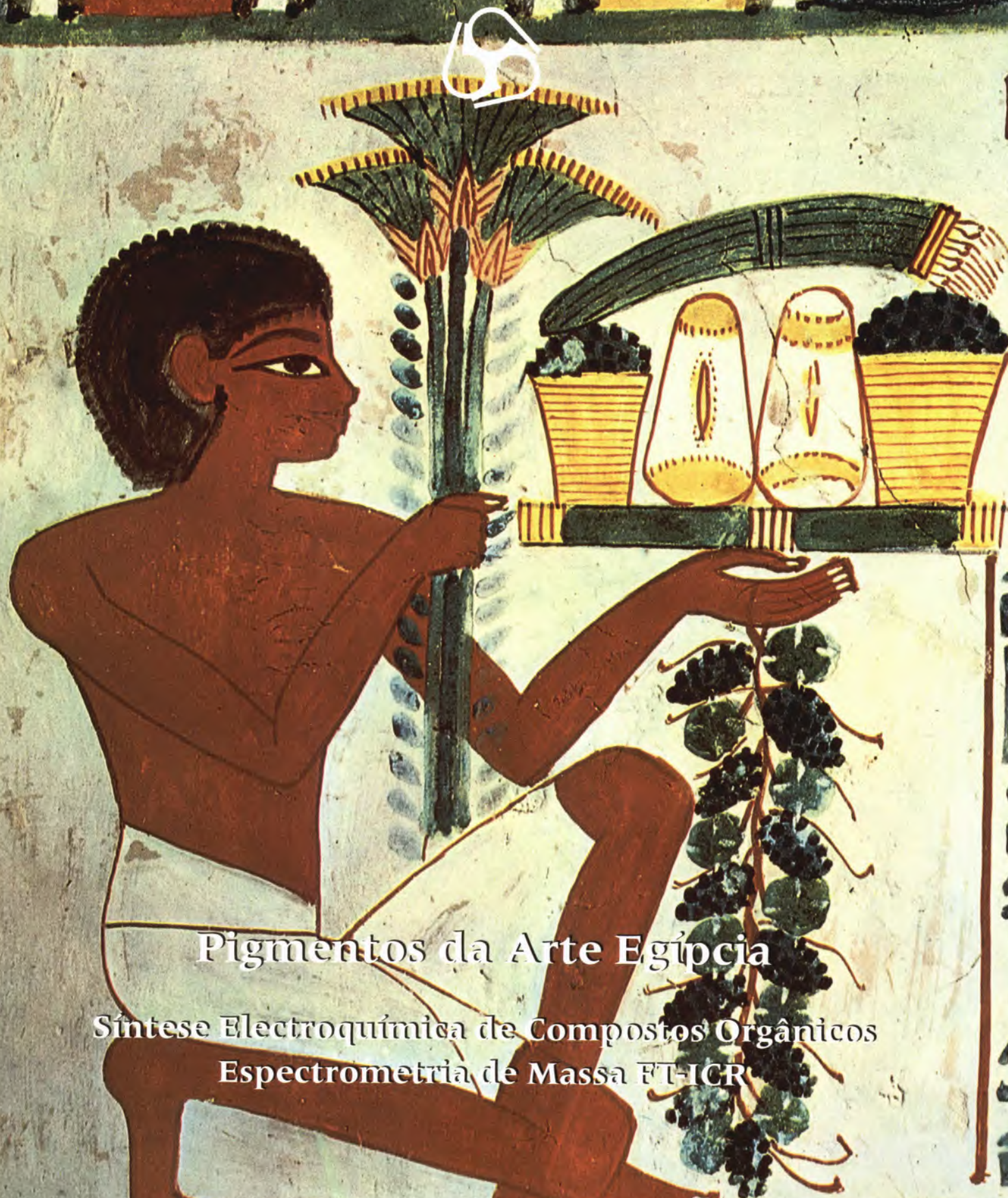


QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Pigmentos da Arte Egípcia

Síntese Electroquímica de Compostos Orgânicos
Espectrometria de Massa FT-ICR

AA Rápida como Relâmpago



Uma Explosão de Génio em AA

Acelera a produtividade do seu laboratório à velocidade do relâmpago e reduz os custos com o novo espectrofotómetro de absorção atómica Sequência Rápida ("Fast Sequential") da **VARIAN**.

As tecnologias patenteadas usadas no **SpectrAA-220FS** introduzem a produtividade do ICP para a AA de chama ao permitir que cada amostra possa ser medida elemento a elemento.

A exclusiva operação Sequência Rápida da **VARIAN** permite completar uma análise de 10 elementos em menos de 2 minutos! Não há no mundo qualquer outro espectrofotómetro de AA que possa atingir este resultado.

A produtividade ainda pode ser melhorada se o **SpectrAA-220FS** usar o sistema diluidor revolucionário SIPS que prepara padrões, dilui amostras, adiciona reagentes, bem como ainda adições de padrões - eliminando a preparação manual de amostras.

Peça-nos catálogos descritivos.

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

varian 

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
Telef.: (01) 8850194
Fax: (01) 8851397



BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:

Portador de Oferendas
Pintura sobre gesso
no muro sul do Túmulo
de Nakht, Tebas.

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 66 - Julho-Setembro 1997

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1050 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 - Telefax: (01) 795 23 49
<http://spq.org>

Director

Mário Nuno Berberan e Santos

Directores-Adjuntos

Miguel Castanho, 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)

Publicidade

DIRECÇÃO:
Miguel Castanho

Tratamento de Texto e Paginação

Ana Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua Alexandre Sá Pinto, 177 - Tel. 364 99 95
1300 LISBOA

Tiragem: 2400 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
Fundação para a Ciência e Tecnologia

2 notícias

4 notícias SPQ

5 notícias IUPAC

7 opinião

8 antologia

10 publicações

11 artigos

Síntese de Compostos Orgânicos
por via Electroquímica

ANA PAULA PAIVA

17 História Breve dos Pigmentos:
2 - Da Arte Egípcia

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL

25 ensino

Cristalização: Síntese de Sais Duplos

CLEMENTINA TEIXEIRA, ANA TAVARES SOUSA
e ISABEL TRIGUEIROS

32 técnicas experimentais

A Espectrometria de Massa
de Ressonância Ciclotrónica de Iões
com Transformada de Fourier

JOAQUIM MARÇALO

42 novos produtos

Prof. Gregorio Weber (1916 - 1997)

Faleceu recentemente o Prof. Gregorio Weber, um cientista cujo impacto da sua longa carreira abriu novos campos no domínio da Química-Física e Bioquímica-Física. Nomeadamente, em resultado da sua investigação, foram criadas muitas das metodologias e técnicas que envolvem espectroscopia de fluorescência e que hoje são de uso comum. De entre os desenvolvimentos pioneiros mais significativos, destacam-se:

- 1) Demonstrou que a extinção de fluorescência pode ocorrer após a formação de complexos moleculares de duração finita, em vez de colisões.¹
- 2) Elaborou a teoria e método de medida da polarização de fluorescência e apresenta, pela primeira vez, a "lei de aditividade da polarização", que foi reequacionada 6 anos mais tarde por Jablonski como a aditividade da anisotropia.²
- 3) Introduziu os derivados Dansilo como sondas capazes de informar sobre a difusão rotacional de proteínas.^{3,4}
- 4) Descreveu o uso da fluorescência de moléculas pequenas como sondas para a viscosidade de micelas.⁵
- 5) Estudou a fluorescência dos aminoácidos aromáticos.⁶
- 6) Aplicou a transferência de energia electrónica ao estudo de proteínas.^{7,8}
- 7) Desenvolveu uma metodologia que permitiu detectar, com grande surpresa geral, a existência de flutuações rápidas na estrutura de proteínas, na escala dos nanosegundos.⁹
- 8) Criou a teoria da fluorimetria de fase diferencial.¹⁰
- 9) Abriu o campo da espectroscopia de fluorescência a pressões elevadas, que se viria a revelar de grande importância no estudo de membranas e agregados de macromoléculas.¹¹

Embora se tenha destacado em domínios associados à espectros-

cofia de fluorescência, Gregorio Weber deu também contribuições importantes em Química das Proteínas. A temática da energética das interações proteína-ligando é um exemplo. Todos estes aspectos estão sumariados no seu livro de 1992, *Protein Interactions*.¹²

Como resultado da sua investigação envolvendo técnicas de fluorescência em conjunto com perturbações térmicas e bariáricas, Weber desenvolveu nos últimos dois anos da sua vida uma nova forma de entender a conformação e associação de proteínas. A nova proposta vai directamente contra a opinião geralmente aceite de que as propriedades do solvente (água) constituem o factor determinante de tais fenómenos. Segundo Weber, eles devem-se à entropia residual muito grande das proteínas. Estes trabalhos aguardam publicação.

Embora as suas contribuições científicas directas tenham um valor inestimável, é talvez mais importante reconhecer que este investigador teve uma outra influência muito positiva na comunidade científica. Ao longo dos anos, demonstrou, dando o exemplo, como devem ser as relações entre pessoas de Ciência: cortesia, respeito, humor e tolerância faziam parte do seu carácter. Adicionalmente, encontrou sempre tempo para auxiliar estudantes e colegas, destacando-se por conseguir facilmente discutir assuntos da sua especialidade a um nível apropriado aos seus interlocutores, independentemente da experiência destes. O seu legado continua frutífero através das inúmeras pessoas que formou e/ou influenciou durante a sua carreira, algumas das quais são responsáveis por centros de investigação de renome, entre os quais o *Laboratory for Fluorescence Dynamics (University of Illinois at Urbana-Champaign, EUA)* e o *Center for Fluorescence Spectroscopy (University of Maryland, EUA)*.

Embora nomeado para o prémio Nobel, Gregorio Weber nunca o recebeu. Em compensação, foi agraciado com várias distinções, a mais importante das quais foi o *Rumford Premium of the American Academy of Arts and Sciences*, o prémio científico mais antigo atribuído nos EUA.



Recebeu também o *Repligen Award for the Chemistry of Biological Processes*, da *American Chemical Society*.

RESUMO BIOGRÁFICO

Gregorio Weber nasceu a 4 de Julho de 1916 em Buenos Aires, Argentina, e completou o seu mestrado na Universidade de Buenos Aires, em 1942. Enquanto frequentou a Faculdade de Medicina, trabalhou como Assistente de Bernardo Houssay, que viria a receber o Prémio Nobel da Medicina em 1947. Por empenhamento pessoal de Houssay, Weber realizou os trabalhos de doutoramento em Cambridge, sob a orientação de Malcolm Dixon, terminando em 1947. A sua tese de doutoramento (*Ph.D.*) representou o início de uma nova disciplina científica, nomeadamente a aplicação quantitativa da espectroscopia de fluorescência à Bioquímica. Manteve-se como investigador independente em Cambridge até que, em 1953, Hans Krebs recrutou-o para o recém criado Departamento de Bioquímica da Universidade de Sheffield. Em 1962 iniciou funções na Universidade de Illinois em Urbana-Champaign. Tornou-se Professor Emeritus em 1986 mas conduziu sempre um programa muito activo de investigação até aos últimos dias da sua vida, em Julho de 1997.

Esteve em Portugal (Lisboa)

no ano de 1974 para participar no encontro *International Meeting on Excited States of Biological Molecules*.^{13,14}

M.C.

REFERÊNCIAS

1. Weber, G. (1948) *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 185-189.
2. Weber, G. (1952) *Biochem. J.*, **51**, 145-155.
3. Weber, G. (1952) *Biochem. J.*, **51**, 155-164.
4. Knoop, J. A. and Weber, G. (1969) *J. Biol. Chem.*, **244**, 6309-6315.
5. Shinitzky, M., Dianoux, A. C., Gitler, C. e Weber, G. (1971) *Biochemistry*, **10**, 2106-2113.
6. Weber, G. e Teale, F. W. J. (1957) *Biochem. J.*, **65**, 476-482.
7. Weber, G. e Teale, F. W. J. (1959) *Faraday Soc. Discussions*, **44**, 185-189.
8. Weber, G. (1960) *Biochem. J.*, **75**, 335-345.
9. Lakowicz, J. R. e Weber, G. (1973) *Biochemistry*, **12**, 4171-4179.
10. Weber, G. (1970) *J. Chem. Phys.*, **66**, 4081-4091.
11. Paladini, A. A. e Weber, G. (1981) *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 419-427.
12. Weber, G., *Protein Interactions*, Chapman and Hall, NY, 1992.
13. Weber, G. (1975) *Proceedings of the International Meeting on Excited States of Biological Molecules*, Lisboa, 1974; J. B. Birks (ed.), Wiley, 363-374.
14. Weber, G. e Mitchell, G. W. (1975) *Proceedings of the International Meeting on Excited States of Biological Molecules*, Lisboa, 1974; J. B. Birks (ed.), Wiley, 72-76.

Prémio Nobel da Química 1997

A Academia Real das Ciências Sueca decidiu atribuir o Prémio Nobel a três investigadores que realizaram trabalho pioneiro sobre enzimas que participam em conversões de ATP (Trifosfato de Adenosina). O prémio foi repartido em duas partes: uma delas foi para Jens C. Skou (Universidade Aarhus, Dinamarca), pela primeira descoberta de um enzima transportador de iões, o Na⁺,K⁺-ATPase, e a segunda foi

dividida entre Paul D. Boyer (Universidade da Califórnia, LA, EUA) e John E. Walker (*Medical Research Council Laboratory of Molecular Biology*, Cambridge, Reino Unido), por estudos relacionados com o modo como o enzima ATP-sintetase catalisa a formação de ATP. Boyer e os seus colaboradores, propuseram, com base em dados bioquímicos, um mecanismo de formação de ATP a partir de ADP (Difosfato de

Adenosina) e fosfato inorgânico. Walker e colaboradores determinaram a estrutura do enzima e confirmaram o mecanismo anteriormente proposto por Boyer.

Informação adicional

Internet: www.kva.se

Bibliografia:

1) Abrahams, J. P., Leslie, A. G.,

Lutter, R. e Walker, J. E. (1994) Structure at 2.8 Å resolution of F1-ATPase from bovine heart mitochondria, *Nature*, **370**, 621-628.

2) Boyer, P. D. (1997) The ATP synthase - a splendid molecular machine, *Ann. Rev. Biochem.*, **66**, 717-749

3) Skou, J. C. e Esmann, M. (1992) The Na⁺,K⁺-ATPase, *J. Bioenergetics. Biomemb.*, **24**, 249-261.

Curso de Formação

Topo-Logias e Método-Logias das Ciências

Este curso decorrerá entre Novembro e Dezembro de 1997, em Lisboa, organizado pelo Centro Interdisciplinar de Ciência,

Tecnologia e Sociedade da Universidade de Lisboa (CICTSUL). Do seu programa constam sessões teóricas e teórico-práticas sobre

As Coleções dos Naturalistas (séc. XIX), **Os Laboratórios de Química** (século XIX) e as **Grandes Exposições** (séc.

XIX). Orientação do curso: Prof. Dr.ª Ana Luísa Janeira (Tel. 01-3961521/2/3, ext. 225, fax 3909352).



AND
A&D INSTRUMENTS

BALANÇAS ELECTRÓNICAS (JAPÃO)

Análíticas e micro-análíticas (resolução até 0,01 mg)

Humidade

Precisão (máx. 60 kg; resolução até 1 mg)

Compactas / portáteis (máx. 12 kg; resolução até 10 mg)

Industriais (máx. 150 kg; resolução até 10 g)

Industriais (máx. 1200 kg)

Contagem (com 300 memórias)

Dinamómetros digitais (máx. 5000 kg)

Impressoras / Interfaces

Com bateria (acumulador)

Ligação a computador. Software operativo

REPRESENTANTE EXCLUSIVO EM PORTUGAL

EN EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

PORTO: Rua de Real, 1210 - A/B - Moreira - Guarda - Tels. (02) 948 69 05 - 948 68 68 - 948 68 47 - Fax (02) 948 61 32 - 4470 MAIA

LISBOA: Campo Mártires da Pátria, 110 - 1.ª - Tels. (01) 352 72 93 - 356 04 54 - 352 85 41 - Fax (01) 352 87 52 - 1100 LISBOA

Encontro dos Presidentes das Sociedades de Química

Realizou-se a 23 de Agosto de 1997, em Genebra após o 36º Congresso da IUPAC, o encontro dos Presidentes das Sociedades Científicas de Química filiadas na IUPAC. Estiveram presentes na reunião 48 Sociedades Científicas, tendo a Sociedade Portuguesa de Química sido representada pelo Secretário Geral.

O tema do encontro foi "O Químico, face à Evolução Estrutural da Indústria Química". A reunião foi organizada pela "Nova Sociedade Suíça de Química" tendo o Presidente (Prof. A. von Zelewski) aberto a sessão. O Secretário Geral (Dr. R. Darms) fez a síntese das actividades regulares da Sociedade e descreveu a sua estrutura organizativa.

Em seguida, O Dr. H. Kandler, da direcção da empresa "Novartis AG", proferiu uma palestra sobre o futuro das Indústrias Químicas e o mercado do emprego para Químicos/Engenheiros Químicos. Após referir as mudanças estruturais que se operaram na Indústria Química, provocadas pela globalização dos mercados e pela forte concorrência, apontou duas grandes

áreas de desenvolvimento da Química: a Química e as Ciências da Vida e a Química e as Ciências de Engenharia. Foi apontada a importância da Inovação e do Desenvolvimento Tecnológico e a relevância da formação adequada de Químicos/Engenheiros Químicos. Os quadros são recrutados num mercado global que exige por um lado uma preparação específica em Química (Doutoramento), e por outro lado um leque alargado de conhecimentos que incluem noções de economia, mercado, legislação etc. As empresas exigem ainda que esta formação esteja concluída o mais cedo possível (um doutoramento aos 28 anos é já considerado demasiado tardio).

Em seguida proferiu uma palestra o Dr. H. Jucker, Presidente do Conselho de Directores da "Alusuisse-Lonza Holding, AG", que descreveu o modo como a partir de uma ideia se pode chegar a um produto final e as questões que se colocam neste processo. Referiu, mais uma vez, as questões associadas à globalização dos mercados, e apontou as novas Indústrias Químicas

como exemplo de Indústrias fortemente dependentes da Investigação e do Desenvolvimento Tecnológico.

Seguiu-se um período de discussão onde foram abordados os temas do emprego, da formação e da Indústria Química em países em vias de desenvolvimento.

Embora o emprego para Químicos/Engenheiros Químicos seja ainda preocupante, pois a era de ouro dos anos setenta passou há muito, detecta-se algum optimismo no seu crescimento a médio prazo, tendo sido anunciado que na Holanda o pleno emprego de Químicos/Engenheiros Químicos é já uma realidade. Por outro lado assistiu-se a uma forte controvérsia sobre a formação desejável para o Químico/Engenheiro Químico. Enquanto que o Presidente da *American Chemical Society* defendia a ideia de uma formação muito sólida em Química, sem grandes preocupações em outras áreas, já os responsáveis Europeus defendiam uma formação mais alargada. Por outro lado, os países desenvolvidos acreditam que a Indústria Química moderna exige um forte investimento

em Inovação e Desenvolvimento Tecnológico, o que pressupõe uma excelente formação de quadros pelas Universidades. Para que a Química/Engenharia Química dos países em vias de desenvolvimento se possa afirmar é pois fundamental formar Químicos altamente qualificados que possam competir com os seus congéneres dos países mais desenvolvidos.

Por fim foi lançada uma palavra de esperança no futuro, baseada na ideia de que a Química é uma Ciência Central com interacções com praticamente todas as outras Ciências Básicas e de Engenharia. O Químico/Engenheiro Químico, pela sua formação, é o elemento que numa equipa interdisciplinar melhores condições tem para dialogar com especialistas das outras áreas afins. Como a evolução recente da Investigação e Desenvolvimento Tecnológico de ponta se situa ao nível molecular, é de esperar que cada vez mais os Químicos sejam chamados a intervir no vertiginoso processo de evolução a que assistimos no final deste século.

JMG Martinho

V Encontro Nacional de Fotoquímica – Braga, 10-11 de Outubro

Teve lugar em Braga, no Campus de Gualtar da Universidade do Minho, o V Encontro Nacional de Fotoquímica. Contou com 75 participantes, maioritariamente nacionais, sobretudo provenientes das Universidades do Minho, de Coimbra, Nova de Lisboa, do Porto, Algarve, do Instituto de Tecnologia Química e Biológica e do Insti-

tuto Superior Técnico. Foi organizado por Hugh Burrows e Maria da Graça Miguel (representante nacional na *European Photochemistry Association*), ambos da Universidade de Coimbra, e por João Ferreira, Mª Elizabete Oliveira, Ana Mª Campos e Teresa Viseu, todos da Universidade do Minho. Foram apresentadas 26 comuni-

cações orais e 16 comunicações em cartaz, organizadas em blocos temáticos (Reactividade Fotoquímica, Porfirinas, Agregados e Sistemas Supramoleculares, Polímeros e Processos Radiativos e Não Radiativos), para além de 2 lições plenárias por cientistas estrangeiros. O programa social incluiu uma visita guiada à interessante Casa-Museu No-

gueira da Silva e uma actuação do Coro Académico da Universidade do Minho. O Encontro terminou com um animado debate, em nota optimista, sobre "O futuro da Fotoquímica em Portugal". Ficou decidido tornar periódica esta série de Encontros, e realizar o próximo dentro de dois ou três anos, na Universidade Nova de Lisboa.

