. Para melhor controlo da temperatura, estão disponíveis como acessórios, termómetros analógicos ou electrónicos.

H. MERCK

H1 - Isotacoforese - ItaChrom EA 101

O sistema de Isotacoforese ItaChrom EA 101 destina-se à separação de iões em matrizes complexas, nomeadamente águas residuais, alimentos e bebidas, fluidos biológicos, etc.

O mecanismo de separação baseia-se nas diferenças de mobilidades dos vários iões presentes na amostra quando sujeitos a uma elevada tensão eléctrica. Por este mecanismo conseguem-se separar aniões de cationes quer orgânicos quer inorgânicos, quase sem separação da amostra (na maior parte dos casos uma filtração é suficiente).

O sistema dispõe de dois tipos de detectores (conductividade e ultravioleta) e de dois capilares nos quais se processa a separação.

H2 - Chromsword - Software de desenvolvimento de método em HPLC.

Quem desenvolve métodos de HPLC frequentemente utiliza métodos empíricos para decidir as condições cromatográficas iniciais.

Chromsword para Windows representa uma alternativa eficiente e rápida para o desenvolvimento de métodos em HPLC.

Inclui uma base de dados com características de muitas fases estacionárias de fase reversa em metanol/água, acetoneitrilo/água e tetrahydrofurano/água, permitindo a previsão do comportamento de retenção dos compostos, a partir, por exemplo, do desenho da sua estrutura química.

Após a primeira previsão e a

execução de uma corrida nessas condições podemos introduzir os resultados obtidos e obter uma nova proposta de condições já muito próxima da ideal.

Como resultado, o Chromsword permite o desenvolvimento de métodos de HPLC em tempo muito curto e com custos substancialmente reduzidos comparados com o processo empírico.

H3 - Soventes para Análise de Pesticidas PAH, PCB, PCDD e HVHC por Cromatografia Gasosa - SUPRASOLV e UNISOLV

Suprasolv e Unisolv detêm um nível de pureza específica de forma a garantir a ausência de pesticidas ou qualquer outra impureza susceptível de falsear o resultado da análise. Fabricados a partir de matérias primas seleccionadas em ambiente estéril, destilados sob azoto puro e embalados em frascos inertes selados a quente, garantem um elevadíssimo grau de pureza confirmado em cada lote com duas análises por G.C. (uma amostra não concentrada e outra concentrada 1000 vezes) em colunas capilares com temperatura programada segundo dois métodos:

- 1) Detecção por captura electrónica (ECD) que controla as impurezas halogenadas ou outras.
- 2) Detecção fosfato/azoto (PND) para confirmar uma larguíssima gama de impurezas foi eliminada.

H4 - Proteínase K- Imobilizada

A proteinase K foi fixada em núcleos perfeitamente inertes de Fractogel tipo tentáculo. A característica principal é ser facilmente separada da amostra por simples centrifugação ou filtração, ou seja, após a incubação ela é removida e a amostra fica pronta a ser manipulada em poucos segundos sem necessidade de extracções nem perda de tempo.

Perfeitamente aplicável na inactivação de enzimas de restrição, enzimas modificadores de DNA e RNAses.

Actividade > 40 µmAnson/ ml.

Artigo nº 11 293

Apresentação: 1 ml.

I. PARALAB



I1 - Detector de HPLC GPC/SEC tipo ELSD (Evaporative Light Scattering Detector) da Polymer Laboratories

A Polymer Laboratories lançou recentemente o detector para PL-EMD do tipo ELSD (Evaporative Light Scattering Detector). Este tipo de detector oferece uma série de vantagens sobre os detectores de índice de refração (IR) e espectrofotómetros de UV. O PL-EMD, ao contrário dos detectores UV, não necessita que o soluto tenha grupos cromóforos UV e que o eluente seja transparente à radiação UV. Apresenta uma linha de base muito estável, não sofrendo da sensibilidade a variações de temperatura e pressão associada aos detectores de IR. Pode ser utilizado em métodos isocráticos ou gradientes. O PL-EMD responde a todo o tipo de compostos não voláteis. A sua resposta é independente do tipo de soluto e solvente. De fácil utilização, requer uma pequena área de bancada para a sua instalação e não necessita de qualquer tipo de manutenção rotineira.