3º Congresso de Radicais Livres

Decorreu em Coimbra, de 19 a 21 de Junho de 1997, o 3º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina. Esta realização conjunta das Sociedades Portuguesas de Química e Bioquímica contou com cerca de 100 participantes. O Congresso foi constituído por 4 simpósios, onde foram apresentadas 12 comunicações orais, cujos temas foram os seguintes: «DNA oxidative damage and repair», «Radical reactions mechanisms, Oxidants and antioxidants», «Bioener-

getics and mitochondrial oxidative changes» e «Cellular oxidative stress and apoptosis». O programa do Congresso incluiu ainda 5 Conferências Plenárias, nomeadamente:

– «Damage and repair». Prof. P. Moradas Ferreira, Univ. do Porto.

– «Nucleic acid damage by free radical metabolites: formation of adducts and their potential roles in carcinogenesis». Prof.ª Ohara Augusto, Univ. de São Paulo.

– «A controlled oxidative stress

model leading to inhibition of cell proliferation: the role of cell cycle inhibitor p21». Prof. Enriques Cadenas, Univ. of Southern California.

– «Ca²⁺ transport and oxidative damage of mitochondria». Prof. Anibal Vercesi, Univ. Estadual de Campinas.

– «Cytotoxic and proliferative effects of oxidized LDL». Prof.ª Anne Nègre-Salvayre Univ. Paul Sabatier – Toulouse.

Foram também apresentadas 39 comunicações, sob a forma

de painéis, das quais foram algumas seleccionadas para apresentação e discussão orais. Foi decidido que o próximo Congresso realizar-se-á em Lisboa em 1999.

Durante o Congresso, foi nomeado para representante do Grupo de radicais Livres da Sociedade Portuguesa de Química, para o próximo encontro, o Prof. Abel Vieira, do Instituto Superior Técnico.

M.L. Alves Mira

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

IUPAC

IUPAC International Conference on Biodiversity and Bioresources-Conversion and Utilization

Phuket, Tailândia
 Novembro, 23-27, 1997
 Prof. Dr. Sakarindr Bhumiratana
 "IUPAC Biodiversity Conference"
 National Center for Genetic Engineering and Biotechnology (BIOTEC)
 National Science and Technology Development Agency (NSTDA) Building
 73/1 Rama VI Road, Banguecoque 10400
 Tailândia
 Tel.: 66-2-6448150-4 ext. 433, 532, 534
 Fax.: 66-2-6448109

International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics

Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil
 Abril, 5-9, 1998
 Dr. Watson Loh
 Instituto de Química-Unicamp
 Caixa Postal 6154
 13083-970-Campinas-SP-Brasil
 Tel.: 55 19 239 3805
 Fax.: 55 19 239 7881
 Internet: wloh@iqm.unicamp.br

I International Conference on Trace Element Speciation in Biomedical, Nutritional and Environmental Sciences

Neuherberg/Munike, Alemanha
 Maio, 4-7, 1998
 First Speciation Conference
 c/o Ulla Schrödel
 GSF - Forschungszentrum Congress Service
 Postfach 1129
 D- 85758 Oberschleissheim
 Alemanha
 Tel.: 089/3187-3030 (-2669)
 Fax.: 089/3187-3362

12th International Conference on Organic Synthesis

Veneza, Itália
 Junho 28- Julho 2, 1998
 Organizing Secretariat
 DEPHA CONGRESS SRL
 Viale Majno, 21
 20122 Milão, Itália
 Tel.: 39 /2/ 76 00 81 90
 Fax.: 39 /2/ 78 24 00
 e-mail: Dephadue@mbox.vol.it

7th International Chemistry Conference in Africa and 34th Convention of the South African Chemical Institute

Durban, República da África do Sul
 Julho, 6-10, 1998
 The Secretary
 7th ICCA & 34th SACI Convention
 Department of Chemistry
 University of Natal
 Durban 4041
 South Africa
 Tel.: 27 31 260 3090
 Fax.: 27 31 260 3091
 e-mail: 7icca@che.und.ac.za

18th Discussion Conference on Macromolecules: Mechanical Behaviour of Polymeric Materials

Praga, República Checa
 Julho, 20-23, 1998
 P.M.M. Secretariat
 c/o Institute of Macromolecular Chemistry
 Academy of Sciences of the Czech Republic
 Heyrovského nám. 2, CZ-162 06 Praha 6
 Czech Republic
 Tel.: 420 (2) 360 341
 Fax.: 420 (2) 367 981
 e-mail: sympo@imc.cas.cz

9th International Symposium on Novel Aromatic Compounds

Hong-Kong
 Agosto, 2-7, 1998
 Prof. Henry N. C. Wong
 Chairman, ISNA-9
 Department of Chemistry
 The Chinese University of Hong-Kong
 Shatin, New Territories
 Hong-Long

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

8th International Symposium on Solubility Phenomena

Niigata, Japão
 Agosto, 5-8, 1998
 Kiyoshi Sawada
 General Secretary of the 8th ISSP
 Department of Chemistry,
 Faculty of Science
 Niigata University, Niigata 950-21,
 Japão
 Tel.: 81 25 262 6265
 Fax.: 81 25 262 6116
 e-mail: issp@sc.niigata-u.ac.jp

XXXIII International Conference on Coordination Chemistry-The Chemistry of Metal Ions in Everyday Life

Florença, Itália
 Agosto 30-Setembro 4, 1998
 33rd ICCS Secretariat,
 Department of Chemistry
 University of Florence,
 Via Gino Caponi,7
 50121 Firenze, Italy
 Tel.: 39-55-245990
 Fax.: 39-55-2478366

21st IUPAC Symposium on Chemistry of Natural Products

Pequim, China
 Outubro, 11-16, 1998
 Prof. Xibai QIU
 Secretariat of ISCNP-21
 c/o Chinese Chemical Society
 p.o. Box 2709, Beijing 100080
 China

SPQ

3º Encontro Nacional de Química-Física da SPQ

Novembro 20-22, 1997
 Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
 Secretariado do 3º Encontro Nacional de Química-Física
 a/c D. Maria José Carapinha
 Edifício Departamental
 Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL
 Quinta da Torre
 2825 Monte da Caparica

XI Encontro Galego Português de Química

Ferrol, Espanha
 Novembro, 26-28, 1997
 Secretaría del XI encontro Galego Português de Química
 Colegio Oficial de Químicos ANQUE de Galicia
 Rúa Urzáiz, 1, 2ª dcha. 36201 Vigo (Pontevedra)
 Tel.: 986 43 79 15
 Fax.: 986 22 06 81

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

Computational Chemistry and the Living World: From Sequence to Function

Chambery, França
 Abril, 20-25, 1998
 Division de Chimie Physique
 Computational Chemistry and the Living World
 Laboratoire de Chimie Physique 11, rue P. et M. Curie
 75005 Paris
 Tel.: 01 44 27 62 70
 Fax.: 01 44 27 62 26

14th International Conference on Physical Organic Chemistry

Florianópolis, Brasil
 Agosto, 16-21, 1998
 Prof. Eduardo Humeres
 Department of Chemistry
 Universidade Federal de Santa Catarina
 Campus Universitário - Trindade
 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil
 Tel.: 55-48-231-9219
 Fax.: 55-48-231-9711
 e-mail: humeres@mbox1.ufsc.br
 humeres@qmc.ufsc.br
 http://www.cfm.ufsc.br/icpoc14/

Euroanalysis X

Basileia, Suíça
 Setembro, 6-21, 1998
 The Congress Secretariat
 Convention Centre, Basel
 P.O.BOX CH-4021
 Basel, Switzerland
 Tel.: 41-46-6862828
 Fax.: 41-61-6862185
 e-mail: congress@messebasel

Euroanalysis XI

Setembro, 3-9, 2000
 Lisboa, Portugal
 Mª Filomena Camões
 Dep. de Química e Bioquímica
 FCUL
 Tel.: 3906138
 Fax: 3909352
 e-mail: fcamoes@fc.ul.pt

Reunião do Conselho da Assembleia Geral da IUPAC em Genebra 29 a 30 de Agosto de 1997

As reuniões bienais do Conselho da Assembleia Geral caracterizam-se normalmente pelo seu carácter rotineiro, no sentido de se ocuparem essencialmente de ratificações de decisões das várias Divisões e Comissões, aprovação de relatórios, contas e orçamentos, bem como de eleições para os órgãos de governo da União, votação da admissão de organizações nacionais como novos membros aderentes da União, votação dos locais propostos para as próximas Assembleias Gerais e Congressos, alterações de estatutos, etc. Em regra a ratificação de decisões das Comissões e Divisões não suscita grandes discussões e tudo se passa rapidamente, votando-se muitas vezes por unanimidade.

Este ano tudo correu como habitualmente, mas houve uma excepção que "fez algumas ondas": Finalmente, após 25 (!) anos de discussões decidiu-se sobre quais os nomes a dar aos

elementos transférmicos. Em 1995 já tinha havido uma proposta da Comissão para a Nomenclatura da Química Inorgânica ("CNIC") respeitante a estes elementos. No entanto não se tomou uma decisão definitiva sobre este assunto, para dar oportunidade à apresentação de comentários. Depois de um inquérito às Organizações Nacionais Aderentes e a representantes da comunidade química de que resultou não haver muitas objecções a se utilizar o nome dum cientista vivo para o dar a um elemento, e tendo em consideração todos os comentários recebidos e as conclusões dum grupo de trabalho da União sobre os elementos transférmicos, a CNIC alterou a sua proposta anterior. A nova proposta foi agora aprovada por larga maioria, embora com um protesto muito vivo da delegação russa e os votos contra dessa delegação e de mais umas poucas (na maioria de países antigos aliados da União Soviética

Elemento nº.	Nome em inglês	Símbolo
101	mendelevium	Md
102	nobelium	No
103	lawrencium	Lr
104	rutherfordium	Rf
105	dubnium	Db
106	seaborgium	Sg
107	bohrium	Bh
108	hassium	Hs
109	meitnerium	Mt

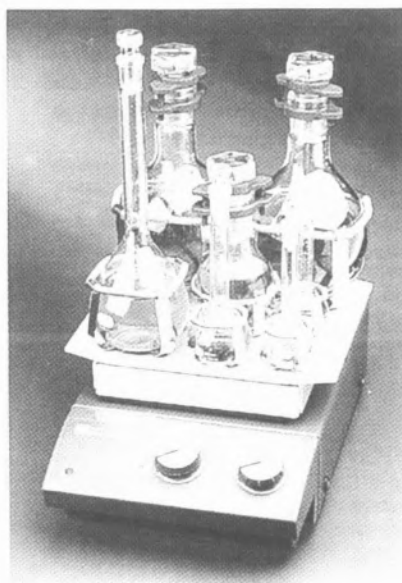
durante a Guerra Fria, o que mostra que o assunto provavelmente não era exclusivamente científico pelo menos para alguns). A delegação da Sociedade Portuguesa de Química votou com a maioria por entender que a nova proposta reflectia um maior respeito pela deontologia científica que a proposta anterior e constituía antes um compromisso tão imparcial quanto possível entre opiniões diversas e não o resultado duma negociação entre organizações com interesses pró-

prios embora divergentes.

Embora seja muito interessante ler, tanto a proposta da CNIC, como também o ponto de vista da delegação russa, deixa-se para outra oportunidade a sua publicação integral, quer traduzida em português, quer do original inglês.

Os nomes que foram decididos são (em inglês) os do quadro anexo.

B.J. Herold



EQUIPAMENTO DE LABORATÓRIO

Agitadores magnéticos com e sem aquecimento
Placas de aquecimento
Agitadores de hélice
Agitadores mecânicos (mov. orbital / horizontal)
Micro-moinhos
Dispersores / homogeneizadores (ultra-turrax)
Viscosímetros
Banhos termostáticos / termostatos imersão

Banhos maria com e sem agitação
Bombas peristálticas
Destiladores / evaporadores rotativos
Medidores de temperatura
Reactores de laboratório
Câmaras de decomposição
Calorímetros

DISTRIBUIDORES EM PORTUGAL



PORTO: Rua de Real, 1210 - A/B - Moreira - Guarda - Tels. (02) 948 69 05 - 948 68 68 - 948 68 47 - Fax (02) 948 61 32 - 4470 MAIA
LISBOA: Campo Mártires da Pátria, 110 - 1º - Tels. (01) 352 72 93 - 356 04 54 - 352 85 41 - Fax (01) 352 87 52 - 1100 LISBOA

O Ensino da Nomenclatura Química

M. FILOMENA G.F. CRUJO CAMÕES*

Para tudo há regras na vida. Elaboradas por quem de direito, com base na lógica e na razoabilidade, elas destinam-se a normalizar o comportamento, de modo a facilitar a convivência e a comunicação. O seu não cumprimento, por desconhecimento, ou por oposição, pode trazer dissabores de maior ou menor monta aos prevaricadores e prejuízos a quem indirectamente possa ter sido afectado por tal acção.

A instituição reputada, onde os Químicos se fazem representar e em que delegam, entre outros, o debate e a elaboração de propostas de Nomenclatura Química, é a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). A representação nacional junto da IUPAC está a cargo a SPQ (Sociedade Portuguesa de Química). Para além do *Journal of Pure and Applied Chemistry*, órgão oficial de publicação mensal da IUPAC, esta procede ainda à publicação e revisão regulares de livros de nomenclatura de vários ramos da Química (Blackwell Scientific Publications, Oxford - U.K.) Um deles é o "Red Book", de Química Inorgânica (ed. G.J. Leigh) havendo outros como sejam o "Orange Book" de Química Analítica, o "Green Book", de Quantidades Unidades e Símbolos em Química-Física, o "Gold Book", de Terminologia Químicos e os de Química Orgânica e Macromolecular, de outras cores. Em todas as publicações há, além do mais, uma preocupação de coerência, de modo que uma regra estabelecida numa, seja observada nas outras.

Sendo um órgão internacional, a sua língua de trabalho é o inglês, o que para além das questões de inerentes aos conceitos, grandezas, métodos, procedimentos, etc., acarreta para os químicos de língua mãe diferente, o problema adicional da interpretação e tradução. É esse o caso dos portugueses.

Por muito interessante que possa ser a diversidade de opiniões, há alturas em que se nos exige a versão oficial das coisas. Uma dessas alturas, é, por exemplo, nos exames nacionais.

Não havendo em Portugal um livro único, nem um mecanismo de validação dos livros escolares, observa-se um proliferar de livros que, ou ignoram, ou fazem interpretações abusivas das recomendações da IUPAC. Essa situação pode ter efeitos duplamente negativos, pois, ao transmitirem uma mensagem errada, estão adicionalmente a veicular uma ideia de pseudo-modernidade, levando, inclusivamente, colegas menos informados a pensar

que "agora é assim", que essa é a nova nomenclatura, apressando-se a adoptá-la, denegrindo até a correcta! A situação é ainda mais agravada, quando se faz referência à existência da IUPAC, dando a entender que o que se diz está perfeitamente sancionado e de acordo com as regras daquele organismo, logo conferindo-lhe elevado grau de verosimilhança.

Poderia exemplificar com vários casos, mas um há, em particular, que parece querer institucionalizar-se na escrita de fórmulas químicas; o "HO" em vez de "OH".

Para escrever HO, invoca-se a "regra da ordem de electronegatividades", justificando-se a escrita pelo facto de o Hidrogénio ser mais electropositivo que o Oxigénio, logo devendo escrever-se antes deste (Red Book, p. 50, I-4.6.1.2; p. 244, Table 4, 1990). Só que a electronegatividade não é o único critério para escrita de fórmulas e, portanto, não deve ser observado cegamente. Nos compostos biatómicos, com um elemento metálico, de facto, escreve-se primeiro o símbolo do elemento mais electropositivo e depois o do outro elemento. Tal corresponde à ordem de leitura na língua inglesa; ex: NaCl-*sodium chloride*. Noutra língua a fórmula será a mesma, podendo na linguagem oral, variar a ordem de citação

dos elementos, ex: NaCl-cloreto de sódio. O ião poliatómico OH⁻, *hidróxido*, não é abrangido pela regra anterior. Ele surge por exemplo no composto NaOH-*sodium hydroxide* (Red Book, pg. 109, 1990), hidróxido de sódio.

As fórmulas químicas, além de representarem os símbolos químicos dos elementos que constituem a espécie em causa e a respectiva proporção, traduzem também informação adicional de carácter estrutural. Assim, a fórmula NaOH diz-nos que há uma ligação entre o ião Na⁺ e o ião OH⁻, através do elemento O (Red Book, pgs. 52 e 53, I-4.6.3 e I-4.6.4, 1990).

Qualquer dúvida que possa surgir a este respeito é facilmente desfeita pela consulta de qualquer publicação da IUPAC, sendo as referências acima, apenas exemplos.

Os professores e os livros são veículos rápidos e extensos de propagação da informação, daí que os primeiros e os autores dos segundos se devam esforçar, certificando-se da correcção do que dizem e escrevem, junto das fontes fidedignas, antes de se lançarem na sua missão.

* Prof. Assoc. Agreg. Química FCUL
Membro Titular da Comissão V.5-Química
Electroanalítica da IUPAC



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Condutoímetros - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

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

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

A Investigação Científica em Portugal

Com que pompa ouvi uma vez dizer, em provas de concurso, a um catedrático sabedor, que em Portugal não havia nem podia haver investigação científica! Dizendo isto, olhava-me de soslaio para notar uma impassibilidade que havia de contundir com o seu orgulho de desastrado pregoeiro anticientífico! Já ao tempo clínicas estrangeiras tinham adoptado a angiografia cerebral na prática corrente e davam a melhor atenção à leucotomia prefrontal, ambas, felizmente, inovações portuguesas.

E prosseguia em tom de censura, a que a sua situação e a gravidade com que proferia as suas palavras davam especial colorido. Como se numa terra onde se não sabe o que há feito nos outros países se pudesse fazer investigação!

Este catedrático proclamava o derrotismo científico e o seu brado tinha ressonância no meio escolar, onde possuía prestígio, fazendo lavrar a descrença duma incompetência colectiva, quando era apenas pessoal.

Este professor nunca conviveu com cientistas estrangeiros; raríssimas vezes atravessou a fronteira, mesmo em passeio turístico, contentando-se em ler e defender com entusiasmo doutrinas alheias. Era a negação do investigador, de isso tinha a consciência, e como o irritava essa inferioridade, negava a vantagem de se estimular entre nós a investigação.

Se cito este exemplo, a que outros, embora menos expansivos e agressivos, podia juntar, é porque há pessoas incapazes de fazer investigação, por desejarem desde logo chegar a resultados brilhantes, o que infeliz-

mente nem sempre sucede, e não têm o menor entusiasmo em seguir determinado caminho experimental a fim de obter certo objectivo, embora modesto, mas sempre útil.

Depois, é mais fácil repetir o que dizem os livros e revistas, especialmente quando os outros têm dificuldade em consultar as origens. Vivem estes catedráticos unicamente de ciência alheia, esquecendo que ao professor universitário cabe outra missão a realizar.

O meio científico português está ainda muito apegado a um passado de que precisa afastar-se, procurando contribuir para o progresso da ciência, aspiração máxima dos centros universitários.

Pode dizer-se que a prática do ensino corrente não é compatível com a investigação científica. Não é exacto. Em Medicina, por exemplo, com o auxílio de assistentes devotados ao ensino e à investigação, um e outra se podem acumular com um pouco de boa vontade.

Há quem pretenda separar as duas funções, o que nem sempre é possível, especialmente em pequenos países como o nosso. Quando muito, poder-se-ia criar uma categoria de investigadores, separando do ensino os professores ou assistentes que tivessem dado provas inequívocas do seu valor no campo da investigação. Seria uma espécie de prémio aos que, em trabalhos anteriores, tivessem marcado a sua individualidade científica.

O que não se pode admitir é que professores com responsabilidade de ensino, reconhecendo a sua insuficiência para trabalhos de investigação, desencoragem os novos a tri-

lhar essa orientação. As Universidades não podem nem devem ser constituídas por aqueles que apenas se contentam com a ciência feita. Perdem a sua característica máxima. Não há o direito de pretender diminuir o dinamismo que marca a situação destes centros de actividade investigadora em todo o mundo. Temos por obrigação enfileirar ao lado de aqueles que estimulam os que querem progredir e concorrer com o seu esforço para o bem comum.

Aos que, chegando ao professorado, julgam ter alcançado o máximo da carreira, devemos dizer-lhes que é necessário mais alguma coisa do que repetirem-se, anualmente, nas suas lições.

Por que não se exige aos professores, de tantos em tantos anos, a prova da sua actividade em trabalhos e publicações, podendo ser irradiados os que provarem a sua incapacidade em produção científica? Porquê deixar pulular essa categoria de mestres inactivos, espalhados pelas diversas Faculdades, e que não passam de ser o eco dos livros, sem contribuição de trabalhos próprios, nem referência à sua observação pessoal?

A época da dialéctica estéril passou. Hoje, o professor tem outras obrigações a cumprir, novas iniciativas a tomar, inéditas aspirações a propor aos seus colaboradores, esforçando-se por alcançar, na assiduidade dum trabalho bem condensado, novas aquisições.

Tem-se dito que a investigação científica só é útil quando são bons os resultados. E fala-se no elemento sorte, ou diz-se mesmo ser o melhor factor que auxilia os investigadores felizes. Talvez em alguns casos, possa favorecer os resultados. E digo

talvez, pois ignoro o que seja a sorte nesta espécie de trabalho. Se não bafejou o investigador, é porque ele não soube condicionar convenientemente as experiências, porque lhe faltaram particularidades essenciais, porque não atendeu a todas as circunstâncias em que podia produzir-se um resultado compensador.

Basta teimar, voltar ao início, se há uma ideia ou programa a conduzir a série de experiências realizadas.

A persistência que depende da vontade, mais do que os arroubos de inteligência, consegue vencer dificuldades que, num dado momento, podem considerar-se insuperáveis. Já [Ramón y] Cajal lhe chamou a virtude dos modestos.

Quantos desalentos vêm perturbar os investigadores! Muitos tive; mas a minha vontade de triunfar acabou por os dominar. Lembremo-nos duma

sentença, que julgo ser de Payot, e que é uma grande verdade: «Toda a obra notável que se consegue em arte ou ciência é o resultado de uma grande paixão ao serviço de uma grande ideia».

Esta frase leva-me para outro aspecto da investigação, a ideação do trabalho a elaborar. Não é só a experimentação que conduz ao sucesso; esta é, em geral, o meio de realizar uma obra, de obter uma certa finalidade.

Antes de tentar um determinado trabalho científico é necessário que a elaboração mental indique o caminho a seguir, e se estudem os meios para alcançar o desejado objectivo, tomando em consideração todas as etapas a realizar, apreciando os diversos contratempos que possam aparecer e a forma como devem ser resolvidos.

Sem meditação, todo o esforço será inútil. As experiên-

cias só terão sucesso quando assentem em base sólida e sejam conduzidas com ânimo vivo, para fazer realçar todos os resultados úteis no trilho que as há-de levar a bom termo.

É necessário, além disso, que o investigador tenha, como diz Cajal, «fé robusta em si mesmo, sem a qual nenhuma investigação alcança termo feliz».

Por outro lado, o investigador não pode dispersar-se, tem de viver dia e noite o seu objectivo, deixar-se dominar por completo pela sua ideia que, ininterruptamente, vai tomando modalidades diferentes no constante labutar do pensamento, apresentando ora perspectivas felizes ora dificuldades tremendas, que é necessário vencer na luta iniciada.

in *Confidências de um investigador científico*, Lisboa (1949)



Egas Moniz (1874-1955)

António Caetano de Abreu Freire Egas Moniz nasceu em Avanca, em 29 de Novembro de 1874. Foi educado pelo seu tio, abade de Caetano Sá Freire, até se inscrever no curso de Medicina da Universidade de Coimbra. Especializou-se em Bordéus e Paris, tendo-se tornado professor da Universidade de Coimbra em 1902. Em 1911 ocupou a recém-criada cátedra de Neurologia da Universidade de Lisboa, lugar que manteve até à sua morte.

Entrou na política em 1903, tendo sido deputado até 1917, ano em que foi nomeado Embaixador de Portugal em Espanha. Nesse mesmo ano foi nomeado Ministro dos Negócios Estrangeiros. Presidiu à delegação portuguesa na Conferência de Paz de Paris de 1918.

Descobriu a angiografia cerebral e a leucotomia pré-frontal. Pelo valor terapêutico desta última técnica no tratamento de algumas

psicoses, recebeu o Prémio Nobel de Fisiologia ou Medicina de 1949 (partilhado com o suiço Walter Rudolf Hess), único até hoje concedido a portugueses. Entre as suas obras mais importantes contam-se as seguintes: *A vida sexual (fisiologia e patologia)*, 1901; *A neurologia na Guerra*, 1917; *Um ano de política*, 1920; *Júlio Dinis e a sua obra*, 1924; *O padre Faria na história do hipnotismo*, 1925; *L'angiographie cérébrale, ses applications et résultats en anatomie, physiologie et clinique*, 1934; *La leucotomie préfrontale. Traitement chirurgical de certaines psychoses*, 1937; *Clinica dell'angiografia cerebrale*, 1938; *Die cerebrale Arteriographie und Phlebographie*, 1940; *Ao lado da Medicina*, 1940; *Trombosis y otras obstrucciones de las carótidas*, 1941; *História das cartas de jogar*, 1942; *Conferências médicas*, 1945-1947; *Die präfrontale Leukotomie*, 1949; *Confidências de um investigador científico*, 1949.

Accord para Excel e Access (Uma ferramenta Química)

JOÃO PAULO LEAL*

O comentário que aqui se apresenta não é a um programa propriamente dito, mas sim a dois adicionais ("Add-On" em inglês) que vêm trazer novas possibilidades a utilitários incluídos no pacote Office. Trata-se do *Accord 2.0* para *Excel* e do *Accord 1.1a* para *Access*, produzidos pela *Synopsys* e gentilmente oferecidos à Sociedade Portuguesa de Química (SPQ). O primeiro deles exige *Windows 3.1* e *Excel 4.0* ou versões superiores, pede 2.5 MB de disco e 2 MB de memória. O segundo é mais guloso e para além do *Windows 3.1* (a correr num 486) e do *Access 2.0* necessita de 8 MB de disco e outros tantos de memória. E posto isto, vamos ver o que eles fazem.

O *Accord* para *Excel*, transforma a vulgar folha de cálculos numa folha que passa a entender alguma química. Após a instalação aparece uma nova barra de tarefas com uma série de novos ícones, bem como um novo menu "Drop-down" intitulado "Chemistry" (desculpem-me os puristas mas nisto de computadores há termos que são danados para traduzir). Embora a função de cada um dos ícones não sejam imediatamente clara, parando sobre eles aparece uma etiqueta amarela com a descrição da operação como é normal nos programas da família *Microsoft*.

Podemos agora abrir um dos exemplos fornecidos com o programa e aparece-nos uma folha aparentemente idêntica a qualquer outra. Mas basta um duplo-clique no nome de um dos compostos listados para aparecer a fórmula estrutural do mesmo (Fig. 1).

E tal como outra informação essas fórmulas podem ser criadas, copiadas, cortadas e coladas para outras células da folha. É possível ainda efectuar pesquisas sobre as fórmulas, não só usando como critério os átomos que a compõem (fórmula bruta) mas, pesquisando também por sub-estrutura ou grupo funcional. As condições para a pes-

quisa são facilmente introduzidas numa caixa de diálogo. O resultado, que consiste num pequeno "workbook" adicional, pode depois ser trabalhado à parte. Por exemplo, pode ser ordenado, para além dos modos clássicos numa folha de cálculo, por semelhança entre as estruturas. Para além disso a pesquisa pode ser estereoquimicamente orientada reconhecendo, por exemplo, moléculas como alenos, olefinas ou complexos organometálicos octaédricos diferenciando os respectivos isómeros.

Existem também três botões na barra de tarefas que permitem a partir da fórmula estrutural calcular a fórmula bruta, a massa molar e a composição percentual de cada um dos elementos. São cálculos simples mas sempre úteis, tanto mais que podem ser incluídos em outros cálculos mais elaborados.

Falta apenas dizer que as estruturas podem ser transferidas individualmente de e para o programa utilizando o "Clipboard" ou em alguns

casos (p. ex. *ChemDraw* e *ISISDraw*) por conversão de ficheiros.

Depois de tudo isto para o *Excel*, o que dizer do *Accord* para *Access*. Talvez baste dizer que segue a mesma filosofia e que adapta as várias operações que o *Access* possui para que possam reconhecer estruturas químicas. Imagine as possibilidades de uma base de dados relational em que um ou mais dos seus campos são estruturas químicas. Só mesmo experimentando. Recomenda-se.

NOTA FINAL

O *Accord* para *Excel* e para *Access* tem versões para Mac, mas não foram testadas. Qualquer informação adicional pode consultar-se em <http://www.synopsys.co.uk>

* Dep. Química, ITN, Sacavém.

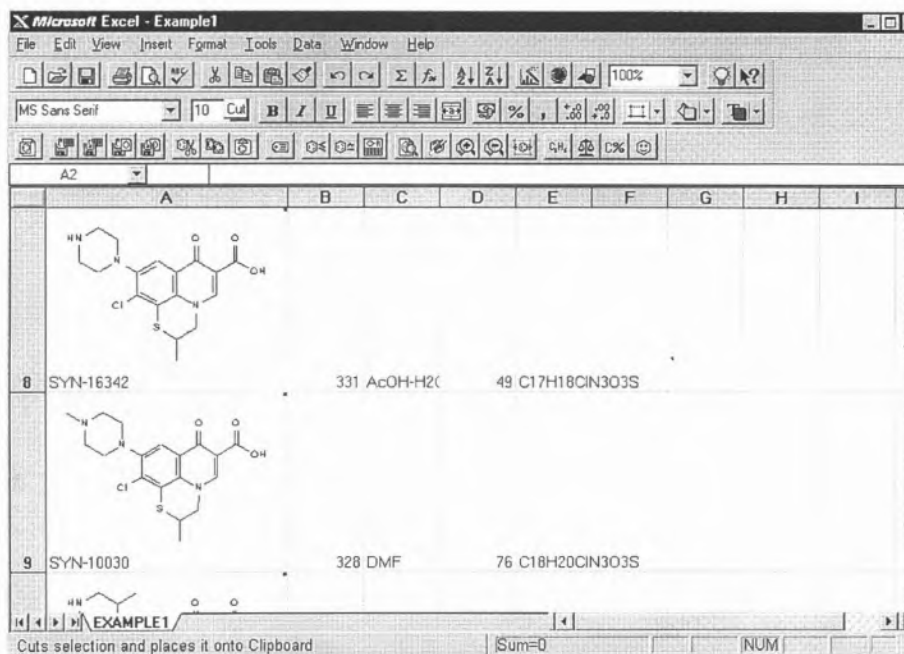


Fig. 1 - Ecrã do *Excel* com o *Accord* mostrando a nova barra de ferramentas e as fórmulas estruturais.

Síntese de Compostos Orgânicos por via Electroquímica

ANA PAULA PAIVA *

A síntese electroquímica de compostos orgânicos é um ramo da ciência já com cerca de 150 anos, ao longo dos quais extensa actividade científico-laboratorial tem sido empreendida. Pretende-se, com este trabalho, divulgar as particularidades e vantagens de aplicação desta metodologia. Após um breve relato da respectiva evolução histórica, apresentam-se genericamente as características essenciais das reacções electroorgânicas em solução, ilustradas com exemplos significativos. A projecção actual e perspectivas futuras de aplicação industrial desta alternativa de síntese são também analisadas e discutidas.

INTRODUÇÃO

A primeira reacção de síntese orgânica envolvendo o uso de electricidade levou à formação de ligações carbono-carbono, as quais se podem considerar quase como que a "essência" da química orgânica. Com efeito, as observações preliminares de Faraday, em 1834, de que havia evolução de etano e dióxido de carbono durante a electrólise de soluções aquosas de sais de ácido acético [1], levaram Kolbe a estudar as potencialidades de aplicação de tal descarboxilação electrolítica [2], o que conduziu ao estabelecimento dos patamares da síntese electroorgânica que ainda actualmente são bastante utilizados e cujo procedimento ainda guarda o nome do seu descobridor - reacção de Kolbe.

Kolbe electrolisou soluções aquosas de semi-ésteres de ácidos gordos e verificou a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, resultante da dimerização dos respectivos esqueletos hidrocarbonados, acompanhada de descarboxilação [2]. O mecanismo desta reacção tem sido alvo de discussão em anos recentes, devido essencialmente aos avanços de conhecimento acerca dos fenómenos de electroadsorção frequentemente associados a estes processos [3,4].

A reacção de Kolbe é apenas um

exemplo bem conseguido de uma síntese electroorgânica que foi possível levar a cabo com os conhecimentos científicos do século passado. Promover a passagem de uma corrente eléctrica, mesmo constante, através de soluções contendo compostos orgânicos, dificilmente conduz à formação selectiva dos produtos esperados. Assim, os esforços de investigação empreendidos no estudo de electrólises de soluções de compostos orgânicos, envolvendo a aplicação de corrente eléctrica constante e reactores muito simples, encontram-se compilados num livro da autoria de F. Fichter [5], da década de 40, donde sobressai, na maior parte dos casos, a grande complexidade das misturas reaccionais resultantes de tais tratamentos.

A década de 60 assistiu a um grande avanço na implementação do método, como consequência directa do desenvolvimento das técnicas electroanalíticas. Com efeito, data desta época uma intensificação dos estudos de determinação de potenciais de oxidação e redução de variadas moléculas orgânicas [6]. Houve também um interesse crescente na investigação das características de radicais iónicos, espécies intermediárias importantes em oxidações e reduções, nomeadamente após a descoberta de que a redução de Birch envolvia espécies radicalares do tipo aniónico. No entanto, o grande impulso de divulgação que o método teve na época ficou a dever-se ao início da produção industrial, em larga escala, de adiponitrilo a partir da electrohidrodimerização de acrilonitrilo, empreendida pela firma Monsanto em 1964 - 1965 [6,7]. O processo ainda se mantém em laboração actualmente, apesar de ter vindo a sofrer um número considerável de ajustes ao longo do tempo, tendentes a rentabilizá-lo o mais possível [7].

O sucesso comercial da referida electrossíntese suscitou o interesse quer de químicos orgânicos de síntese quer de electroquímicos, e o progresso desses esforços, inicialmente bastante lento devido ao baixo nível de conhecimento sobre os mecanis-

mos das reacções electroorgânicas, tem vindo mais recentemente a ser significativo, particularmente nos últimos dez anos [6]. Todavia, sendo necessária uma colaboração estreita entre estas duas áreas da química para um avanço efectivo deste ramo científico, têm sido essencialmente os estudos de carácter electroquímico que mais abundam, pelo que os objectivos electrossintéticos propriamente ditos são frequentemente ultrapassados pela investigação de aspectos exclusivamente mecanísticos.

Não pretendendo ignorar a importância da via electroquímica em fase sólida-gasosa na obtenção dos denominados fulerenos e derivados de inclusão com eles relacionados [8], é objectivo deste trabalho a apresentação dos principais tipos de reacções electroorgânicas em solução e divulgar os aspectos mais recentes da sua implementação.

REACÇÕES ELECTROORGÂNICAS DIRECTAS

Este tipo de reacção inicia-se por uma transferência electrónica directa entre espécies em solução e um eléctrodo. Tal transferência electrónica provoca a oxidação ou redução do substracto orgânico, originando intermediários reactivos que, consoante o processo envolvido, são de diferente natureza - Figura 1.

São estes intermediários que, no seio da mistura reaccional, reagem entre si para originarem os produtos de síntese - há casos, no entanto, em que os intermediários reagem enquanto adsorvidos à superfície do eléctrodo [9].

A escolha do potencial eléctrico a aplicar no eléctrodo de trabalho é extremamente importante, uma vez que é este parâmetro electroquímico que determina a extensão e a velocidade da transferência electrónica substracto-eléctrodo; todavia, no planeamento de uma electrossíntese orgânica, para haver selectividade, é também necessário um controlo criterioso e imaginativo da química dos

Substrato orgânico R

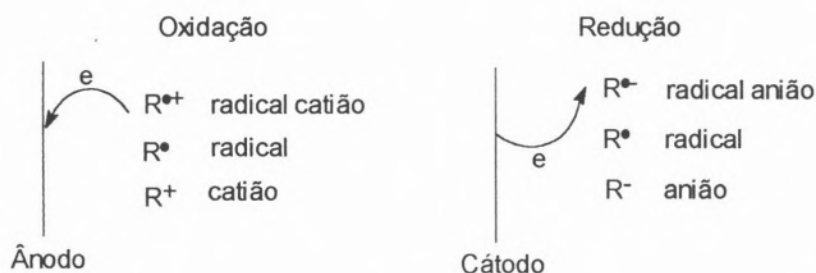


Fig. 1. - Tipos fundamentais de intermediários reactivos durante os processos de oxidação e redução electródica.

intermediários reactivos que se formam [9], pelo que o estudo dos processos electrossintéticos deste tipo é, sem dúvida, um desafio fascinante.

Exemplos de reduções catódicas directas

Incluído no vasto grupo das electro-reduções de alcenos que originam hidrodímeros, o processo Monsanto de transformação do acrilonitrilo em adiponitrilo merece especial referência. Assim, a respectiva reacção catódica pode ser representada por (1),

sendo dois dos possíveis mecanismos de electro-redução do substrato orgânico apresentados na Figura 2.

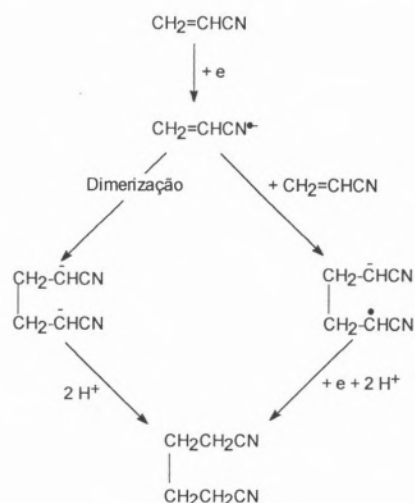
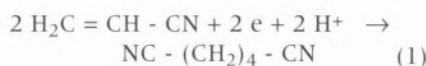


Fig. 2. - Dois dos mecanismos possíveis para a electrohidrodimerização do acrilonitrilo a adiponitrilo.

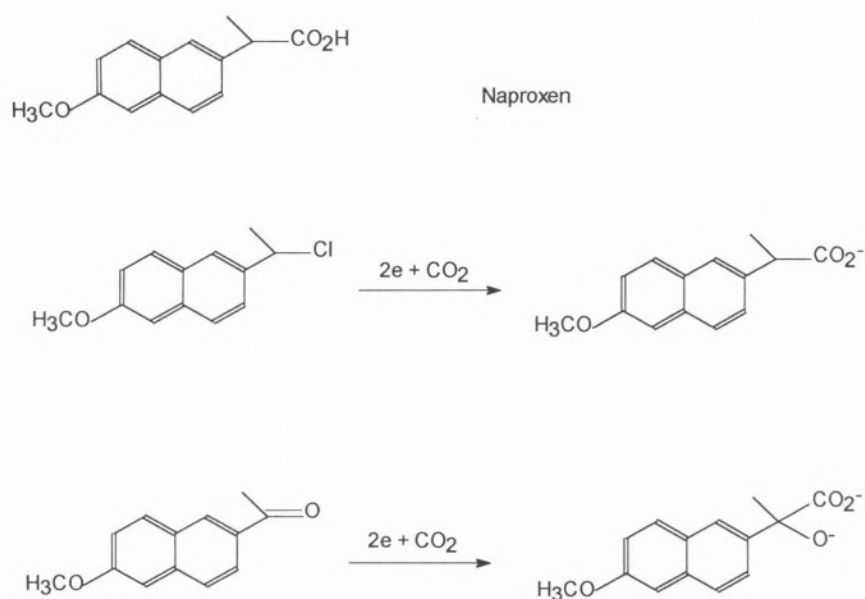


Fig. 3. - Exemplos de carboxilações catódicas.

Para além dos referidos, há ainda possibilidade de ocorrência de outros patamares mecanísticos; por exemplo, tem sido também considerada a formação do dianião de acrilonitrilo (ACN) por transferência de

2 electrões, prosseguindo a sequência reaccional com a dimerização por acoplamento com uma molécula neutra de ACN e subsequente protonação do dianião resultante [10]. No entanto, há ainda diversos outros mecanismos possíveis que podem eventualmente coexistir [7], dependendo provavelmente das condições experimentais específicas adoptadas. Pormenores recentes do processo industrial em si - em termos do tipo de célula e electrodos, electrolito suporte, eficiência e selectividade de produção de adiponitrilo, eficiência de corrente -, estão disponíveis na literatura especializada [7, 10].

A redução catódica de moléculas orgânicas origina usualmente carbaníons que podem reagir selectivamente com um agente electrófilo, por exemplo, dióxido de carbono, provocando-se deste modo uma "carboxilação catódica". É esta reacção que é seguida para a síntese de

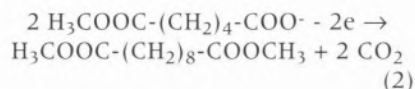
drogas anti-inflamatórias, por exemplo, do denominado "naproxen", a partir de um derivado cloretado [11] e de uma cetona [12], Figura 3. Estas reacções já foram testadas à escala piloto [9].

Outro tipo importante de redução catódica em moléculas orgânicas são as chamadas "reações de clivagem", muito utilizadas na eliminação de grupos protectores e que levam à formação de substractos de modo selectivo. Esta tem sido uma importante área de investigação na Universidade do Minho [13,14]. Por outro lado, a redução catódica da L-cistina produz a cisão da sua ligação enxofre-enxofre e a formação da L-cisteína, processo que também já foi testado à escala piloto, com resultados prometedores [9,15].

Exemplos de oxidações anódicas directas

Um exemplo imprescindível de uma oxidação anódica directa é, como se referiu na Introdução, a síntese de Kolbe. Por estranho que pareça, esta reacção continua a ser a única síntese electroorgânica a merecer referência em alguns livros de texto de química orgânica geral mais usuais, tais como o de Graham Solomons [16], autor mundialmente consagrado, mas não é mesmo sequer mencionada em muitos outros.

A tecnologia necessária para a oxidação anódica do monoácido de metilo (na forma de sal alcalino) a sebacato de dimetilo - intermediário importante na síntese do nylon 6,10 e para a indústria da borracha -, está perfeitamente dominada por algumas empresas industriais [6,10], mas o processo ainda não é explorado comercialmente [10]. A reacção geral que sumaria a transformação é a (2), apresentando-se de seguida - Figura 4 - o mecanismo geral associado.