I2 - Espectrómetros FT-IR e FT-NIR da Bomem

A série MB de espectrómetros FT-IR e FT-NIR da Bomem são os únicos do mercado com o interferómetro permanente-

mente alinhado e praticamente não são afectados por vibrações. Estão disponíveis versões insensíveis à humidade, não necessitando de ser instalados em locais isentos da mesma, que acarretam usualmente custos adicionais em sistemas de ar condicionado e desumidificadores. Dependendo dos modelos em questão, a gama espectral estende-se dos 200 aos 14 000 cm⁻¹. Têm resolução variável de 0.7 a 64 cm⁻¹ no infra-vermelho médio e distante e de 2 a 64 cm⁻¹ no infra-vermelho próximo. Para análises de transmitância na zona do infra-vermelho médio e distante é possível utilizar o sistema 'Arid Zone™', que permite purgar a zona da amostra em 2 segundos, ao contrário dos sistemas convencionais que requerem 10 minutos de purga por cada análise. Na zona do infra-vermelho próximo existe a possibilidade de analisar amostras contidas em vials de vidro idênticas às utilizadas em cromatografia. São equipamentos extremamente robustos com um período médio de 3 anos para a 1ª manutenção. A Bomem oferece também a série DA8 com uma gama espectral do IV distante ao UV, 4 a 50 000 cm⁻¹, e resolução variável de 0.0026 a 32 cm⁻¹. Para ambas as séries estão disponíveis opções FT-Raman.



I3 - Laboratórios portáteis para análise de águas e solos da Palintest

A Palintest dispõe de uma grande gama de produtos para análise de águas de abastecimento, caldeiras, piscinas e efluentes. Para as aplicações mais urgentes, a Palintest dispõe de kits portáteis constituídos por fotómetro, reagentes e acessórios diversos que lhe permitem, no local, ter uma informação rápida e correcta das condições analisadas (apenas necessita de colher uma amostra e adicionar os reagentes, a cor obtida será analisada pelo fotómetro). Kits de bolso para medição de pH e

dureza de águas, elétrodos, conjuntos de filtração são apenas alguns dos acessórios suplementares disponíveis. Para as aplicações de laboratório, a Palintest dispõe também de fotômetros de bancada, impressora e software para ligação a computador. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.



14 - Densímetros portáteis e de bancada

A KEM apresenta densímetros que podem medir densidade e gravidade específica à temperatura medida. Equipados com compensação de temperatura, calibração automática, sistema unitário opcional e visor iluminado, armazenam até 99 valores e dispõem de transmissão por RS232. O densímetro portátil (DA-110), com resolução de 0.001 g/cm³ tem um sensor que pode ser separado para operar em locais de difícil acesso. O densímetro de bancada (DA-310/300), com impressora e termostato incorporado, elimina a necessidade de um banho externo tendo maior precisão (5 ou 6 dígitos) e rapidez na obtenção de resultados. A densidade pode ser convertida em concentração e há também a possibilidade de escolha entre ° Baume, BRIX e % de álcool no visor ou na impressora. Dispõe de uma vasta gama de acessórios, incluindo unidade de auto limpeza, selectores múltiplos de (até 66) amostras, célula auxiliar e interface de controlo externo p/ ligação a computador. Para mais informações, envie por favor para a Paralab o cartão de pedido de informação que encontrará no final desta secção.



15 - Reómetro de tensão de corte controlada, CVO da Bohlin Instruments

O reómetro CVO da Bohlin é o mais sensível do mercado entre os reómetros de tensão de corte controlada. A gama de torque é de 0.5 µNm a 50 mNm e a resolução angular é melhor que 1 µrad. A regulação da 'gap' é automática com precisão de 1µm. Estão disponíveis módulos de software para as mais diversas análises: viscosimetria, 'creep', oscilação, 'constant rate', varrimento de tensão de corte e 'yeld stress'. A gama de geometrias de análise possíveis é extensa: cilindros concêntricos, cone e prato, prato e prato, pratos rugosos, 'double gap', 'quadruple gap', célula de alta pressão, ... A Bohlin oferece além do CVO, outros reómetros de tensão de corte controlada bem como reómetros de velocidade de corte controlada e viscosímetros.

J. ROTOQUÍMICA



1 - Controlador de Vácuo Digital Buchi Modelo B-720

Para a manutenção do vácuo seleccionado em Evaporadores Rotativos, permitindo destilações rápidas e com recuperação de solventes próxima dos 100%. Gama de medição 1-1400 mbar ou 1-1050 Torr, seleccionável, para ligação a trompa de vácuo tipo B-764 ou válvula em linha a intercalar entre uma bomba de vácuo e o Evaporador.



J2 - Evaporador Rotativo sob Vácuo Buchi Modelo R-114

Novo modelo modular com possibilidade de montagem de 6 diferentes configurações de vidros para diversas aplicações e unidades de controle intercambiáveis desde a mais simples só com controle de rotações até ao modelo mais completo com leitura digital das rotações, temperatura do banho e do vapor e controlador de vácuo integrado. Podem ser fornecidos com banho de água ou de óleo, com paredes frias para protecção de contactos acidentais e capacidade de 5 litros.

J3 - Pistola de Secagem Buchi Modelo TO-51

Para secagem com ou sem vácuo de pequenas amostras, temperaturas reguláveis de



30°C a 300°C, visualização do processo durante a secagem através de tubos transparentes, sendo a temperatura homogénea graças à resistência de aquecimento estar montada ao longo do tubo interior e sem perdas de calor devido ao tubo exterior, este com protecção contra contactos acidentais.



J4 - Banho-Maria com Agitação Vai-Vem Clifton Modelo NE5-28

Em duas versões com leitura digital ou analógica da temperatura do banho, regulável entre 30 e 100°C, velocidade de agitação ajustável até 400 movimentos/ minuto, amplitude ajustável infinitamente de 0 a 40 mm. Podem ser equipados com suportes para tubos de ensaio ou balões de diversas dimensões, tampa, etc. Dimensões úteis: 500x298x200 mm (altura), capacidade 28 litros.



J5 - Esterlo-modelos Moleculares em Plástico ORBIT

Para estudantes e investigação em química orgânica e inorgânica, incluindo múltiplas peças coloridas conforme o elemento, grande número de átomos, caixa e manual de instruções.

(fichas: ver páginas 60 e 61)

Nome

Morada

Telefone

Fax

Nome

Morada

Telefone

Fax

Nome

Morada

Telefone

Fax

L. SOQUÍMICA

L1 - Soquilab

Soquilab - Laboratório Metro-lógico e de Ensaços, dedicado ao apoio a laboratórios de análises químicas, é acreditado pelo IPQ de acordo com a norma NP EN 45001 desde Setembro de 1993.

O seu âmbito, na área de **calibração**, abrange os seguintes grupos de equipamentos:

- Equipamento de pesagem
- Espectrofotómetros (UV-VIS e de Absorção atómica)
- Tituladores, Buretas Automáticas, Medidores de pH e de Conductividade

O seu âmbito, na área de **ensaços** de características, abrange os seguintes grupos de equipamento:

- Espectrofotómetros (UV-VIS, Absorção atómica e Infravermelhos).

L2 - Heidolph Elektro ISO 9001

Agitadores de Movimento Orbital.

Agitadores de Movimento circular e de Vai-Vem.

Agitadores de hélice.

Homogenizadores.

Agitadores Magnéticos com e sem aquecimento.

Placas de Aquecimento.

Evaporadores Rotativos.

Bombas Peristálticas.

L3 - Thermo environmental instrumentos

Equipamentos para monitorização, em tempo real, da qualidade do ar:

- Analisadores para Ar Ambiente e Gases de Emissão.
- Óxido de Azoto (NOX)
- Dióxido de Enxofre (SO₂)
- Monóxido de Carbono (CO)
- Dióxido de Carbono (CO₂)
- Ozono (O₃)
- Gás Sulfídrico (H₂S)
- Amónia
- Sistemas combinados.

L4 - Grant - ISO 9002

Fabricante de equipamento de temperatura controlada para laboratório, data loggers, registadores e monitorização ambiental para aplicações industriais e investigação.