Em termos de síntese de novos produtos, é a síntese de Kolbe mista que presentemente tem sido mais investigada [1,4,9]. Com efeito, usando dois ácidos carboxílicos parcialmente neutralizados, a sua oxidação anódica directa resultará na mistura

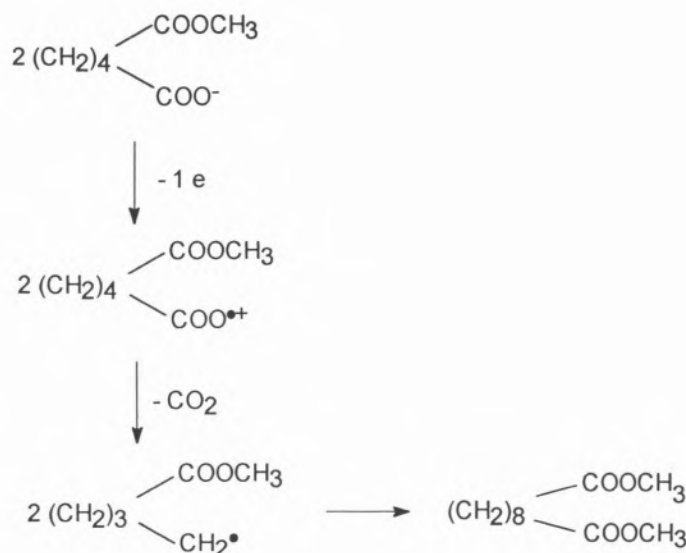


Fig. 4. - Mecanismo geral associado à síntese de Kolbe do sebacato de dimetilo.

estatística de três dímeros, (3), cujas concentrações se podem controlar de modo a favorecer a síntese do dímero misto.

síntese são as metoxilações. Para isso, promove-se a oxidação anódica directa de um substrato orgânico a um radical catião que, dissolvido em

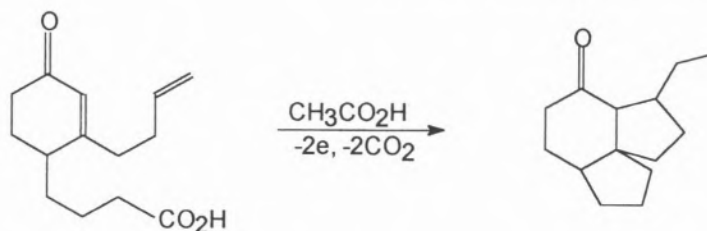
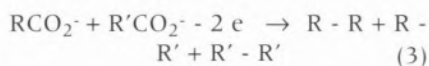


Fig. 5. - Um exemplo de uma reacção de Kolbe precedida por um rearranjo intramolecular.



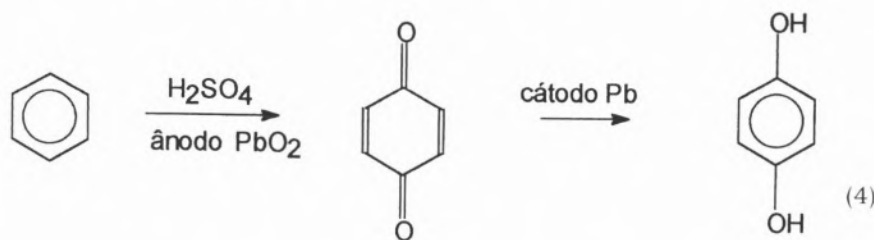
R, R' - grupos substituintes

Outra perspectiva útil neste tipo de síntese é a que resulta do rearranjo intramolecular rápido que pode ocorrer antes do acoplamento, apresentando-se na Figura 5 um exemplo relativamente recente em que esta potencialidade é explorada [9].

Um outro tipo de oxidação com grandes potencialidades em electros-

metanol, vai imediatamente reagir com o solvente, ao que se seguem a perda de outro electrão e próton para originar o produto final [4,9]. Na Figura 6 são apresentados dois exemplos deste tipo de reacção [6,9,17,18]. A transformação do p-cresol a 4-hidroxi-benzaldeído é um processo industrial em curso [6,9], que ilustra a necessidade de utilização de grupos protectores para evitar reacções indesejáveis, procedimento muito à semelhança do que se utiliza em química orgânica convencional.

Pelo interesse que despertou industrialmente, tendo já sido uma via processual várias vezes testada à escala piloto [10], é pertinente referir a oxidação anódica do benzeno a benzoquinona e posterior redução catódica deste intermediário a hidroqui-



nona, de acordo com o esquema apresentado em (4).

Para esta transformação electroquímica é proposto o uso de uma célula de electrólise equipada com uma membrana de troca cationica e electrodos de óxido de chumbo e de chumbo para ânodo e cátodo, respectivamente [10].

REACÇÕES ELECTROORGÂNICAS INDIRECTAS

As reacções electroorgânicas indirectas ocupam um lugar de destaque cada vez maior no panorama da electrossíntese de moléculas orgânicas. O método baseia-se na possibilidade de utilização de um sistema redox que, por transferência electrónica com um eléctrodo, adquire a capacidade de oxidar ou reduzir o substrato orgânico, sendo depois novamente regenerado por novo contacto electrodico. Assim sendo, o sistema redox vai sendo sucessivamente reciclado o que faz com que, na essência, funcione como um catalisador [4,17]. Esta é, aliás, uma das grandes vantagens das electrossínteses indirectas: não é necessário o uso estequiométrico de reagentes tóxicos e/ou excessivamente caros os quais, mesmo se usados no sistema redox, não produzem efluentes. Por outro lado, há reacções directas que se inibem por corrosão dos electrodos ou

adsorção indesejada de espécies à superfície dos mesmos, pelo que estes inconvenientes também podem ser evitados por utilização do método indirecto. Adicionalmente, quando a adopção do uso do sistema redox é possível, as reacções acopladas ocor-

rem, em geral, a um potencial eléctrico menor do que o necessário para as correspondentes electrossínteses directas [6].

Exemplos de reacções electroorgânicas indirectas

Também aqui há já alguns processos usados industrialmente e outros com grande probabilidade de o virem a ser.

Um dos tipos de electrossíntese indirecta que se tem vindo a utilizar com bastante sucesso é o que se baseia no sistema redox Ce(III) / Ce(IV) em solução aquosa de ácido metano-sulfónico, que permite quer a oxidação selectiva de toluenos a benzaldeídos, quer de naftalenos e antracenos às correspondentes quinonas [19,20]. Está previsto para 1998 o início da laboração de um complexo industrial no Canadá que, baseado neste processo, promoverá a oxidação do naftaleno a naftaquinona, intermediário em seguida sub-

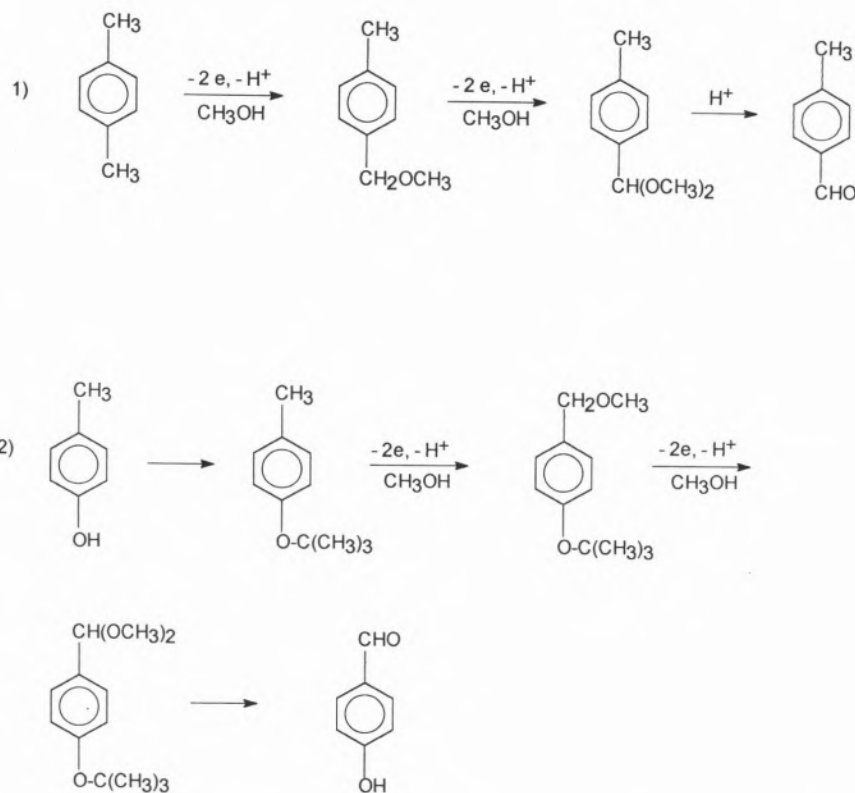


Fig. 6. - Dois exemplos de metoxilações: 1) conversão do p-xileno a p-metil-benzaldeído [16,17]; 2) conversão do p-cresol a 4-hidróxi-benzaldeído [6,8].

metido a uma reacção de Diels-Alder com butadieno para originar a antraquinona - Figura 7 - [9], composto muito utilizado como catalisador na indústria do papel [6].

também usa as condições experimentais propostas por Sharpless [23] para esta conversão. O sistema redox é, para este caso, um complexo de ósmio com um ligando quiral

emulsão aquosa-orgânica. Assim, o complexo é que vai oxidar o substrato orgânico, sendo depois continuamente regenerado, na interface aquosa-orgânica, pelo ião ferricianeto que, por sua vez, é regenerado no ânodo, Figura 8.

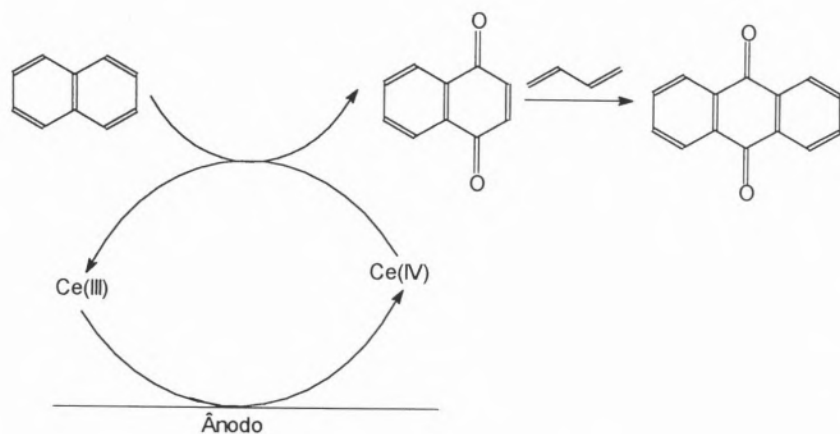


Fig. 7. - Conversão do naftaleno a antraquinona envolvendo uma electrossíntese indirecta.

Outro exemplo relevante e de interesse para a indústria farmacêutica é o da oxidação de alcenos a dióis opticamente activos, em que a alternativa electroquímica [21,22]

como o 4-clorobenzoato de hidroquinidina [21]. Esta electrossíntese indirecta é ainda mais elaborada do que as usuais, na medida em que utiliza dois sistemas redox e uma

Vantagem nítida conseguida pela adopção da electrossíntese indirecta nos dois exemplos acima referidos É a possibilidade de uso de pequenas quantidades de sistema redox (contrariamente à via convencional, que requereria quantidades estequiométricas): o catalisador Ce(III) / Ce(IV) é muito caro [6] e o de ósmio é extremamente tóxico [9]. Por outro lado, sendo os sistemas redox continuamente regenerados no processo, pode considerar-se que as electrossínteses indirectas são vias processuais "limpas".

CONCLUSÕES

Tendo sido dada uma perspectiva muito geral das bases de aplicação das reacções electroorgânicas em solução e do seu grau de desenvolvimento actual, é importante realçar alguns aspectos:

i) A via electroquímica para síntese de moléculas orgânicas revela grande potencial. Para a sua implementação mais generalizada, é necessário um maior comprometimento por parte dos químicos orgânicos, pelo que deverá passar a ser considerada como uma alternativa a tentar, desde o início, no planeamento de patamares de síntese. Os estudos mecanísticos desenvolvidos ao longo das duas últimas décadas poderão fornecer uma base sólida para tal objectivo.

ii) A crescente consciencialização da necessidade de preservação ambiental é igualmente um argumento a favor da via electroquímica, que é essencialmente não poluente, particularmente no que concerne às electrossínteses indirectas. No entanto, a poluição provocada pela produção da energia eléctrica necessária é também, obviamente, um factor a ter em conta.

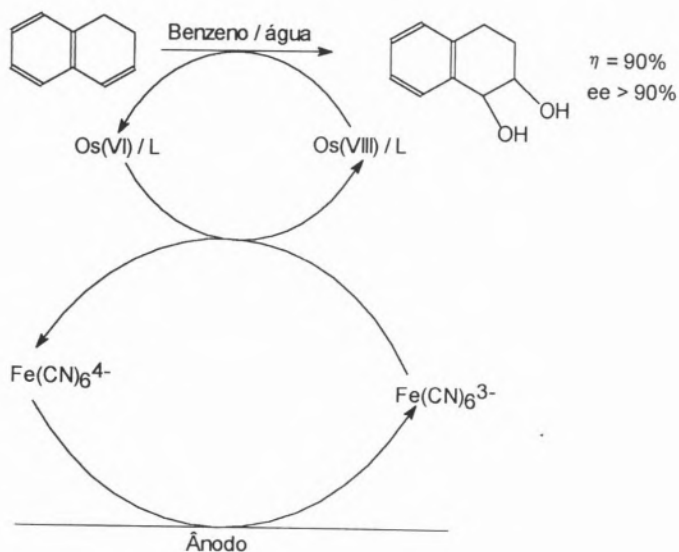


Fig. 8. - Oxidação anódica indirecta de alceno a diol por utilização de dois sistemas redox.

iii) Relativamente à implantação industrial, apesar de já haver diversas indústrias a incluir reacções electroquímicas, há ainda um número considerável de processos, já comprovados à escala piloto como economicamente viáveis, mas que não foram ainda adoptados à escala comercial. Tal situação fica essencialmente a dever-se a factores económicos associados às dificuldades em modificar, de raiz, sectores de complexos industriais que não usam a via electroquímica em nenhuma fase processual. No entanto, uma perspectiva a médio prazo para a implementação deste ramo científico à escala industrial é, sem dúvida, optimista.

* CECUL, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Rua Ernesto de Vasconcelos, C1, 5º Piso, 1700 Lisboa

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. Kyriacou, *Modern Electroorganic Chemistry*, Springer-Verlag Lab. Manual (1994).
2. H. Kolbe, *Leibigs Ann.* **69** (1849) 257.
3. J. A. Bockris, S. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, Nova Iorque (1993).
4. A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, John Wiley and Sons, 2ª edição, Nova Iorque (1989).
5. Fr. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Theodor Steinkopff, Dresden (1942).
6. J. Utley, *Chemistry and Industry*, **6** (1994) 215.
7. D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Capítulo 6, Chapman and Hall, Londres, (1990).
8. M. N. Berberan e Santos, *Revista Portuguesa de Química* **3** (1996) 3, e referências aí citadas.
9. J. D. Genders, D. Pletcher, *Chemistry and Industry*, **18** (1996) 682.
10. K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH, 2ª edição, Weinheim, (1993).
11. J. Chaussard, J.-C. Folest, J. Y. Nédélec, J. Perichon, S. Sibelle, M. Troupel, *Synthesis*, (1990) 369.
12. D. Pletcher, L. Slevin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2** (1996) 217.
13. M. I. Montenegro, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 607.
14. H. L. S. Maia, L. S. Monteiro, F. Degerbeck, L. Grehn, V. Ragnarsson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **3** (1993) 495.
15. G. Sancho-Cano, V. Montrel, A. Aldaz, *Tetrahedron*, **47** (1991) 1067.
16. G. Solomons, *Organic Chemistry*, 6ª Edição, John Wiley and Sons, Nova Iorque, (1996).
17. T. Shono, *Electroorganic Synthesis*, Academic Press Ltd, Londres, (1991).
18. L. M. Abrantes, A. P. Paiva, "Estudo da oxidação anódica directa do p-xileno", comunicação apresentada no 15º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, Porto, Maio de 1996.
19. R. P. Kreh, R. M. Spotnitz, J. T. Lundqvist, *Tetrahedron Lett.*, **28** (1987) 1067.
20. R. P. Kreh, R. M. Spotnitz, J. T. Lundqvist, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 1526.
21. A. R. Amundsen, E. N. Balko, *J. Appl. Electrochem.*, **22**(9) (1992) 810.
22. S. Torii, P. Lui, H. Tanaka, *Chem. Lett.*, (1995) 319.
23. E. N. Jacobsen, I. E. Marko, W. S. Mungall, G. Schroder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 1968.

Espectrofotómetro de Absorção Atómica Modelo AAS5 EA da Nossa Representada "ANALYTIK JENA"



Espectrofotómetro de Absorção Atómica, completamente automático, com Câmara de Grafite para análise de amostras reais em matrizes complexas. A combinação do tubo de grafite aquecido transversalmente, com a poderosa óptica Carl Zeiss e com um software eficiente permite um rendimento analítico excelente com níveis de detecção, precisão e reprodutibilidade de primeira classe.

- Rápida correcção do ruído de fundo D₂.
- Análise multi-elemento automática.
- Vários tubos e plataformas para garantir todas as técnicas analíticas.
- Aquecimento super rápido para assegurar um tempo de análise mínimo.



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
Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt

História Breve dos Pigmentos: 2 – Da Arte Egípcia

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL *

Muitos dos pigmentos que foram usados pelos artistas pré-históricos, sobretudo os ocres e o carvão, continuaram a sê-lo depois da descoberta da escrita. Com a arte dos Antigos Egípcios surgiram os primeiros pigmentos azuis e verdes, a princípio apenas produtos naturais mas a partir da IV dinastia também materiais sintéticos. Pouco a pouco, novos pigmentos destas e doutras cores foram sendo igualmente descobertos, alguns dos quais ainda hoje fazem parte das paletas dos pintores. No presente artigo tecem-se breves considerações sobre a sua natureza e apresentam-se alguns exemplos de aplicação correspondendo ao período compreendido entre a data do aparecimento da escrita e o início da época ptolemaica.

1. INTRODUÇÃO

Deve-se a Lucas, um químico e conservador que fazia parte da equipa que em 1922 descobriu o túmulo de Tutankhamon, uma das maiores contribuições para o estudo dos materiais usados pelos egípcios na Antiguidade, incluindo materiais de pintura, e a primeira compilação de grande envergadura dos conhecimentos existentes sobre tal matéria. Essa compilação foi feita em 1926 e constitui o célebre livro *Ancient Egyptian Materials and Industries* [1], que Harris reviu e ampliou em sucessivas edições, a última das quais (em 1962) compreende os resultados de estudos elaborados até ao fim de 1960. Este livro adquiriu uma importância de tal modo grande que ainda hoje, passados 35 anos, é uma referência fundamental para os investigadores envolvidos no estudo das tecnologias do Antigo Egipto.

Entretanto, novos trabalhos foram sendo realizados, sobretudo por equipas de investigação associadas aos museus europeus onde se conservam muitas e importantes obras de arte egípcia, como o Louvre

e o British Museum, cujos resultados têm vindo pouco a pouco a enriquecer o nosso conhecimento. Uma revisão dos dados disponíveis sobre pigmentos foi efectuada recentemente por investigadores do Louvre e do *Laboratoire de Recherche des Musées de France* (LRMF) [2].

É interessante notar que, tal como muitos anos mais tarde nos templos gregos e nas catedrais medievais ainda costumava fazer-se, os monumentos egípcios eram pintados. De acordo com os autores da revisão atrás citada, cada cor desempenhava na pintura um papel simbólico importante.

Ainda segundo os mesmos autores, os artistas egípcios distinguiram do ponto de vista granulométrico duas categorias de pigmentos — os que se apresentavam na natureza sob a forma de pós e se mediam em unidades de volume, como era o caso dos pigmentos amarelos e vermelhos; e os que tinham de ser moídos e se mediam em unidades de peso, como acontecia com os pigmentos azuis e verdes. O preto e o branco eram considerados à parte. Contudo, relativamente às características de tais pigmentos, os textos egípcios poucas informações contêm. Quase tudo o que se sabe sobre isso é fruto da investigação efectuada durante os últimos cem anos.

2. PIGMENTOS HERDADOS DO PASSADO

Como era de esperar, verificou-se que não há praticamente nenhum pigmento que tenha sido usado pelos pintores dos tempos pré-históricos que não fosse também empregado pelos artistas egípcios depois do aparecimento da escrita.

Os mais comuns parecem ter sido os ocres, tanto amarelos como vermelhos. Recorde-se que eles são em geral constituídos por argilas contendo proporções variáveis de óxidos de ferro — goetite (α -FeOOH) e limonite⁽¹⁾, no caso dos ocres amarelos, e hematite (α -Fe₂O₃), no caso dos ocres vermelhos. É de notar que nos ocres

vermelhos, presentes em obras de arte egípcia, se tem observado ainda a presença de ilmenite (FeTiO₃).

Papel importante na pintura egípcia parece que desempenharam igualmente os pigmentos negros, em particular os derivados da combustão ou da calcinação de diversas substâncias orgânicas, como madeira e ossos, e os óxidos de manganês.

Outros pigmentos, todavia, vieram pouco a pouco enriquecer a paleta dos pintores, quase todos produtos naturais mas também alguns sintéticos. É destes novos pigmentos que trataremos nas linhas que se seguem, focando a atenção no período correspondente ao intervalo de tempo compreendido entre a data do aparecimento da escrita — à roda de 3 300 a.C. na Mesopotâmia e de 3 100 a.C. no Egipto — e o início da época ptolemaica, i.e. 332 a.C. (ver Tabela 1).