Banhos de água universais; Banhos de ebulição; Banhos com agitação; Banhos de alta precisão com bomba de circula-

ção, Sistemas de arrefecimento, Termostatos de imersão, Circuladores, Blocos de aquecimento, Banhos de Ultrasons e banhos para calibração.

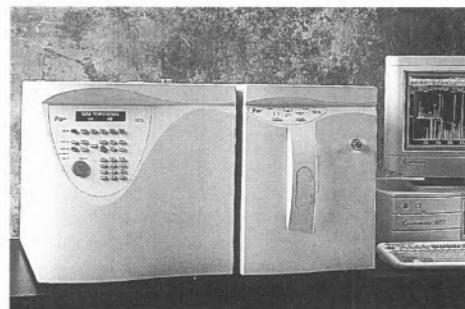
L5 - Brookfield ISO 9002

VISCOSÍMETROS E REÓMETROS

Viscosímetros analógicos e digitais para baixas, média e alta viscosidades.

VISCOSÍMETROS CONE/PLATE
CAP1000 - Cone plate com velocidade fixa 750 RPM 50 Hz.
CAP2000 - Cone plate com velocidade variável 50... 2000 Hz.

M. UNICAM



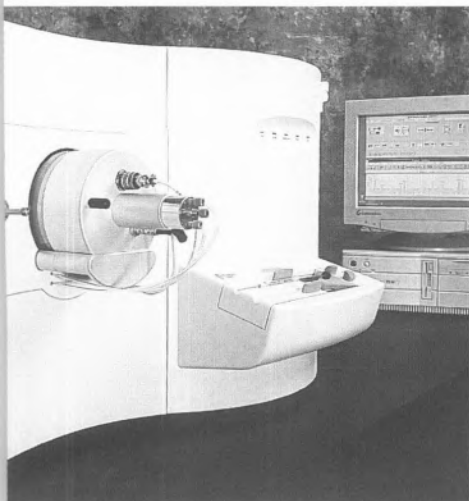
M1- Novo GC MS com a Sensibilidade FID e do ECD

O novo Cromatografo de Gases com Espectrometria de Massa - Modelo GCQ, com tecnologia Ion Trap, da nossa representada exclusiva Finnigan, combina as capacidades e vantagens do quadropolo e as do ion trap, resolvendo problemas analíticos num sistema com um detector universal, que supera as capacidades do detector FID, ou até o ECD ou os NPD ou FPD. Inclui ainda a nova e versátil técnica ECD - MS com os benefícios da sensibilidade da captura electrónica e a informação da espectrometria de massa. O GCQ incorpora também as vantagens do MS MS para a identificação positiva de componentes.

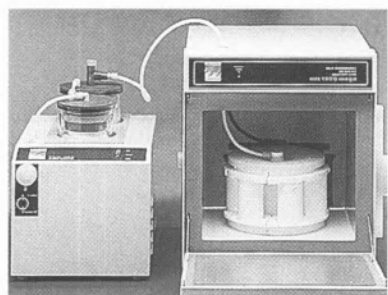
O modo ULTRA SIM supera o modo de varrimento SIM até agora conhecido com níveis ultratraço de detecção mesmo em matrizes complexas.

M2- Novo HPLC com Espectrometria de Massa "Ion Trap" Finnigan - Modelo LCQ

O novo cromatógrafo líquido com detector de espectrometria



de massas - Mod. LCQ - é extremamente simples de utilizar e muito robusto, não sendo necessárias ferramentas especiais ou complicados procedimentos para a sua manutenção. A optimização do sistema é automática. Existe ainda uma potente instalação de tratamento de dados com software para processar toda a informação de forma rápida e muito simples. Podemos fornecer informação sobre as novidades que se encontram neste sistema, ou aplicações específicas como sequenciação de proteínas, produtos farmacêuticos, etc.



M3- Tecnologia de MicroOndas para Melhorar a Productividade do Seu Laboratório

O tempo de preparação de amostras é uma das restrições mais importantes na produtividade do laboratório.

Os novos sistemas para digestão em vaso fechado da MILESTONE permitem atingir pressões até 1500 psi (110 bar). No mesmo vaso pode evaporar os ácidos mais concentrados e perigosos protegendo o ambiente e o operador assim com evita a transferência de amostra. Este conceito de Processador de Amostras é o mesmo que é apresentado no método de digestão da EPA nº 3052.

Ainda existem mufas por microondas que diminuem drasticamente os consumos de energia eléctrica e reduzem bastante o tempo de calcinação das amostras. Para a determinação da humidade existem inúmeras vantagens em termos de produtividade e qualidade, como determinar o conteúdo de água de 6 amostras em menos de 15 minutos.



M4 - Novos Sistemas de Cromatografia Líquida da TSP (EX Spectra Phisycs)

As novas bombas apresentam uma estabilidade nunca antes conseguida nesta gama de produtos. Para as complementar há uma completa gama de detectores com alta performance e amostradores automáticos para melhorar a produtividade do seu laboratório.

Também a TSP oferece um extensivo serviço de validação do cromatógrafo seguindo o modelo de qualificação.



M5 - Novos Eléctrodos de Iões Selectivos Combinados

A ORION lançou recentemente uma linha completa de eléctrodos e iões selectivos combinados. O eléctrodo do ião e o da referência ficam agora numa só unidade, com todas as vantagens dos eléctrodos combinados. Uma barra de agitação magnética pode ser incorporada ao eléctrodo para uma agitação mais correcta e garantir resultados mais correctos. Peça grátis o "Guia para a análise de Iões Selectivos".

PARA INFORMAÇÕES MA
QUE LHE INTERESSAREM

BIODINÂMICA Biónica Aplicada, Lda

Rua da Guiné 2 - 2º E
1100 LISBOA
Tel. (01) 815 07 60
Fax (01) 815 07 70

Pretendo informações sobre
o(s) produto(s):

A.1

DIAS DE SOUSA, Lda

Praceta Aníbal Faustino,
Nº 6-B
Quinta de Piedade
2625 Póvoa de Sta. Iria
Tel. (01) 959 23 16
Fax (01) 959 08 13

Pretendo informações sobre
o(s) produto(s):

B.1
B.2
B.3
B.4
B.5

ELNOR Equipamentos Técnicos e de Laboratório, S.A.

Rua Camões, 835-845
4000 PORTO
Tel. (02) 550 25 05
Fax (02) 550 28 31

Pretendo informações sobre
o(s) produto(s):

C.1
C.2
C.3

ETALHADAS SOBRE OS NOVOS PRODUTOS RECORTE AS FICHAS
 E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA

**EMÍLIO DE AZEVEDO
 CAMPOS, Lda**

Rua Antero de Quental, 17 - 1º e 2º
 1100 LISBOA
 Tel. (01) 885 01 94
 Fax (01) 885 13 97

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- D.1
- D.2
- D.3
- D.4

LABORTEQUE, Lda.

Rua das Chagas, 20
 1200 LISBOA
 Tels. (01)342 17 58
 Fax: (01) 342 31 85

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- G.1
- G.2
- G.3
- G.4
- G.5

ROTOQUÍMICA

R. Évora, lote 39 - 2º Dir.
 Sala 1, Pai do Vento
 2750 ALCABIDECHE
 Tels. (01) 486 68 51
 Fax: (01) 486 68 57

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- J.1
- J.2
- J.3
- J.4
- J.5

**ERT
 Equipamentos e Reparações
 Técnicas, Lda.**

Rua Dr. João Couto, nº 6 - r/c - C
 1500 LISBOA
 Telefone: (01) 714 17 80 -
 (01) 714 2066
 Fax: (01) 7145674

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- E.1
- E.2
- E.3
- E.4

**MERCK
 Farma e Química, S.A.**

R. Alfredo da Silva, nº 3 - C
 1300 LISBOA
 Telf. (01) 362 14 34
 Fax: (01) 362 18 27

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- H.1
- H.2
- H.3
- H.4

**SOQUÍMICA
 Soc. de Representações
 de Química, Lda.**

Rua Coronel Santos Pedroso, 15
 1500 LISBOA
 Tel. (01)716 51 60
 Fax (01)716 51 69
 ILC

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- L.1
- L.2
- L.3
- L.4
- L.5

**Instrumentos de Laboratório
 e Científicos, Lda.**

Rua Dr. Álvaro de Castro, 77
 1600 LISBOA
 Tel. (01) 796 21 72
 Fax (01) 793 70 35