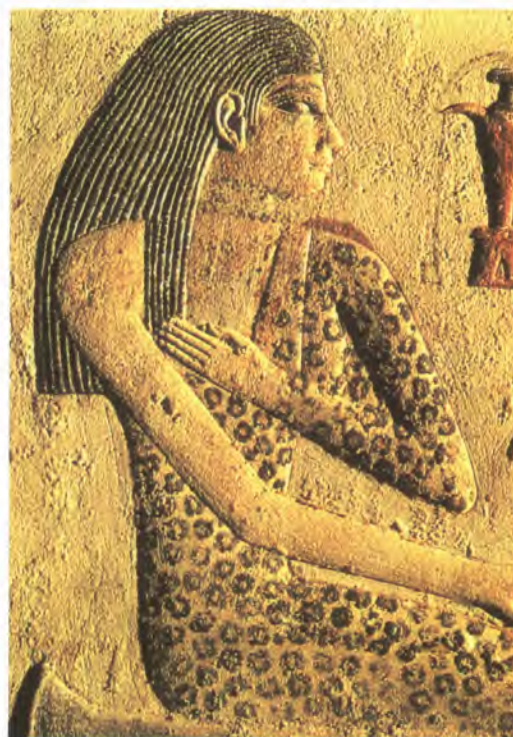


Fig. 1 - Estela de Nefertibete (IV dinastia), pormenor da figura de Nefertibete, Museu do Louvre.. De acordo com análises da camada pictórica na área do vestido, efectuadas tanto por XRD como por SEM/XRF, o vestido foi pintado usando como pigmento uma mistura de jarosite e natrojarosite.

Tabela 1 - Cronologia egípcia [3]

Data (a.C.)	Época	Dinastias	Manifestações artísticas
4500 - 3000	Época Pré-Dinástica		Vasos em cerâmica e em pedra. Paletas geométricas e zoomórficas.
3000 - 2660	Época Arcaica ou Tinita	I - II	Mastabas em tijolo. Apogeu do fabrico dos vasos em pedra.
2660 - 2180	Império Antigo	III - VI	Esfínges e pirâmide de Guiza (IV din.). Pirâmide escalonada de Sakara (VI din.). Mastabas de funcionários. Estatuária clássica de reis e de altos funcionários (escribas e sacerdotes).
2180 - 2040	Primeiro Período Intermediário	VII - X	Estatuetas funerárias em madeira.
2040 - 1780	Império Médio	XI - XII	Reaparecimento da statuária real e das pirâmides. Requinte da joalheria.
1780 - 1560	Segundo Período Intermediário	XIII - XVII	Estagnação artística e cultural.
1560 - 1070	Império Novo	XVIII - XX	Construção de grandes templos. Túmulos cavados na rocha. Brilhantismo na escultura, pintura e artesanato (artes de metamorfose).
1070 - 664	Terceiro Período Intermediário	XXI - XXV	Sarcófagos, papiros, amuletos e chauabtis
664 - 332	Época Baixa	XXVI - XXX	Renascimento artístico e cultural.
332 - 30	Época Ptolemaica	Ptolemaica	Continuidade estilística na construção de templos, escultura e artesanato.

3. PIGMENTOS AMARELOS

Embora os ocres ocorram abundantemente em território egípcio e as suas jazidas representem a principal fonte de matéria prima da fabricação de pigmentos amarelos naturais, há indícios de que outras substâncias minerais teriam sido exploradas pelos egípcios com o mesmo objectivo, em particular a jarosite, a natrojarosite e o auripigmento.

Estes indícios têm sido encontrados através de exames de pequenas amostras cortadas transversalmente à superfície das obras de arte, os quais se realizam por via de regra com auxílio do microscópio óptico, em luz reflectida, e/ou do microscópio electrónico de varrimento associado a um espectrómetro de raios X (SEM/XRF). Por vezes, recorre-se também à difracção de raios X (XRD).

3.1 Jarosite e natrojarosite

Estes minerais são sulfatos de ferro e metais alcalinos, respectivamente $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ e $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, que se formam em geral por alteração de óxidos de ferro em condições climáticas especiais. Ambos ocorrem no Egipto, embora em quantidades relativamente pequenas.

A sua presença tem sido observada em algumas obras de arte em pedra do Império Antigo, conservadas no Museu do Louvre, como por exemplo na estela de Nefertibete (IV dinastia), proveniente da necrópole de Guiza (Fig. 1), e na mastaba de Akhetetep (V dinastia) proveniente de Sakara. Foram detectados também num elemento de decoração do sarcófago de Senhetep (fim da XVIII dinastia), verificando-se neste caso que se encontram misturados com ocres [2].

3.2 Auripigmento

O auripigmento é um sulfureto de arsénio — As_2S_3 — natural, de um amarelo muito brilhante, que ocorre em diversos lugares mas em pequenas quantidades (Fig. 2). De acordo com observações efectuadas no SEM/XRF, foi utilizado para pintar a estela de Nitoua e Nitneb, datada da II dinastia, bem como o sarcófago de Senhetep referido anteriormente [2]. Segundo Spurrell, teria sido também empregado nas pinturas de Tell el-Amarna, da mesma época que este sarcófago [4].

Note-se que o auripigmento, sob a acção da luz, se decompõe dando origem a um óxido de arsénio — As_2O_3 — de cor branca e à libertação de SO_2 , a qual leva por vezes a uma alteração das cores dos pigmentos situados na sua vizinhança [5].

4. PIGMENTOS VERMELHOS

Apesar de os ocre serem também a matéria prima mais abundante, em território egípcio, para produzir pigmentos vermelhos naturais, encontraram-se do mesmo modo indícios de que outras substâncias minerais desta cor teriam sido utilizadas para pintar obras de arte egípcias, designadamente o realgar e o cinábrio.

4.1 Realgar

O realgar é um sulfureto de arsênio — $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ — natural, vermelho alaranjado, que se apresenta em regra associado ao auripigmento (Fig. 2). Green [5] detectou-o num papiro da XIX dinastia, verificando que se achava parcialmente alterado em para-realgar — $\gamma\text{-As}_4\text{S}_4$ — de tom mais amarelado. Por outro lado, foi observado num elemento de decoração do *sarcófago de Tamout-Nefret*, conservado no Museu do Louvre, o qual data também da XIX dinastia [2].

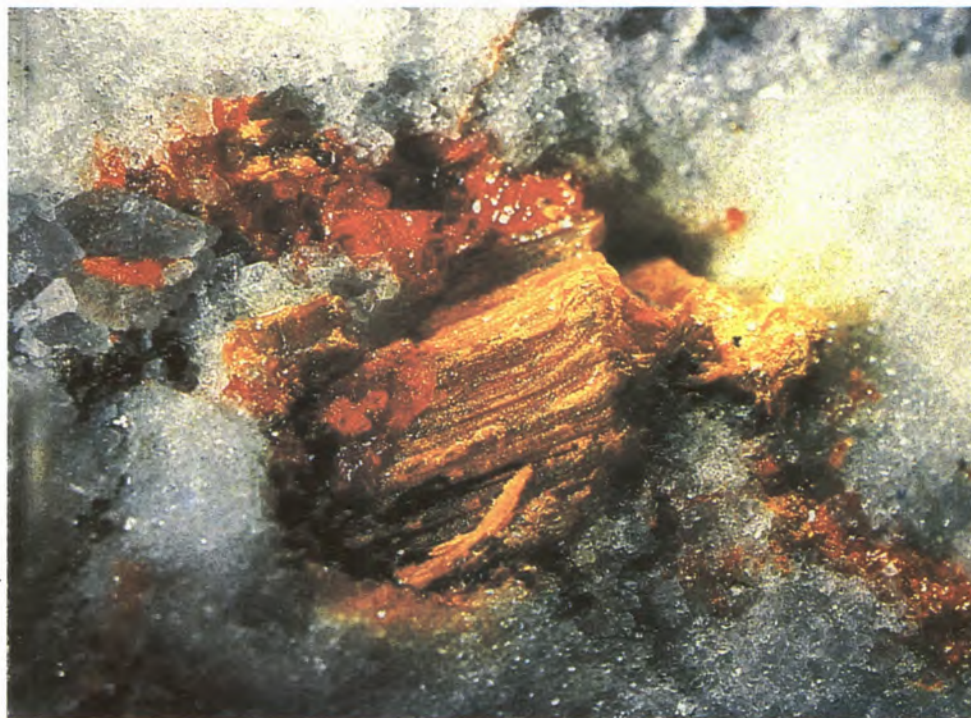


Fig. 2 - Auripigmento com realgar.

4.2 Cinábrio

O cinábrio é um sulfureto de mercúrio — HgS — natural, vermelho intenso (Fig. 3). No entanto, quando finamente moído, adquire tons alaranjados.

De acordo com Gettens e Stout [6], há provas de natureza arqueológica de que este mineral já estaria a ser utilizado como pigmento na China durante o III milénio a.C.. Estranhamente, porém, parece não ter sido empregado na Mesopotâmia pelos artistas da mesma época e, no Egipto, só se encontraram indícios dele em obras de arte da Época Baixa [1].

Segundo Caley e Richards [7], os gregos já o exploravam no séc. VI a.C., sendo possível por isso que tivessem sido eles que o fizeram entrar no Egipto através de trocas comerciais.

É interessante notar que este



Fig. 3 - Cinábrio.



Fig. 4 - Azurite.

sulfureto pode apresentar-se pelo menos sob duas formas cristalinas, de cores diferentes: o cinábrio vermelho, que cristaliza no sistema trigonal; e o metacinábrio negro, que cristaliza no sistema cúbico e é instável em relação ao primeiro, transformando-se nele por sublimação ou digestão com polisulfuretos alcalinos. Mas a presença de impurezas no cinábrio pode levar a que também este possua uma instabilidade apreciável, de tal modo que a sua moagem ou exposição à luz poderão provocar a sua conversão no metacinábrio.

De acordo com Vitruvius, esta transformação parece ter contribuído para o infortúnio de alguns artistas, como por exemplo do escriba Fabério em Roma, o qual, terá visto numa dada altura a sua bela decoração em cinábrio vermelho destruída ao fim de trinta dias.

5. PIGMENTOS AZUIS

Com a arte dos egípcios surgiram os primeiros pigmentos azuis. Curiosamente, porém, apesar de eles disporem no seu território de fontes naturais de minerais azuis, como a azurite, o pigmento que mais utilizaram foi um produto sintético — azul egípcio — cuja aplicação já se fazia no Império Antigo. Por outro lado, parece haver indícios de que mais tarde, durante a XVIII dinastia, teriam usado um outro pigmento sintético azul — o azul-de-cobalto. Há que notar, no entanto, que o emprego deste último pigmento na pintura egípcia desse tempo é controverso.

5.1 Azurite

A azurite é um carbonato básico de cobre — $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ — natural (Fig. 4), que se forma por oxidação do cobre nativo. Tende a transformar-se por hidratação em malaquite, o que leva a que estes dois minerais se encontrem por vezes associados.

Segundo Lucas, a azurite teria começado a ser aplicada como pig-



Fig. 5 - Leão devorando um núbio, Metropolitan Museum of Art, Nova Iorque. Azul egípcio e ouro

mento no Egito durante a IV dinastia [1]. Deve notar-se, contudo, que em nenhuma das obras de arte do Louvre até agora analisadas se conseguiu detectá-la [2]. É possível que isto seja o reflexo de um consumo muito diminuto, resultante da descoberta do azul egípcio o qual, provavelmente, teria passado a ser produzido em condições economicamente mais vantajosas do que a azurite.



Fig. 6 - Taça e respectivo pé, Walters Art Gallery, Baltimore. Azul egípcio.

5.2 Azul egípcio

Tudo leva a crer que o azul egípcio (Fig. 5), cujo aparecimento no Egito parece ter ocorrido durante a IV dinastia [1], teria sido o primeiro pigmento a ser sintetizado pelo homem. Cerca de dois séculos depois, viria a ser utilizado para colorir os célebres "Textos das Pirâmides" [8]. O seu uso mais corrente foi, todavia, na pintura mural, o qual se difundiu pelo Próximo Oriente⁽²⁾ e Mediterrâneo Oriental e, mais tarde, pelo Império Romano.

Deve notar-se que o azul egípcio também foi utilizado como material cerâmico para fazer pequenos objectos, tais como vasos (Fig. 6), estatuetas, contas, embutidos e escaravinhos, sobretudo nos períodos compreendidos entre os sécs. XIV e XII a.C. e os sécs. IX e V a.C. [8].

Este produto desde há muito que tem vindo a ser estudado. Em 1804, cinco anos depois da expedição ao Egito do general Bonaparte — o futuro imperador Napoleão I —, Chaptal [9] deu início à sua investigação. Em 1815, um ano depois de se ter encontrado nas escavações de Pompeia uma quantidade razoável num pequeno vaso, achado que despertou grande interesse na comunidade científica, foi a vez de Sir Humphrey Davy [10] dar uma contribuição para o seu estudo. Nos anos 1880, alguns mineralogistas franceses retomaram a sua investigação e, em 1889, Fouqué [11], com base em resultados da análise química, concluiu que ele seria o tetrasilicato de cálcio e cobre — $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Poucos anos depois, o mesmo investigador, em colaboração com alguns químicos, procurou sintetizá-lo, no que parece ter sido bem sucedido. Os estudos sobre a sua síntese foram retomados em 1914 por Laurie *et al.* [12], os quais investigaram de maneira sistemática o efeito da concentração dos álcalis e da temperatura de aquecimento. Todavia, foi só em 1959 que Pabst [13, 14] realizou o seu estudo cristalográfico, o qual permitiu, por um lado, confirmar de forma inequívoca a já conhecida

composição química do azul egípcio e, por outro, demonstrar que ele é o mineral natural cuprorivaite correspondem ao mesmo material.

Recentemente, vários investigadores [8, 15-17] deram um novo contributo muito significativo para o conhecimento do processo de fabricação deste pigmento, estudando não só a influência de algumas variáveis sobre a qualidade do produto fabricado, mas também as características de várias amostras provenientes do Egito, da Mesopotâmia e da Europa Ocidental, abrangendo um largo intervalo de tempo desde os primórdios do Império Antigo até ao período romano, características essas que se revelam bastante diversas no que respeita à composição química, microestrutura, dureza e cor. A título de ilustração, indica-se a seguir o processo que foi reproduzido por Ullrich [8]. Primeiramente, as matérias primas — areia quartzífera, cal, minério de cobre ou resíduos de bronze e natrão⁽³⁾ de Wadi Natrum — seriam moídas até à obtenção de pós finos. Misturar-se-iam então os pós na proporção de 5:2:2:1, introduzir-se-ia depois a mistura em cadinhos e, por fim, estes seriam aquecidos sem tampa, a uma temperatura rondando os 900-950 °C, durante 24 a 48 horas. Produzir-se-ia assim uma massa vítrea, de cor azul intenso, com uma elevada percentagem de azul egípcio, percentagem esta que, no entanto, poderia ser aumentada e o azul tornado ainda mais intenso moendo o produto obtido e aquecendo-o uma segunda vez.

No que respeita aos objectos cerâmicos de azul egípcio, o processo de fabricação consistiria primeiro em moer este pigmento, em colocar depois o pó num molde com a forma desejada e, finalmente, em submeter o molde a um aquecimento.

5.3 Azul-de-cobalto

Até meados dos anos 70, sempre se considerou que este pigmento, que é sobretudo um aluminato de cobalto — CoAl_2O_4 —, havia sido descoberto por Thénard em 1802, e

daí ser conhecido também pelo nome de azul de Thénard.

Aconteceu, porém, que em 1974 Riederer comunicou que observara a presença de azul-de-cobalto em cerâmicas pintadas de Malgatta e Tell el-Amarna [18]. Em 1975, Noll determinou a sua estrutura, chegando à conclusão de que era análoga à do azul de Thénard. Por outro lado, o mesmo investigador verificou que nenhuma cerâmica pintada com este pigmento era posterior à XX dinastia, o que sugere que o seu emprego, a ter-se praticado, se teria confinado a um curto intervalo de tempo [19].

Note-se, no entanto, que a circunstância de a fabricação da cerâmica obrigar a passar pela cozedura do objecto decorado e, por isso, não ser claro se o pigmento teria sido intencionalmente aplicado antes da cozedura ou resultado ocasionalmente dela, e, por outro lado, o facto de o mesmo pigmento não ter sido detectado em nenhum outro tipo de obra de arte, tem levado a que outros investigadores duvidem de que o azul-de-cobalto tivesse sido fabricado no Antigo Egito.

6. PIGMENTOS VERDES

Contrariamente ao que se verifica na pintura pré-histórica, onde não foi ainda detectado nenhum pigmento verde, na pintura egípcia posterior à data do aparecimento da escrita já se encontram diversos pigmentos desta cor, não só produtos naturais — malaquite, atacamite, paratacamite, crisocola, planchéite e sampléite — como ainda produtos sintéticos — verde egípcio e verdigris.

É interessante notar, além disso, que no Antigo Egito alguns artistas obtinham a cor verde na pintura sobrepondo uma camada de pigmento amarelo a outra de pigmento azul. Julgou-se durante algum tempo que esta técnica só teria surgido no Império Novo. No entanto, exames recentes à camada pictórica de um elemento verde da decoração de um relevo da V dinastia — *os portadores de oferendas* —, conservado no Museu

do Louvre, vieram provar que tal técnica já era conhecida nesta última época. Na verdade, os referidos exames mostraram que o verde da decoração não é mais do que o efeito resultante da sobreposição de uma camada de ocre amarelo, com 15 μm de espessura, noutra de azul egípcio, com a espessura de 300 μm [2].

6.1 Malaquite

Este mineral é um carbonato básico de cobre — $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ — verde azulado (Fig. 7), que se forma quer por oxidação do cobre nativo quer por oxidação da azurite.

A malaquite teria sido introduzida como pigmento na arte egípcia durante a época pré-dinástica, aparecendo em geral associada à pintura de estátuas designadamente à pintura de olhos [1]. A partir da IV dinastia começou a ser utilizada também na pintura de túmulos, tornando-se a fonte principal de cor verde nas pinturas sobre madeira e sobre pedra. Por exemplo, as decorações verdes da *mastaba de Akhethetep* em pedra, datada da V dinastia, anteriormente citada, assim como do *sarcófago de Tanethereret* em madeira, pintado na XXI dinastia, foram feitas com este pigmento [2].

6.2 Atacamite e paratacamite

Estes minerais são cloretos básicos de cobre — $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ — verdes, que ocorrem raramente e se acham em regra associados a minas de cobre. Diferem apenas na estrutura cristalina, pertencendo a atacamite ao sistema ortorrômbico e a paratacamite ao sistema trigonal.

A sua descoberta numa pintura egípcia deve-se a Terrace, que os detectou no *sarcófago de Djehoutynakht*, da XII dinastia, proveniente de Deir el Bersheh [20]. Posteriormente, exames efectuados no LRMF têm mostrado que a camada pictórica da maioria das decorações verdes dos objectos do Império Antigo é constituída quer por paratacamite, como acontece na estela *falsa porta de Mery*, quer por uma mistura de parataca-

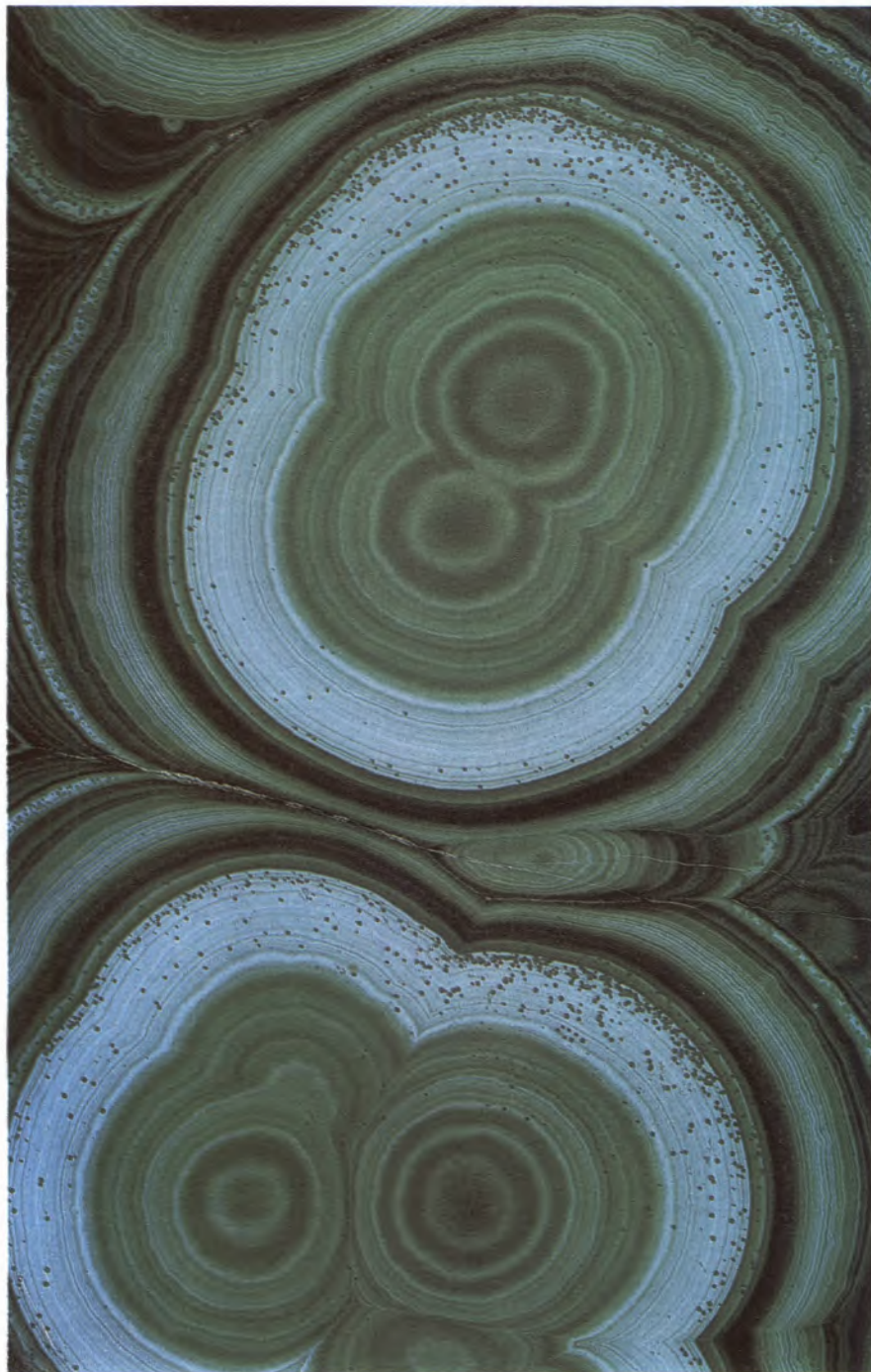


Fig. 7 - Malaquite.

mite e malaquite, como se verifica no par *Raherka e Merséankh* conservado no Louvre [2].