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- F.1
- F.2
- F.3
- F.4
- F.5

**PARALAB
 Equipamentos Industriais
 e de Laboratório, Lda.**

Rua do Bonjardim, 372
 4000 PORTO
 Telf. (02) 208 77 40 / 32 33
 Fax. (02) 208 40 92

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

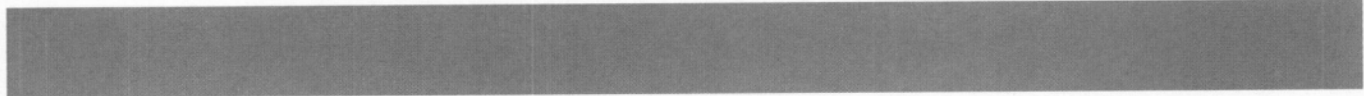
- I.1
- I.2
- I.3
- I.4
- I.5

**UNICAM
 Sistemas Analíticos, Lda.**

Estrada da Rocha, nº2 - A
 Apartado 47
 2795 LINDA-A-VELHA
 Telf. (01) 414 24 80 / 88
 Fax (01) 414 20 06

Pretendo informações sobre
 o(s) produto(s):

- M.1
- M.2
- M.3
- M.4
- M.5



Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

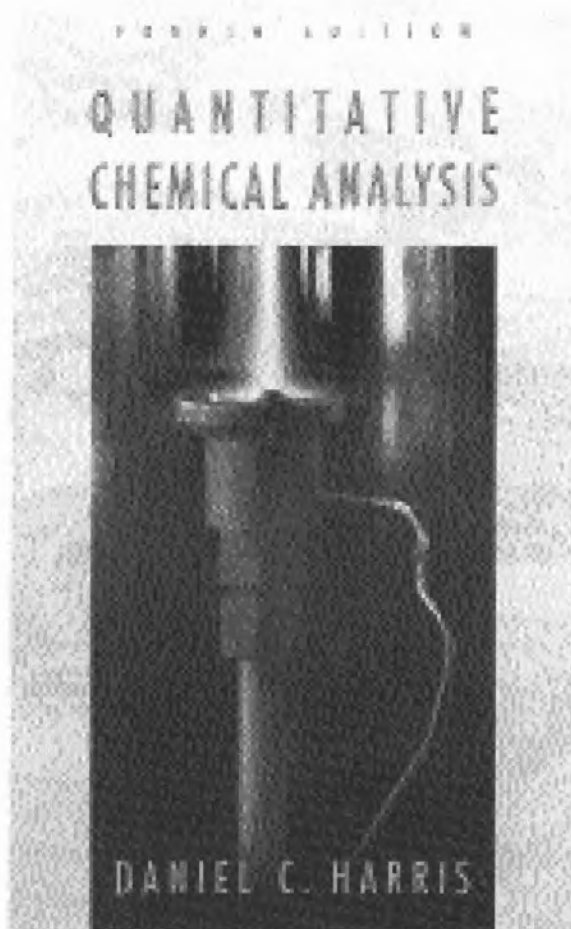
Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Quantitative Chemical Analysis

RITA DELGADO*



A pedido do director do *Química* proponho-me fazer uma breve referência crítica ao livro de Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 4ª ed., W. H. Freeman and Co., New York, 1995. O objectivo do livro, segundo o autor, é "fornecer uma ampla compreensão física dos princípios da química analítica e mostrar como estes princípios são aplicados à química e disciplinas relacionadas - especialmente às ciências da vida e do ambiente". Trata-se de um livro que nasceu da junção das folhas do autor de um curso introdutório de Química Analítica, para alunos de áreas fora da química da Universidade da Califórnia em Davis, e de um curso dado a alunos do terceiro ano de química do Franklin and Marshall College da Pensilvânia. É um livro dirigido principalmente a estudantes que não são de áreas da química, tais como engenharia, medicina e ciências do ambi-

ente mas que pode servir também para cursos introdutórios de química.