No entanto, a utilização de atacamite e paratacamite pelos pintores egípcios foi posta em causa por in-

vestigações recentes. Por um lado, verificou-se que a presença destes dois minerais na pintura egípcia poderá resultar de uma reacção de alteração do azul egípcio, ou do verde egípcio de que falaremos adiante,



Fig. 8 - Matagal de papiros. Fragmento da pintura mural do túmulo de Neferhotep, Museu do Louvre.

quando em contacto com carbonato de cálcio, água e sal [21]. Por outro lado, provou-se, através de exames efectuados a pinturas murais europeias, que a paratacamite poderá ainda resultar de uma reacção de alteração da azurite [22]. Assim, torna-se impossível discernir se a existência de atacamite e paratacamite na pintura egípcia é devida à sua aplicação pelos artistas ou à alteração doutro pigmento — azul egípcio, verde egípcio ou azurite — que tenha sido usado.

6.3 Crisocola

A crisocola é um silicato de cobre — $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — natural, de cor verde azulada, cujas jazidas são frequentes, particularmente no Egipto e na península do Sinai. Foi utilizada não só como pigmento mas também como pedra preciosa, tendo sido este último uso o mais corrente.

A sua presença como pigmento na pintura egípcia foi verificada por Spurrell em certos túmulos de Deir el Bersheh e de Kahun, da XII dinastia [1]. Note-se, todavia, que a crisocola nunca foi observada em nenhu-

ma obra de arte da colecção do Louvre, examinada no LRMF [2].

6.4 Planchéite

Este mineral é também um silicato de cobre — $\text{Cu}_8\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — verde azulado, cuja ocorrência é mais rara que a da crisocola.

A sua utilização como pigmento na pintura egípcia foi revelada num material proveniente de Karnak [23].

6.5 Sampléite

A sampléite é um fosfato de cobre hidratado — $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Foi identificada num lote de pigmentos descoberto em 1903, em Héliópolis, o qual se conserva actualmente no Museu de Turim [24]. Contudo, ela também nunca foi observada em nenhuma obra de arte da colecção do Museu do Louvre [2].

6.6 Verde egípcio

Os egípcios sintetizaram também um pigmento verde a que se dá usualmente o nome de verde egíp-

cio, ou verde-de-frita por ser de natureza vítrea. Julga-se que o seu processo de fabricação seria semelhante ao da produção do azul de cobalto, com algumas diferenças. Segundo Ullrich [8], usar-se-ia uma maior percentagem de cal e o aquecimento da mistura das matérias primas seria feito em atmosfera redutora. De acordo com outros investigadores [25], a mistura seria aquecida a uma temperatura mais elevada a fim de evitar a formação de azul egípcio que é, como vimos, de natureza cristalina. Note-se, todavia, que o verde egípcio, apesar de rico em fase amorfa, não é inteiramente amorfo, possuindo uma fase cristalina de metasilicato de cálcio e cobre — $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{SiO}_3$ —, a cuprowollastonite, a qual tem permitido que seja identificado mediante análise por difracção de raios X [2].

Este pigmento tem sido indevidamente descrito por alguns investigadores como um azul egípcio cuja cor teria mudado para verde em resultado de uma adição de ferro. É certo que isso pode acontecer por vezes, como se verificou por exemplo no verde de um fragmento de pintura mural do túmulo de Neferhotep — o matagal de papiros (Fig. 8) — que data da XVIII dinastia [2]. Esses casos são porém raros, sendo provável que a sua ocorrência esteja ligada ao emprego de uma areia feruginosa na sua fabricação.

Ainda segundo Ullrich [8], o verde egípcio parece ter surgido mais tarde que o azul egípcio, designadamente durante a VI dinastia, o que está de acordo com os resultados de observação de Lucas que o havia encontrado nas paredes dum túmulo desta época. Contudo, no LRMF, tem sido identificado apenas em obras do Império Novo ou posteriores. Daí que os investigadores deste Laboratório pensassem que, sem uma análise por difracção de raios X, este pigmento poderia ter sido confundido com azul egípcio contendo vestígios de ferro. Daí, também, que se interrogassem sobre se a ausência de verde egípcio em objectos do Império Antigo seria devida a uma alte-

ração que impedisse actualmente a sua detecção, ou à circunstância de a sua fabricação ter sido pouco desenvolvida. Para responder a esta questão torna-se necessário prosseguir as investigações [2].

6.7 Verdigris

O verdigris é um acetato básico de cobre — $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ — que se prepara introduzindo cobre num banho de vinagre ou submetendo o cobre a vapores de vinagre aquecido.

Foi utilizado no Antigo Egipto, não só como pigmento mas também como cosmético e medicamento. Tanto quanto se sabe, teria começado a ser usado como pigmento a partir da XVIII dinastia [2].

7. PIGMENTOS BRANCOS

Todos os pigmentos brancos que até agora foram encontrados na pintura egípcia são produtos naturais designadamente a calcite, a cré, a huntite e o gesso.

7.1 Calcite

A calcite é a forma mineral mais comum do carbonato de cálcio — CaCO_3 .

Tem sido detectada não só na camada pictórica mas também na preparação dos suportes sobre os quais foram executadas as pinturas.

7.2 Cré

A cré é uma rocha mole, porosa e friável constituída principalmente por carbonato de cálcio. Quando formada a partir de uma vasa marinha apresenta em geral vestígios fósseis de algas unicelulares, alguns dos quais — os cocólitos — se prestam excelentemente para fazer a sua caracterização e determinar a sua proveniência.

A título de exemplo refere-se que a presença de cocólitos foi observada, com auxílio do SEM, por investigadores do LRMF numa amostra da preparação de uma pintura do

sarcófago de Mesré, proveniente do Alto Egipto e datando do fim da XVIII dinastia [2].

7.3 Huntite

Este mineral é um carbonato de cálcio e magnésio — $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ — que resulta da alteração de rochas dolomíticas e de outras contendo magnésio.

Tem sido identificado, tanto na camada pictórica como na preparação, em pinturas feitas sobre estelas e sarcófagos de madeira conservados no Museu do Louvre [2].

7.4 Gesso

O gesso é o sulfato de cálcio hidratado — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — natural.

A sua presença na pintura egípcia tem sido verificada sobretudo nas preparações e menos frequentemente nas camadas pictóricas [2].

AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Professora Maria Ondina Figueiredo alguns esclarecimentos sobre nomenclatura mineralógica.

* ITN, Departamento de Química, Estrada Nacional N° 10, 2686 Sacavém Codex.

NOTAS

(1) Mistura natural complexa de óxidos e hidróxidos de ferro com algum carbonato.

(2) Não é de excluir a possibilidade de que na Mesopotâmia o azul egípcio tenha sido descoberto mais cedo do que no Egipto, ou na mesma época mas independentemente, como sugerem alguns achados em Kish de conchas contendo pigmentos.

(3) O natrão é um produto natural constituído essencialmente por carbonato de sódio hidratado, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Lucas, J. R. Harris, *Ancient Egyptian Materials and Industries*, 4th ed., Histories & Mysteries of Man Ltd, 1989.
2. S. Colinart, E. Delange, S. Pagès, *TECHNE* 4 (1996) 29.

3. L. M. de Araújo, em *Antiguidades Egípcias*, Museu Nacional de Arqueologia, Instituto Português de Museus, 1993, 46.

4. F. C. J. Spurrell, *The Archaeological Journal* 52 (1895) 222.

5. L. R. Green, em Brown et al. (Editores), *Conservation in Ancient Egyptian Collections*, Archetype Books, 1995, 85.

6. R. J. Gettens, G. L. Stout, *Painting Materials a Short Encyclopaedia*, Dover Publications Inc., 1966.

7. E. R. Caley, J. F. C. Richards, *Theophrastus on Stones*, University Press, 1956.

8. D. Ullrich, *PACT* 17 (1987) 323.

9. M. Chaptal, *Annales de Chimie* 70 (1809) 22.

10. H. Davy, *Philosophical Transactions* 105 (1815) 97.

11. F. Fouqué, *Bull. Soc. de Mines de France* 12 (1884) 36.

12. A. P. Laurie, W. F. P. McIntock, F. D. Miles, *Proc. Roy. Soc.* A89 (1914) 418.

13. F. A. Pabst, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 733.

14. Mazzi, A. Pabst, *Am. Mineral.* 47 (1962).

15. W. T. Chase, em R. H. Brill (Editor), *Science and Archaeology*, MIT Press, 1971, 80.

16. G. Bayer, H. G. Wiedemann, *Sandoz Bulletin* 40 (1976) 20.

17. M. S. Tite, M. Bimson, M. R. Cowell, em J. B. Lambert (Editor), *Archaeological Chemistry, III*, American Chemical Society, 1984, 215.

18. J. Riederer, *Archaeometry* 14 (1974) 102.

19. W. Noll, *Neues Jahrbuch für Mineralogie* 9 (1981) 416.

20. E. L. B. Terrace, *Egyptian Paintings of the Middle Kingdom*, Braziller, 1968.

21. S. Schiegl, K. I. Weiner, A. El Goresy, *Materials Research Society Symposim Proceedings*, 1992, 831.

22. G. Kerber, M. Koller, F. Mairinger, *3rd Triennial Meeting*, ICOM Committee, Madrid, 1983.

23. O. Rouchon, J. Fabre, M. P. Etcheverry, M. Schvöner, *Revue d'Archéométrie* 14 (1990) 87.

24. E. Angelini, P. Bianco, E. D'Amicone, I. Vigna, *Pigments et Colorants* (1990) 117.

25. D. Le Fur, *La Conservation des Peintures Murales des Temples de Karnak*, Editions Recherches sur les Civilisations, 1994.

Cristalização: Síntese de Sais Duplos

CLEMENTINA TEIXEIRA*, ANA TAVARES SOUSA**, ISABEL TRIGUEIROS**

1.1. INTRODUÇÃO

As técnicas de cristalização encontram-se fortemente implementadas em muitos domínios da Química: mantêm a sua importância como técnicas clássicas separativas ou de purificação à escala laboratorial e, industrialmente, estão ligadas à produção de produtos químicos de grande tonelagem, tais como o açúcar, a ureia, os zeólitos, os fármacos, etc. Por outro lado, os processos de crescimento de cristais tiveram recentemente uma grande evolução: aparecem sistematicamente associados à síntese química, na obtenção de monocristais de pequenas dimensões para determinações de estruturas e no fabrico de uma vasta gama de novos materiais de interesse tecnológico (proteínas, polímeros, monocristais de morfologia ou hábito modificado para aplicações específicas em óptica e electrónica, etc.).

Apesar do avanço tecnológico e da existência de aparelhagem muito sofisticada em todas estas áreas, a cristalização pode ser introduzida, com grande simplicidade e de forma muito atractiva, utilizando apenas substâncias que formem monocristais com relativa facilidade. É neste âmbito que se tem vindo a desenvolver, desde 1994 e com bastante sucesso ao nível do ensino da Química [1-3], a cristalização de sais iónicos e de outras substâncias sobre suportes rugosos (rochas, conchas, arame e vidro), os quais estimulam fortemente o crescimento dos cristais, devido ao facto de proporcionarem um elevado número de núcleos de cristalização à sua superfície e de estabelecerem interacções muito fortes com os substratos em solução. O método geral consiste em preparar, por aquecimento, soluções aquosas saturadas de diversos sais iónicos, escolhidos entre aqueles cuja solubilidade aumenta com a temperatura. Estas soluções tornam-se sobressaturadas por arrefecimento controlado à temperatura ambiente, depositando o excesso de material dissolvido sobre os suportes, na forma de cristais bem desenvolvidos e atractivos, podendo

atingir dimensões razoáveis (vários centímetros).

Ao introduzir uma forte componente lúdica nas preparações e explorando a beleza magnífica dos cristais, aumenta-se a receptividade dos alunos em relação a um grande número de conceitos básicos, tais como: reacções em solução, variação da so-

lubilidade com a temperatura, soluções saturadas e sobressaturadas, equilíbrio de precipitação, modos para exprimir concentrações de soluções, sistemas de cristalização, estado sólido e classificação de cristais, etc.

Nos parágrafos que se seguem descreve-se a aplicação deste método à síntese e caracterização de sais du-



Fig. 1 - Schönite de amónio e cobre (II) [2]



Fig. 2 - Schönite de amónio e magnésio [2]

plos, ao nível do ensino secundário. O trabalho prático que a seguir se propõe foi executado por 40 alunos do 11º ano (2 turmas), na disciplina de Técnicas Laboratoriais de Química, bloco II (TLQ II).

1.2. Síntese de sais duplos

A síntese de sais duplos é introduzida no programa de TLQ II. Estes sais podem ser sintetizados a partir da reacção entre os sais simples, nas respectivas proporções estequiométricas, sendo a combinação de diferentes catiões e aniões praticamente ilimitada. Porém, algumas das sínteses não são aconselháveis ao nível do ensino secundário, por serem demasiado complexas, originarem produtos instáveis (sais eflorescentes, deliquescentes ou apresentando outro tipo de decomposição¹) ou ainda por envolverem espécies de toxicidade reconhecida. No entanto, é possível fazer uma listagem suficientemente vasta para que numa turma cada grupo possa sintetizar um sal diferente, diversificando, assim, o número de exemplos a apresentar aos alunos e permitindo um confronto de resultados com os colegas. Pode-se ainda fazer a cristalização sobre um suporte rugoso (rocha ou concha) e estudar a sua influência no processo.

Os sulfatos são sais de grande uso nas escolas devido ao seu baixo custo e à multiplicidade das suas utilizações. Assim, propomos fazer a síntese de sais duplos a partir de sulfatos simples, considerando duas famílias: as schönites e os alúmenes [4].

As schönites são sais com um catião monovalente e um catião bivalente, de fórmula geral $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (figuras 1 e 2). São todas isoestruturais, cristalizando no sistema monoclinico. Os sais duplos desta família são, na sua maioria, bastante estáveis e menos solúveis em água do que os sais simples que os compõem. Os cristais que se obtêm são, em geral, euédricos, mostrando claramente o sistema de cristalização. Podem-se ainda obter misturas homogéneas de várias schönites,

o que permite introduzir o conceito de solução sólida que, normalmente, não é de apreensão fácil para os alunos.

Os alúmenes são sais com um catião monovalente e um catião tri-

valente, de fórmula geral $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (figura 3). Alguns fundem a temperaturas inferiores a 100 °C, tornando acessível a determinação do ponto de fusão. Ao contrário das schönites, alguns destes sais são eflorescentes ou apresen-



Fig. 3 - Alúmen de potássio [2]



Fig. 4 - Solução sólida de alúmen de potássio e alúmen de cromo "ametistas" [2]

Tabela 1 - Condições de preparação de sais duplos

Sal duplo a sintetizar	Massa de sal a obter (g)	Reagentes	Volume de água a adicionar (cm ³)	p.f (°C) [7]
Sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado (alúmen) KAl(SO₄)₂·12H₂O	30	K ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	100	92,5
Sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado (alúmen) KAl(SO₄)₂·12H₂O	30	K ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃	100	92,5
Sulfato de alumínio e amônio dodecahidratado (alúmen) (NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O	29	(NH ₄) ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	100	93,5
Sulfato de amônio e cobre (II) hexahidratado (schönite) (NH₄)₂Cu(SO₄)₂·6H₂O	35	CuSO ₄ ·5H ₂ O (NH ₄) ₂ SO ₄	100	—
Sulfato de amônio e magnésio hexahidratado (schönite) (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6H₂O	36	MgSO ₄ ·7H ₂ O (NH ₄) ₂ SO ₄	100	> 120

tam outro tipo de decomposição. Cristalizam no sistema cúbico, formando monocristais de razoável dimensão (vários centímetros), sendo possível obter soluções sólidas por cocrystalização de sais isoestruturais (figura 4).

A síntese de sais duplos pode ser aproveitada para aprofundar ou aplicar conhecimentos anteriormente abordados nas disciplinas de Ciências Físico-Químicas (escrita e acerto de equações químicas, cálculos estequiométricos, rendimento de um processo, noção de pH) e de TLQ I (cristalização, determinação experimental do ponto de fusão e sua utilização como critério de pureza). Permite ainda abordar alguns conceitos que os alunos têm normalmente dificuldade em apreender, como por exemplo, o conceito de solução sólida, a diferença entre precipitação e cristalização [5] e o facto de as soluções salinas não serem necessariamente neutras. A utilização de um suporte rugoso para induzir a cristalização permite também evidenciar a possibilidade de ocorrência de reacções paralelas num sistema químico: a escolha de conchas ou rochas carbonatadas provoca reacção moderada ou intensa com as soluções ácidas dos sais (soluções contendo NH₄⁺ e

catiões Al(III), Fe(III), Cu(II)). A interdisciplinaridade com a disciplina de Técnicas Laboratoriais de Geologia é também uma vertente a explorar [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Em cada turma foi fornecida aos alunos a ficha de trabalho que se segue (omitindo a lista de material e reagentes, cuja elaboração fica a cargo dos alunos) pretendendo-se que cada sal fosse sintetizado por dois grupos, utilizando um grupo suporte e o outro não. Para além dos sais indicados na tabela 1, tentou-se ainda a síntese do sulfato de amônio e ferro (III) dodecahidratado, embora sem resultado. Este caso é discutido no ponto 3.

Posteriormente, aos grupos que sintetizaram o sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado, foi ainda pedido que adicionassem sulfato de crómio(III) e potássio dodecahidratado às águas mãe da cristalização, cocrystalizando uma solução sólida, de aspecto idêntico ao das ametistas e de algumas variedades de fluorite.

Os resultados obtidos encontram-se sumariados na tabela 2.

2.1. Ficha experimental: síntese de um sal duplo

Lista de material e reagentes:

K ₂ SO ₄	óculos de protecção
Al ₂ (SO ₄) ₃	copos de 150 cm ³
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	proveta de 100 cm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	varetas de vidro
CuSO ₄ ·5H ₂ O	vidros de relógio
MgSO ₄ ·7H ₂ O	espátula
amostras de rochas:	tenaz
mármore, arenitos,	
sílica, vulcanitos	papel absorvente
conchas rugosas	balança técnica
água destilada	placa de aquecimento
	termómetro (0 a 100 ^o C)
	secador
	medidor de pH
	papel de pH

Se vai utilizar suporte inicie o seu trabalho no ponto 1. Se não vai utilizar suporte inicie o seu trabalho no ponto 2 e ignore o ponto 6.

1. Verifique se o suporte (rocha ou concha) está devidamente limpo e seco e determine a sua massa.

2. Escreva a equação química que traduz a síntese do sal duplo que lhe foi atribuído e calcule a massa de

cada um dos reagentes a utilizar nessa síntese (ver tabela 1).

3. Pese os reagentes, introduza-os num copo de 150 ml e adicione-lhes o volume de água indicado na tabela 1.

4. Dissolva os sais a quente, registando a temperatura a que ocorre a dissolução. Não deve ultrapassar os 80 °C. De preferência esta parte do trabalho deve ser realizada na hotte.

5. Meça o pH da solução. Para soluções coloridas deve usar um aparelho de medida de pH.

6. Coloque o suporte dentro da solução ainda quente, de modo a que este fique totalmente imerso. Registe e interprete a ocorrência de qualquer efervescência.

7. Tape o copo com um vidro de relógio e deixe-o em repouso num local onde a temperatura oscile pouco.

8. Se ao fim de dois dias não observar a formação de cristais, retire o vidro de relógio, de forma a permitir uma evaporação lenta do solvente.

9. Após alguns dias recolha os cristais obtidos. Observe-os atenta-

mente e registe as suas características (forma, cor, formação no suporte ou fora deste, etc). Seque cuidadosamente os cristais com papel absorvente; se necessário utilize o secador a frio. Determine a massa da totalidade dos cristais formados.

10. Calcule o rendimento do processo.

11. Determine o ponto de fusão do sal sintetizado, pela técnica do capilar. Compare o resultado com o valor referido na tabela 1.