A meu conhecimento, é um livro menos seguido e menos aconselhado na bibliografia, pelo menos na Europa, mas que é um concorrente próximo dos consagrados neste campo, que são os livros de Douglas A. Skoog (Universidade de Stanford), nas suas várias versões, tendo como co-autores usuais Donald M. West e F. James Holler (este último nas edições a partir de 1990). O livro destes autores com características e âmbito semelhantes ao que aqui critico é: Donald M. West e F. James Holler, *Analytical Chemistry, an Introduction*, 6ª ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1994.

Os assuntos tratados são os clássicos neste tipo de livros e pela sequência habitual: questões genéricas sobre medições e material (Capítulos 1 e 2), erros e estatística (Capítulos 3

e 4), passando depois por capítulos gerais de equilíbrio químico, de espectrofotometria e de análise volumétrica (Capítulos 5-7), actividade (Capítulo 8), tratamento sistemático do equilíbrio (Capítulo 9), seguindo-se os equilíbrios ácido-base (Capítulos 10-12), titulações com EDTA (Capítulo 13), fundamentos de electroquímica (Capítulo 14), eléctrodos e potenciometria (Capítulo 15), reacções redox (Capítulo 16), electrogravimetria e coulometria (Capítulo 17), voltametria (Capítulo 18), aplicações de espectrofotometria, espectrofotómetros e espectroscopia atómica (Capítulos 19-21), introdução a separações analíticas - extracção por solventes e cromatografia (Capítulo 22), cromatografias líquida e gasosa e electroforese capilar (Capítulos 23 e 24), gravimetria e análise por combustão (Capítulo 25), preparação de amostras (Capítulo 26), técnicas experimentais, num total de dezanove (Capítulo 27), terminando com um glosário e nove apêndices.

Em relação à sequência dos capítulos tem, em meu entender, o defeito de incluir a solubilidade e precipitação no capítulo genérico de equilíbrio químico, não o individualizando como capítulo, depois das reacções redox por exemplo, onde poderia ser tratado o efeito da acidez do meio ou da formação de complexos na solubilidade.

A quarta edição está bastante ampliada e modificada no aspecto gráfico em relação à segunda edição, de 1987, que era a que possuía. Agora são usadas duas cores base, o vermelho e o preto, e respectivas tonalidades: os títulos estão a vermelho, as caixas e experiências que seguem o texto têm um fundo rosa bem como partes de tabelas que o autor deseja sublinhar (neste caso pode haver dois tons de rosa). As caixas dão exemplos concretos a ilustrar o texto, por vezes de aspectos muito actuais, sobretudo da área do ambiente ou da bioquímica. Exemplos: o primeiro capítulo, dedicado a *Medições*, refere o uso de eléctrodos minúsculos, colocados junto a uma única célula, para medir a epi-

Tóxico ou não?

a resposta clara em análise de águas :