2.2. Resultados experimentais

Tabela 2 - Síntese de sais duplos, resultados experimentais

Sal a sintetizar	Sais iniciais	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (g)	pH	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (suporte) (g)	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (cristais de Suporte) (g)	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (total de cristais) (g)	η (%)	p.f. ± 0.5 (°C)	p.f. (médio) (°C)
Sulfato de	K_2SO_4	5,55	2,19	9,46 ⁽¹⁾	21,22	21,22	71	93,0	92,0
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	21,07						91,0	
alumínio e potássio dodecahidrat.	K_2SO_4	5,21	2,15	—	—	23,45	83	95,0 ⁽⁶⁾	92,8
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	20,10						92,0	
(alúmen)	K_2SO_4	5,50	2,64	59,14 ⁽²⁾	6,11	6,52	22	91,0	91,7
	$Al_2(SO_4)_3$	10,80						92,0	
	K_2SO_4	5,49	2,54	—	—	11,01	37	94,5	94,5
	$Al_2(SO_4)_3$	10,95						94,5	
Sulfato de alumínio e	$(NH_4)_2SO_4$	4,37	2,12	13,06 ⁽³⁾	20,81	21,19	72	100,0 ⁽⁶⁾	95,0
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	21,55						95,0	
amónio dodecahidrat.	$(NH_4)_2SO_4$	4,17	2,16	76,23 ⁽⁴⁾ (pirite)	18,70	19,77	69	97,0	97,0
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	21,04						96,0	
(alúmen)	$(NH_4)_2SO_4$	3,64	2,18	—	—	18,38	74	95,0	94,7
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	20,94						95,0	
	$(NH_4)_2SO_4$	4,18	2,10	—	—	— ⁽⁵⁾	—	94,0	94,7
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	21,04						95,0	
								95,0	

(continua)

Tabela 2 - Síntese de sais duplos, resultados experimentais

(continuação)

Sal a sintetizar	Sais iniciais	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (g)	pH	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (suporte) (g)	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (cristais no Suporte) (g)	$m \pm 5 \times 10^{-3}$ (total de cristais) (g)	η (%)	p.f. ± 0.5 (°C)	p.f. (médio) (°C)
Sulfato de amónio e magnésio hexahidrat. (Schönite)	(NH ₄) ₂ SO ₄	13,21	4,70	39,33 ⁽⁴⁾	11,65	12,30	34	nada se observou	—
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	24,65						($\theta_f = 180$)	
	(NH ₄) ₂ SO ₄	13,20	4,87	1,72 ⁽⁴⁾ (búzio)	1,49	12,73	35	nada se observou	(
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	24,66						$\theta_f = 160$)	
Sulfato de amónio	(NH ₄) ₂ SO ₄	13,21	4,73	3,30 ⁽⁴⁾ (búzio)	11,77	11,77	33	nada se observou	(
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	24,65						$\theta_f = 180$)	
magnésio hexahidrat. (Schönite)	(NH ₄) ₂ SO ₄	13,27	4,89	—	—	12,98	36	nada se observou	(
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	24,65						$\theta_f = 175$)	
Sulfato de amónio e cobre hexahidrat. (schönite)	(NH ₄) ₂ SO ₄	11,62	2,81	2,60 ⁽³⁾ (búzio)	11,33	12,23	34	d. 110	
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	21,56							
	(NH ₄) ₂ SO ₄	11,40	2,90	3,38 ⁽¹⁾ (búzio)	0,21	11,12	32	d. 100-110	
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	21,74							
	(NH ₄) ₂ SO ₄	11,64	2,82	—	—	15,31	44	d. 110-113	
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	21,96							

(1) – Observou-se reacção entre o suporte e a solução.

(2) – Observou-se reacção fraca entre o suporte e a solução.

(3) – Observou-se reacção intensa entre o suporte e a solução.

(4) – Não se observou reacção entre o suporte e a solução.

(5) – A maior parte do sal sintetizado foi perdido antes da determinação da sua massa.

(6) – Valor não incluído na média.

d – decompõe-se

 θ_f – temperatura final de aquecimento (conseguida com banho de parafina)

3. CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

As cristalizações foram feitas durante o Inverno, a uma temperatura ambiente relativamente baixa, oscilando entre os 6 e os 10°C. A temperaturas superiores, e como medida preventiva para evitar variações de temperatura no local de crescimento dos cristais, recomenda-se a utilização de uma mala térmica ou banho maria[2]: na sequência do ponto 7 descrito na técnica, o copo com o vidro de relógio é colocado numa mala térmica contendo um pouco de água quente no fundo e todo o conjunto é tapado, tornando

o processo de arrefecimento mais lento. Quando se tornar necessário recorrer ao frigorífico (principalmente no Verão) a mala permite evitar o arrefecimento brusco, que possivelmente levaria à formação de microcristais pouco desenvolvidos.

Os sais testados neste trabalho, à excepção do sulfato de amónio e ferro(III), conduziram a bons resultados.

Fez-se a síntese do sulfato de alumínio e potássio a partir do sulfato de alumínio octodecahidratado e do sulfato de alumínio anidro. No primeiro caso obtiveram-se rendimentos muito superiores aos do se-

gundo, sendo os primeiros da ordem dos 75 % e os segundos dos 30 %. Os valores do ponto de fusão indicam que em ambos os casos se obteve o sal duplo esperado, já que os valores obtidos experimentalmente são concordantes com os citados na literatura [7] (tabela 2). Uma razão possível para esta diferença de rendimentos pode ser o facto de o sulfato de alumínio anidro não se encontrar com um grau de pureza aceitável, tanto mais que todas as soluções preparadas com este sal apresentavam à partida um aspecto turvo, devido à presença de um sólido branco em suspensão. Por este motivo utilizou-

-se um excesso de 20 cm³ de água na preparação destas soluções.

Na síntese do sulfato de alumínio e amónio obtiveram-se rendimentos da ordem dos 70 % e pontos de fusão sistematicamente superiores aos valores citados na literatura [7,8]. Não foi encontrada qualquer explicação para este facto.

Na síntese das schönites obtiveram-se rendimentos entre os 32 % e 45 %, valores muito inferiores aos obtidos nas sínteses dos alúmenes.

Não se conseguiram determinar os pontos de fusão das schönites sintetizadas. No caso do sulfato de amónio e magnésio hexahidratado não se observou qualquer alteração por aquecimento até temperaturas da ordem dos 180 °C². O sulfato de amónio e cobre(II) hexahidratado decompôs-se a cerca de 110 °C, passando a apresentar a cor característica do sulfato de cobre(II) hidratado, apesar de na literatura [7] apenas se referir que este sal funde a uma temperatura superior a 120 °C.

Ao analisar a influência da presença de um suporte no rendimento do processo, verifica-se que, em condições idênticas, se obteve menor rendimento sempre que a cristalização ocorreu sobre um suporte. São de salientar as diferenças superiores a 10 % (tabela 2) nos casos do sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado e do sulfato de amónio e cobre(II) hexahidratado. Nos restantes sais as diferenças observadas são muito pequenas, podendo não ser significativas. Nalguns casos, estas diferenças de rendimento podem ser atribuídas à reacção do suporte com a solução. Estes casos encontram-se discutidos na literatura [6].

Determinou-se o ponto de fusão dos cristais das soluções sólidas de sulfato de crómio(III) e potássio dodecahidratado e sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado, tendo-se observado que entre 86 e 89 °C o sólido passava da cor roxa para a cor verde. Estas cores devem corresponder, respectivamente, à estrutura do complexo hexaquocrómio(III), que se mantém na solução sólida e, muito provavelmente, ao sulfato de

crómio(III), o que sugere a decomposição do sal duplo de crómio(III) antes da fusão. Atendendo aos valores referidos na literatura [7, 8] para os pontos de fusão dos componentes desta mistura, nomeadamente 92,5 °C para o sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado e 89 °C para o sulfato de crómio (III) e potássio dodecahidratado, estes resultados são anómalos: seria de esperar que o intervalo de fusão ocorresse numa gama de temperatura ligeiramente superior (acima do ponto de fusão do sal de crómio). Para esclarecer este fenómeno determinaram-se os pontos de fusão dos dois sais duplos, pela técnica do capilar, usando banho de água e com um aparelho automático de medida de ponto de fusão, Leica Galen III, que funde a substância através do aquecimento eléctrico de uma placa metálica. Os resultados obtidos para o sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado são consistentes com os da literatura, mas para o sulfato de crómio (III) e potássio dodecahidratado observou-se novamente o aparecimento da cor verde entre 86 e 90 °C, em ambas as técnicas. Estes resultados sugerem que o valor referido na literatura para o ponto de fusão deste composto deve ser revisto, tendo em conta a sua possível reacção de decomposição.

Não se conseguiu sintetizar o sulfato de amónio e ferro (III). Para a síntese deste sal seguiu-se um processo análogo ao dos restantes sais. Ao fim de alguns dias não ocorreu qualquer cristalização, tendo-se, no entanto, formado um precipitado. Tentou-se medir o ponto de fusão deste, pela técnica do capilar, não se observando qualquer alteração, por aquecimento até a uma temperatura de 60 °C. Como o ponto de fusão indicado na literatura [7] para o sal duplo é de 40 °C, exclui-se assim a hipótese desse precipitado ser o produto pretendido. Atendendo à sua cor, supôs-se que fosse sulfato de ferro(III). Seguidamente concentraram-se as soluções, por evaporação do solvente, continuando a não se observar qualquer cristalização e vol-

tando a obter-se um precipitado análogo. Por fim evaporaram-se as soluções até à secura, obtendo-se dois sólidos que pela sua cor aparentavam ser os reagentes. Note-se que estas soluções foram sempre aquecidas a uma temperatura máxima de 40 °C, dado que na literatura [7] se refere que o sulfato de ferro(III) se decompõe em água quente. As possíveis explicações para este insucesso são: a fraca solubilidade em água do sulfato de ferro(III) anidro [8]; a maior solubilidade do sal duplo, que neste caso é superior à do sal de ferro(III) de partida; a possibilidade da precipitação do hidróxido de ferro(III), que pode ocorrer nas condições experimentais de pH deste trabalho (pH ~1,6) [9]. Numa tentativa de evitar a formação do hidróxido baixou-se o pH da solução, por adição de ácido sulfúrico concentrado à mistura reagente. Não se observou a formação do precipitado, mas também não se obtiveram cristais.

Neste trabalho os alunos aplicaram os conhecimentos adquiridos sobre escrita e acerto de reacções químicas, cálculos estequiométricos, rendimento de um processo, cristalização, medida do ponto de fusão, critério de pureza, identificação de substâncias, noção de pH. Aprenderam a medir o pH de uma solução com um aparelho automático de medida, o que é recomendável, em particular no caso de soluções coradas. Tomaram contacto com a ocorrência de processos paralelos, com a não neutralidade de soluções salinas, com o conceito de solução sólida, com a diferença entre precipitação e cristalização³ e com formas de solucionar problemas práticos, como por exemplo, voltar a evaporar parte da solução quando não ocorre cristalização, ou filtrá-la quando há resíduos visíveis.

Parte dos insucessos das cristalizações são devidas ao baixo grau de pureza dos reagentes. Recomenda-se por isso a utilização de reagentes de grau puro e não a de reagentes comerciais, não sendo no entanto necessária a utilização de reagentes pro análise.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Ministério da Ciência e da Tecnologia o financiamento para o projecto "As Rochas Ornamentais e os Minerais Sintéticos", Programa Ciência Viva 96/97 e à Escola Secundária Padre Alberto Neto a receptividade para a realização do projecto. Aos alunos dos 11º L e 11º J desta escola, agradecemos a colaboração e o interesse que sempre demonstraram na realização dos trabalhos práticos e na execução dos respectivos relatórios.

* Centro de Química Estrutural e Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

** Escola Secundária Padre Alberto Neto, Av. Paiva Couceiro, 2745 Queluz

A. T. Sousa é colaboradora do Centro de Química Estrutural no programa Ciência Viva.

NOTAS

¹ Salvo se houver interesse na demonstração dessas propriedades.

² Os dados de temperatura determinados neste trabalho são referidos à escala IPTS-68. A diferença para a escala ITS-90 às temperaturas de trabalho e atendendo aos erros experimentais, não é significativa.

³ Ilustrada na tentativa de síntese do sulfato de amónio e ferro (III) e na dissolução do sulfato de alumínio anidro.

BIBLIOGRAFIA

1. C. Teixeira, A. Santana, C. Mesquita, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **53** (1994) 50.

2. C. Teixeira, *O Livro das Pedras: Manual dos Sistemas Modulares para Cristalização "On The Rocks"*, ed. do autor (Novembro de 1995). Inclui vídeo "Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos"

3. C. Teixeira, *Manual de Experiências das Acções de*

Formação do FOCO - "As Rochas Ornamentais no Ensino da Química", Instituto Superior Técnico (1996).

4. J. C. Bailar, H. J. Hemelús, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol I*, Pergamon Press (1973).


5. C. Teixeira, M. J. Rodrigues, I. Silva, M. C. Silvério, M. F. Coelho, A. A. Gomes, A. M. Morais, M. F. Soares, *Métodos de Cristalização. Aplicações no Ensino Secundário*, a submeter.

6. C. Teixeira, M. J. Rodrigues, I. Silva, M. C. Silvério, M. F. Coelho, A. A. Gomes, A. M. Morais, M. F. Soares, *Cristalização sobre Suportes Rugosos. Aplicações no Ensino Secundário*, a submeter.

7. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74 th edition (1994).

8. R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6 th edition, McGraw Hill editor (1984).

9. V. N. Alexéev, *Semimicroanálisis Químico Cualitativo*, Editorial Mir Moscú (1975).



MM
Medcenter GmbH

A SMILE FROM EUROPE

Representantes exclusivos:

INDUSTRIAL LABORUM
 INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO E EQUIPAMENTO DE LABORATÓRIO, LDA.
 Sede: Rua do Lameiro, 805 - Apartado 2036 - 4430 Oliveira do Douro (VNG)
 Telef. (02) 7835569 - Fax (02) 7827308
 Deleg. Rua Prof. Heitor Caldeira, 11-B/13-A - Loja - 1400 USBOA
 Telef. (01) 7587821/45 - Fax (01) 7587640

EN EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.
 Sede: Rua de Real, 1210-A/B • Telef. (02) 948 69 03 - 68 68 - 68 47
 Fax (02) 948 61 32 • MOESERA • 4470 MARA
 Filial: Campo Marinho da Póvoa, 110 - 1 • Telef. (01) 352 72 93 - 85 41 - 356 04 54
 Fax (01) 352 87 52 • 1150 USBOA • PORTUGAL

ESTUFAS + INCUBADORAS
 Com e sem ventilação forçada
 Temperatura: 0 ~ 300°C
 Capacidade (em litros): 55, 111, 222, 404, 707
 Controlador electrónico
 Interface: RS 232 C (incluído)
 Temporizador digital (1 min. - 99.59 Horas)

A Espectrometria de Massa de Ressonância Ciclotrónica de Iões com Transformada de Fourier

JOAQUIM MARÇALO*

A espectrometria de massa de ressonância ciclotrónica de iões com transformada de Fourier (FT-ICR/MS) é uma técnica de análise de massas que consiste no confinamento e detecção de iões numa região do espaço definida por um campo magnético e um campo eléctrico homogéneos, e que encontra aplicação nos domínios da química analítica e da química-física.

INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa é uma técnica instrumental bastante poderosa ao dispor dos químicos e outros cientistas para o estudo de problemas fundamentais ou aplicados em áreas tão diversas como, por exemplo, a bioquímica, a catálise, a química do ambiente, a ciência dos materiais, a geoquímica, a física das partículas e a cosmologia. De entre os vários tipos de técnicas de análise de massas existentes, uma das mais versáteis e com uma utilização em franca expansão nos últimos anos é, sem dúvida, a espectrometria de massa de ressonância ciclotrónica de iões com transformada de Fourier (que abreviaremos por FT-ICR/MS, optando por manter as siglas derivadas das designações em língua inglesa por serem as que irão ser encontradas na literatura da especialidade). Esta técnica tem como características principais um elevado poder de resolução de massas e uma elevada exactidão na sua determinação, a detecção simultânea de todos os iões com um grande intervalo de massas, a possibilidade de armazenar os iões por períodos longos e de os manipular, de efectuar medidas múltiplas dos mesmos iões, de realizar espectrometria de massa "tandem" (MS/MS/...) e a compatibilidade com uma grande variedade de técnicas de ionização. Nesta descrição da espectrometria de massa FT-ICR serão essencialmente abordadas as características da técnica e será feita apenas uma breve referência às aplicações no âmbito da química, indicando-se

no final diversa bibliografia que melhor poderá ilustrar essas aplicações.

FT-ICR/MS: PRINCÍPIOS

A espectrometria de massa FT-ICR é uma técnica de análise de massas que emprega um campo magnético e um campo eléctrico estáticos para confinar os iões numa região finita do espaço e aí os detectar. Toda a experiência de FT-ICR/MS ocorre numa armadilha de iões ("ion trap"), geralmente de geometria cúbica ou cilíndrica, que é mantida sob vácuo ultra-elevado no centro do campo magnético, habitualmente produzido por um magnete supercondutor.

A armadilha ou célula de confinamento de iões ("trapped ion cell", Figura 1) é formada por três pares de pratos em oposição que têm funções específicas de confinamento ("trapping"), excitação e detecção dos iões a serem analisados. Convencionalmente, em coordenadas cartesianas, z coincide com a direcção do campo magnético e é perpendicular aos pratos de confinamento, enquanto que x é perpendicular aos pratos de excitação (ou transmissão) e y aos de detecção (ou recepção). A célula está colocada na zona homogénea do campo magnético de tal forma que este confina cada ião radialmente, obrigando-o a descrever um movimento de ciclotrão (ver adiante) com uma frequência que é função da respectiva razão massa/carga, enquanto que o campo eléctrico gerado por um potencial electrostático aplicado aos pratos de confinamento mantém o ião num fosso de potencial na direcção de z . A célula de ICR representada na Figura 1 possui geometria cúbica. Esta é a geometria mais comum mas não é a única utilizada em espectrómetros de massa FT-ICR (ver adiante a Figura 4).

Numa experiência de FT-ICR típica, os iões presentes na célula, previamente gerados por um método de ionização adequado, são sujeitos a um campo eléctrico oscilante de radiofrequências transmitido através dos pratos de excitação; quando as radiofrequências entram em ressonância

com as frequências de ciclotrão dos iões, há absorção de energia que força os iões a deslocarem-se para órbitas de maior raio, aproximando-se dos pratos de detecção, nos quais induzem uma corrente imagem que é uma sobreposição das frequências de ciclotrão dos diferentes iões sujeitos a excitação, com amplitudes que são proporcionais ao número de iões. O sinal transiente detectado é convertido numa voltagem, digitalizado e sujeito a uma transformada de Fourier, a qual revela as frequências e intensidades que são depois convertidas em massas e abundâncias iónicas.

Aspectos históricos. A origem da espectrometria de massa FT-ICR remonta à descrição feita em 1930 por E. O. Lawrence, inventor do acelerador de ciclotrão, do princípio fundamental da ressonância ciclotrónica de iões: partículas carregadas são forçadas a mover-se em órbitas circulares com um período de revolução constante quando situadas num campo magnético uniforme, e podem ser aceleradas por exposição a um campo eléctrico oscilante com uma frequência igual à frequência de ciclotrão das partículas. Ainda nos anos 30, Penning projectou a primeira armadilha ("trap") para partículas carregadas, utilizando uma combinação de campo eléctrico e magnético estáticos para confinar electrões.

O princípio de ICR foi aplicado pela primeira vez à espectrometria de massa em 1949 por Hipple, Sommer e Thomas, que desenvolveram um

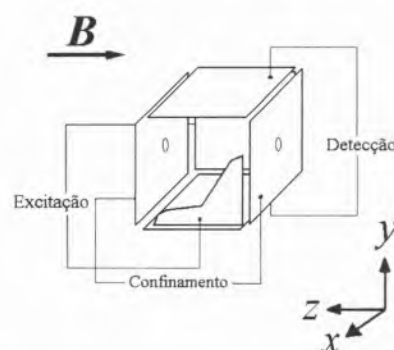


Fig. 1 - Representação esquemática de uma célula de ICR cúbica.

instrumento designado por omegatrão no qual os iões, em presença de um magnete permanente, eram acelerados radialmente na respectiva frequência ciclotrónica por um campo eléctrico alterno e detectados num colector fixo; devido ao reduzido poder de resolução e pequeno intervalo de massas, o aparelho teve uma utilização bastante limitada. Alguns anos mais tarde, Wobschall e colaboradores introduziram um novo tipo de detector que aumentou significativamente a sensibilidade dos aparelhos de ICR; utilizaram um campo magnético variável proveniente de um electromagnete, com o qual provocavam a ressonância sequencial dos diferentes iões. Llewellyn e o grupo de Baldeschwieler desenvolveram, entretanto, uma "célula" de iões ("drift cell") dividida em três regiões, fonte, analisador e colector, ao longo da qual os iões se moviam à deriva ("drift") por acção de um campo eléctrico estático perpendicular ao campo magnético; a principal vantagem desta geometria era a separação das regiões de ionização e de ressonância. Esta célula de iões e o detector introduzido por Wobschall foram constituintes essenciais dos primeiros espectrómetros de ICR comerciais, que foram utilizados principalmente para o estudo de reacções ião-molécula em fase gasosa.

Um dos avanços instrumentais mais importantes da técnica de ICR foi devido a McIver, com o desenvolvimento em 1970 da "célula de confinamento de iões" ou "armadilha de iões" ("trapped ion cell" ou "ion trap"), em que os iões, formados, armazenados e detectados num único compartimento, podiam ser conservados durante períodos de tempo duas ordens de grandeza superiores aos observados na "drift cell", melhorando assim a sensibilidade, o intervalo dinâmico e a resolução de massas. A evolução da espectrometria de ICR para a sua forma moderna de FT-ICR culminou com a introdução por Comisarow e Marshall em 1974 de um novo sistema de detecção que, através da aplicação de uma transformação de Fourier, permitia

obter um espectro de massa completo no tempo anteriormente necessário para determinar um único pico; a utilização de um campo magnético estático e a separação efectiva entre a excitação e a detecção conduziu a grandes melhorias de eficiência, particularmente ao nível da resolução.