DR LANGE



NEPHLA

TURVAÇÃO SEG. ISO
MONITORES EM CONTÍNUO

LUMIS

TOXICIDADE
EM 30 MINUTOS

ARAS

BOD / CBO
EM 2 MINUTOS

addista

SISTEMA DE REAGENTES
PARA COMPROVAÇÃO
DE RESULTADOS

CADAS

ESPECTROFOTOMETRIA
DE ALTA PRECISÃO

LASA

40 ANÁLISES EXPEDITAS
DE A a Z, INCLUINDO
AZOTO, COD, BOD, TOC
E METAIS PESADOS

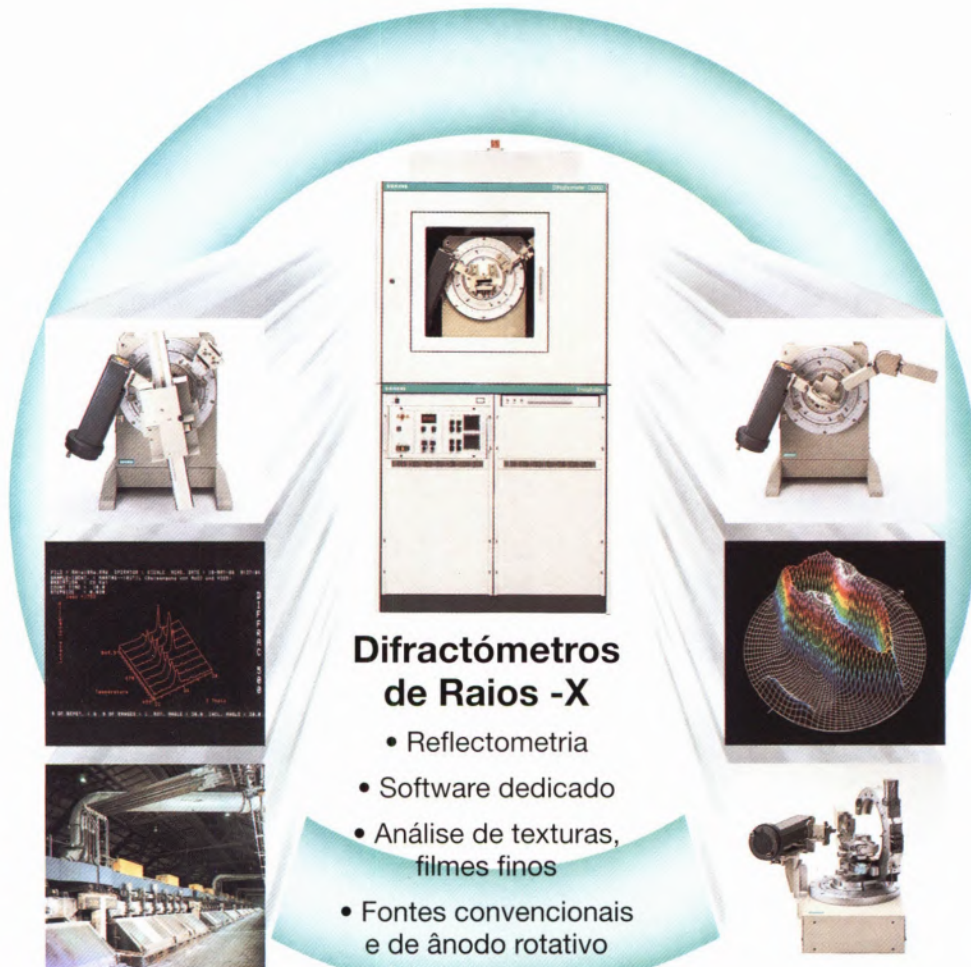
 **labNORMA**

EQUIPAMENTO DE CONTROLO DE QUALIDADE E INVESTIGAÇÃO, LDA.

SEDE: Rua Infantaria Dezasseis, 41 - 2.º - 1250 Lisboa
Tel.: (01) 384 01 26/7 - Fax: (01) 385 62 62

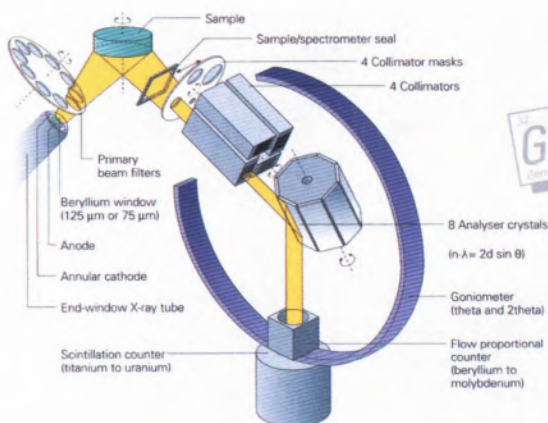
DEL. NORTE: Rua Fonseca Cardoso, 39 S/Lj Esq. 4000 Porto
Telf.: (02) 208 40 03/4 - fax: (02) 208 40 05

SIEMENS



Difratómetros de Raios -X

- Reflectometria
- Software dedicado
- Análise de texturas, filmes finos
- Fontes convencionais e de ânodo rotativo
- Aquisição rápida (PSD)
- Espectroscopia de baixos e altos ângulos
- Altas e baixas temperaturas



Espectrómetros de Fluorescência

- Sistemas Sequenciais
- Sistemas Multicanais
- Manipulação automática de amostras
- Alta resolução (WDS)
- Medidas em tempo real

A Alta Qualidade e Precisão Siemens ao Serviço da Investigação e da Indústria

Assistência Técnica Permanente



M. T. BRANDÃO, LDA.

Rua do Quanza, 150, 4200 PORTO, Tel. (02) 830 27 09, Fax (02) 830 27 10