Aspectos fundamentais. Um ião de massa m , carga q e velocidade v , quando em presença de um campo magnético B (na direcção de z), fica sujeito a uma força F de Lorentz (equação 1) que obriga o ião a mover-se numa órbita circular, ou seja, a executar um movimento de ciclotrão, no plano xy , tal como se mostra na Figura 2 para o caso de um ião com carga positiva.

$$F = m \, dv/dt = q \, v \times B \quad (1)$$

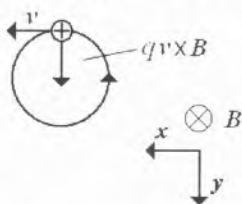


Fig. 2 - Representação do movimento de ciclotrão de um ião positivo devido à presença de um campo magnético na direcção perpendicular ao plano do papel.

Se v_{xy} for a velocidade do ião no plano xy , r o raio da órbita ciclotrónica e B a intensidade do campo magnético (designação de B habitualmente encontrada na bibliografia, correctamente, densidade de fluxo magnético), a equação 1 conduz à seguinte relação

$$m v_{xy}^2 / r = q v_{xy} B \quad (2)$$

Uma vez que a velocidade angular do ião, ω , se define como $\omega = v_{xy} / r$, a equação 2 pode ser reescrita para dar a equação fundamental de ciclotrão

$$\omega_c = qB/m \quad (3)$$

onde ω_c designa a frequência de ciclotrão do ião, em rad s^{-1} , com q em Coulomb, B em Tesla e m em kg.

A equação de ciclotrão mostra,

em primeiro lugar, que iões com uma dada razão massa/carga têm a mesma frequência de ciclotrão, independentemente da respectiva velocidade inicial, o que faz com que, contrariamente a outras técnicas de espectrometria de massa, não seja necessário "focar" a energia de translação dos iões para se proceder a uma determinação precisa das respectivas massas.

A equação 2 pode ser rearranjada para dar o raio da órbita ciclotrónica de um ião

$$r = m v_{xy} / q B \quad (4)$$

equação que pode ser escrita de outra forma considerando um ião com energia térmica, para o qual $v_{xy} = (2kT/m)^{1/2}$, em que k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (em Kelvin),

$$r = (2mkT/q^2B^2)^{1/2} \quad (5)$$

Através da equação 5 podemos verificar, por exemplo, que, num campo magnético de 3 Tesla e à temperatura ambiente, um ião de carga unitária e massa 100 u (unidade de massa atómica unificada, também designada por Dalton, Da) tem um raio orbital de ciclotrão de cerca de 0,08 mm, e até um ião de massa 10000 u tem um raio de apenas cerca de 0,8 mm, valores que mostram bem a capacidade de confinamento do campo magnético que torna experimentalmente realizável a espectrometria de massa FT-ICR, inclusive para moléculas de massa bastante elevada.

Embora o campo magnético restrinja o movimento dos iões radialmente, estes são livres de se mover na direcção de z , paralela ao campo magnético, pelo que se torna necessário introduzir um campo eléctrico que restrinja o movimento dos iões axialmente. Este campo eléctrico é normalmente produzido por aplicação de uma pequena voltagem nos pratos de confinamento, que cria um fosso de potencial na direcção de z , dando origem a dois novos tipos de movimento dos iões, de oscilação axial e de magnetrão, além de introduzir uma perturbação no movimento de ciclotrão.

Na região central da célula de ICR, o potencial aplicado aos pratos de confinamento é aproximadamente quadrupolar, ficando os iões sujeitos a um movimento de oscilação axial que corresponde a uma oscilação harmónica entre os dois pratos, ao longo da direcção de z , com uma frequência ω_T que é dada por

$$\omega_T = (4\alpha qV_T/ma^2)^{1/2} \quad (6)$$

em que a é a distância entre os pratos de confinamento, α é uma constante que depende da forma da célula e V_T é a voltagem aplicada.

O campo eléctrico, para além da componente axial, que conduz ao movimento de oscilação axial, tem uma componente radial que produz uma força que se opõe à força magnética de Lorentz (ver Figura 2), isto é, a introdução do potencial de confinamento efectivamente reduz a intensidade do campo magnético.

Na presença de um campo magnético, B , e de um campo eléctrico, E , a equação de Lorentz (equação 1) tem a forma

$$m \, dv/dt = q \, v \times B + q \, E \quad (7)$$

que, como anteriormente, para o plano xy conduz à seguinte equação

$$m\omega^2 r = q\omega r B - qrE \quad (8)$$

Resolvendo em ordem a ω , obtêm-se duas frequências características, a de ciclotrão reduzida, ω_R , e a de magnetrão, ω_M :

$$\omega_R = [qB + (q^2B^2 - 4mqE)^{1/2}]/2m \quad (9)$$

$$\omega_M = [qB - (q^2B^2 - 4mqE)^{1/2}]/2m \quad (10)$$

Para um potencial eléctrico quadrupolar

$$E = 2\alpha V_T/a^2 \quad (11)$$

pelo que, substituindo esta relação nas equações 9 e 10, utilizando a equação fundamental de ciclotrão (equação 3), a equação que traduz a frequência de oscilação axial (equação 6) e rearranjando, obtêm-se

$$\omega_R = (\omega_C/2) + [(\omega_C/2)^2 - (\omega_T^2/2)]^{1/2} \quad (12)$$

$$\omega_M = (\omega_C/2) - [(\omega_C/2)^2 - (\omega_T^2/2)]^{1/2} \quad (13)$$

sendo fácil verificar (ver equação 6) que na ausência de campo eléctrico ($V_T = 0$) $\omega_T = 0$ e, consequentemente, $\omega_R = \omega_C$ e $\omega_M = 0$. Das equações 12 e 13 resultam também as relações $\omega_C = \omega_R + \omega_M$ e $\omega_C^2 = \omega_R^2 + \omega_M^2 + \omega_T^2$.

O movimento de magnetrão corresponde a uma precessão dos iões no plano xy , em torno de linhas equipotenciais, e na célula de ICR os iões descrevem trajectórias que combinam os movimentos de ciclotrão, de magnetrão e de oscilação axial. Na Figura 3 encontra-se uma representação esquemática dos movimentos dos iões numa célula de ICR.

As equações que definem as frequências dos três movimentos mostram que a frequência de ciclotrão depende fortemente da razão massa/carga, pois varia com $(m/q)^{-1}$, enquanto que a frequência de oscilação axial tem uma dependência menos acentuada com $(m/q)^{-1/2}$; por sua vez, a frequência de magnetrão é praticamente independente daquela razão, podendo ser aproximada pela expressão $\omega_M \approx 2\alpha V_T/a^2 B$.

Para exemplificar esta dependência em relação à razão massa/carga, bem como a grandeza relativa das três frequências (utilizando agora $v = \omega/2\pi$), considere-se a situação típica de uma célula de ICR cúbica ($\alpha = 1,386$) com $a = 2,54$ cm, $B = 3$ T

e $V_T = 1$ V: um ião de massa 100 Da e carga unitária terá uma frequência de ciclotrão $v_R = 460,43$ kHz, uma frequência de oscilação axial $v_T = 14,496$ kHz e uma frequência de magnetrão $v_M = 228$ Hz, enquanto que para um ião com a mesma carga e massa 1000 Da, $v_R = 45,837$ kHz, $v_T = 4,584$ kHz e $v_M = 229$ Hz.

Uma consequência importante da presença do campo eléctrico é o facto de existir uma massa a partir da qual a trajectória de um ião na célula de ICR deixa de ser estável: para uma massa suficientemente grande, a expressão sujeita a raiz quadrada na equação 9 torna-se negativa, o que corresponde, fisicamente, a uma situação em que o campo magnético não é suficientemente forte para se opor à componente radial do campo eléctrico, entrando os iões num movimento em espiral para o exterior ilimitado. Esta "massa crítica", m_c , pode ser facilmente encontrada considerando a equação 12 e a condição $(\omega_C/2)^2 - (\omega_T^2/2) = 0$, que conduz a

$$m_c = qa^2 B^2 / 8\alpha V_T \quad (14)$$

Exemplificando para a célula de ICR e as condições experimentais anteriormente referidas, obtêm-se $m_c = 50492$ u.

O movimento orbital descrito pelos iões na célula de ICR não origina, por si só, qualquer sinal eléctrico observável nos pratos de detecção. Após a sua formação ou introdução na célula, iões com a mesma razão massa/carga e velocidade inicial começam o seu movimento aleatoria-

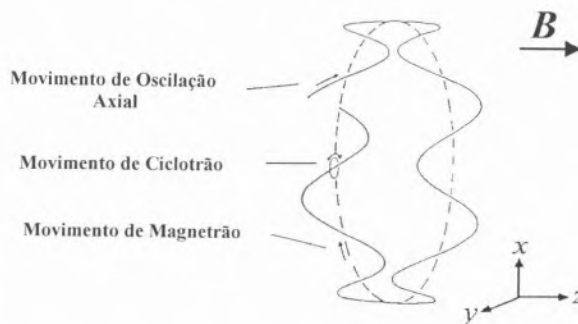


Fig. 3 - Representação esquemática dos três tipos de movimento descritos por um ião numa célula de ICR.

mente no espaço, ou seja, não existe coerência de fase. Qualquer carga induzida por um ião num dos pratos de detecção será compensada, em média, por uma carga igual induzida no outro prato de detecção por um ião que, embora na mesma órbita, tenha uma fase que o coloque a 180° do primeiro.

Com a aplicação de um campo eléctrico oscilante de radiofrequências aos pratos de excitação, iões com frequências de ciclotrão correspondentes à frequência do campo aplicado irão entrar em ressonância, absorvendo energia, movendo-se continuamente para órbitas maiores (seguindo uma trajectória em espiral) e adquirindo coerência de fase. Assim, iões com a mesma razão massa/carga passarão a mover-se agrupados no que é frequentemente referido como um "pacote" de iões ("ion packet").

Como vimos anteriormente, a frequência de magnetrão é praticamente independente de m/q (excepto para valores muito elevados desta grandeza), enquanto que se observa uma dependência acentuada no caso da frequência de ciclotrão, o que a torna uma medida ideal da razão massa/carga de um ião. A frequência de oscilação axial apresenta tipicamente valores bastante inferiores à frequência de ciclotrão, pelo que, embora experimentalmente possível, não é normalmente utilizada para a detecção de iões em FT-ICR.

Considerando que a energia absorvida (por um ião inicialmente em repouso) durante o tempo de excitação, t , é convertida em energia cinética, chega-se à seguinte relação

$$E_{\text{cin}} = q^2 E_0^2 t^2 / 8m \quad (15)$$

em que E_0 é a intensidade do campo eléctrico de radiofrequências. Como, pelas equações 2 e 3,

$$E_{\text{cin}} = q^2 r^2 B^2 / 2m \quad (16)$$

podemos calcular o raio orbital pós-excitação

$$r = E_0 t / 2B \quad (17)$$

Esta equação mostra que o raio de um ião excitado é independente de m/q , ou seja, iões de uma determinada gama de razões massa/carga podem ser excitados para um mesmo raio orbital de ciclotrão por aplicação de um campo eléctrico cuja intensidade seja constante com a frequência. Por exemplo, iões num campo magnético de 3 T são excitados para um raio de 1,67 cm por aplicação de um campo eléctrico de radiofrequências de intensidade constante de 1 Vcm^{-1} , durante 1 ms.

O movimento coerente dos iões resultante da excitação pode agora induzir um sinal eléctrico detectável nos pratos de recepção. Se estes estiverem ligados por um circuito de amplificação diferencial, será possível observar as pequenas correntes (designadas por "correntes-imagem") induzidas pelos "pacotes" de iões à medida que se movem sucessivamente para junto de um e outro dos pratos de detecção. Estas correntes oscilantes podem ser convertidas em voltagens, amplificadas e digitalizadas, dando origem a um sinal discreto no domínio do tempo (também designado por transiente) que é igual ao somatório das sinusóides representativas do movimento de ciclotrão de cada "pacote" de iões com uma mesma razão massa/carga. O sinal para cada grupo de iões tem a forma

$$f(t) \propto N_0 \exp(-t/\tau) \cos(\omega_C t + \phi) \quad (18)$$

em que N_0 , τ e ϕ são, respectivamente, o número, a constante de amor-

tecimento no domínio do tempo e a fase inicial dos iões com uma mesma razão m/q .

A constante de amortecimento (ou tempo de relaxação) está presente na equação 18 pois o sinal de ICR só é detectado enquanto o "pacote" de iões mantiver um movimento coerente. O principal mecanismo de perda de coerência de fase dos iões é por colisão com as espécies neutras presentes na célula de ICR e, tal como se pode ver pela equação 18, traduz-se num decréscimo exponencial do sinal transiente.

O sinal complexo no domínio do tempo pode, finalmente, ser decodificado por aplicação de uma transformação de Fourier, obtendo-se um sinal no domínio das frequências que contém a informação de frequências, fases e intensidades dos iões presentes na célula de ICR.

Aspectos experimentais. Um espectrómetro de massa FT-ICR actual é constituído, basicamente, por um sistema de alto vácuo capaz de produzir pressões de 10^{-9} torr, situado no centro de um campo magnético forte, habitualmente de 3 a 7 T, gerado por um ímã supercondutor. No centro da câmara de vácuo (e conseqüentemente do campo magnético) encontra-se a célula de ICR, geralmente de forma cúbica ou cilíndrica, embora outras geometrias, como por exemplo a hiperbólica ou variantes das formas cúbica e cilíndrica, sejam por vezes utilizadas em experiências com o objectivo de alte-

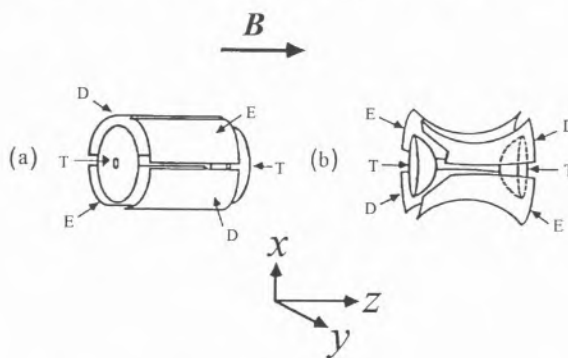


Fig. 4 - Representação esquemática de células de ICR com geometrias cilíndrica (a) e hiperbólica (b). E - excitação, D - detecção, T - confinamento ou "trapping".

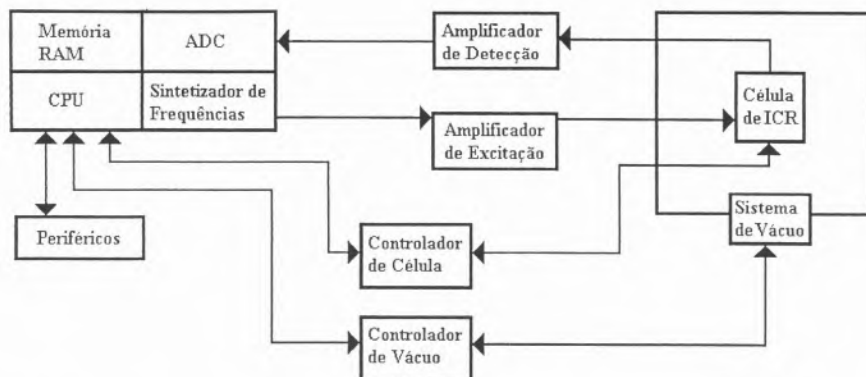


Fig. 5 - Diagrama de blocos das principais componentes de um espectrômetro de massa FT-ICR.

rar e otimizar o campo eléctrico aplicado. Na Figura 4 encontram-se representadas células de ICR simples com as geometrias cilíndrica e hiperbólica; na Figura 1 foi já mostrada uma célula com forma cúbica.

As componentes electrónicas de um espectrômetro de massa FT-ICR são as requeridas para efectuar o controle do instrumento, o processamento de sinal e o tratamento de dados. Na Figura 5 mostra-se um diagrama de blocos simplificado de um destes sistemas, que engloba controladores do sistema de vácuo (bombas de vácuo, válvulas e sondas) e da célula de ICR (voltagens), um sintetizador de frequências, amplificadores de sinal de excitação e de detecção, um conversor analógico-digital (ADC), uma memória de acesso rápido (RAM), um processador central (CPU), sistemas de armazenamento de dados e periféricos.

Uma experiência de FT-ICR/MS é, na prática, uma sequência de eventos controlados por computador em que se manipulam os conjuntos de iões confinados na célula de ICR. Enquanto que os vários passos de uma experiência realizada num dos espectrômetros de massa mais comuns (de sectores, de quadrupolo ou de tempo-de-voe) estão separados espacialmente, nas experiências de FT-ICR/MS essa separação é temporal. A Figura 6a mostra uma sequência de eventos elementar, constituída por passos (impulsos) de ionização, excitação, detecção e remoção ("quench"), este últi-

mo destinado a remover todos os iões presentes na célula de ICR, preparando-a para nova sequência. Este passo de remoção é habitualmente efectuado por aplicação de um potencial elevado, positivo e seguidamente negativo, aos pratos de confinamento, provocando a neutralização dos iões de sinal oposto ao do potencial aplicado. Adicionando diversas combinações de passos de excitação ou pausas (para colisão e reacção ião-molécula neutra), é possível construir sequências que correspondem a experiências de espectrometria de massa bastante elaboradas (MS/MS/...). Na Figura 6b pode ver-se uma sequência experimental mais complexa, em que se utiliza a dissociação induzida por colisões (CID) para caracterizar um produto de uma reacção ião-molécula.

É possível estabelecer uma analogia entre uma experiência de FT-ICR/MS e as manipulações efectuadas num laboratório de química

convencional, fazendo corresponder ao passo de ionização a síntese, ao de selecção de iões uma purificação, ao de colisão/reacção ião-molécula uma reacção química, aos passos de excitação/detecção a análise dos produtos da reacção e, finalmente, à remoção dos iões da célula de ICR a limpeza do material utilizado.

No passo inicial de formação de iões pode, em princípio, ser utilizado qualquer método de ionização actualmente em uso em espectrometria de massa. Teremos oportunidade de referir mais adiante os métodos de ionização mais usados em FT-ICR/MS, bem como as adaptações necessárias para que as experiências se tivessem tornado instrumentalmente realizáveis. No caso mais comum e simples do método de ionização por impacto electrónico (EI), a maioria dos espectrômetros FT-ICR possui um sistema constituído por filamento, rede aceleradora e colectador capaz de produzir um feixe de electrões de alguns microamperes que atravessa a célula de ICR ao longo do eixo z, passando através de pequenos orifícios abertos no centro dos pratos de confinamento, e que vai criando iões no seu percurso no interior da célula.

Como foi referido, toda a manipulação dos iões na célula de ICR se baseia na utilização de diferentes combinações de pausas ("delays") e impulsos de excitação. A inclusão de pausas de duração variável nas sequências experimentais, durante as quais os iões podem reagir com espécies neutras presentes na câmara de vácuo do espectrômetro de massa (aí introduzidas através de válvulas de

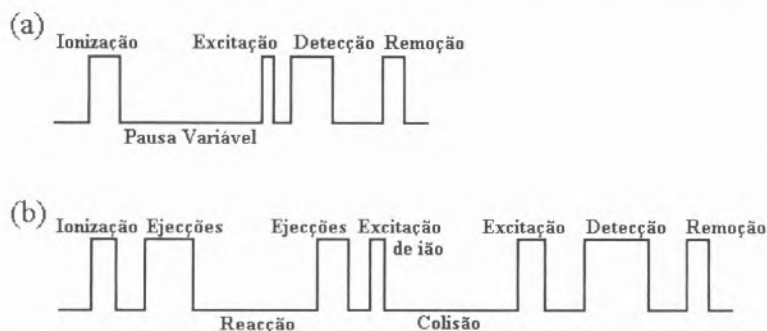


Fig. 6 - Representação esquemática de sequências experimentais de FT-ICR/MS. (a) Sequência de impulsos para experiência simples. (b) Sequência de impulsos para experiência de MS/MS.

diferentes tipos), constitui a base da grande utilização da técnica de FT-ICR/MS no estudo de reacções ião-molécula em fase gasosa.

Os impulsos de excitação correspondem à aplicação de campos eléctricos de radiofrequências de diferentes formas, intensidades e durações aos pratos de excitação, que, como vimos na secção anterior, irão fornecer energia aos iões quando em ressonância, de acordo com a equação 15. Consoante o valor atingido pela energia cinética final dos iões, assim será possível por exemplo ejectar da célula de ICR um ou mais iões se o raio orbital final respectivo (ver equação 17) exceder as dimensões da célula. Este é o procedimento habitual para excluir iões indesejados de passos subsequentes de reacção, colisão ou da própria detecção; neste último caso, o objectivo pode ser por exemplo aumentar o intervalo dinâmico de análise ("dynamic range"), que em FT-ICR/MS é limitado a cerca de 10^3 - 10^4 . A utilização de ejeções selectivas de iões pode ser muito útil na elucidação de sequências de reacção ião-molécula e designa-se por ressonância dupla ("double resonance"), método que foi desenvolvido ainda na era dos espectrómetros ICR sem FT.

Um impulso de excitação pode também ser usado para fornecer a um ião energia translacional suficiente para que, ao colidir com uma molécula neutra, sofra CID. As energias de colisão podem variar entre alguns eV e algumas centenas de eV, consideravelmente inferiores aos valores de alguns keV que se podem obter em espectrómetros de massa de sectores; além disso, após a excitação os iões possuem uma distribuição finita de energia cinética que conduz a uma menor reprodutibilidade dos espectros de CID obtidos por FT-ICR/MS. Por outro lado, a maior escala de tempos da espectrometria de massa FT-ICR origina a ocorrência de colisões múltiplas que podem favorecer processos de rearranjo dos iões. Uma das principais vantagens é a possibilidade de obtenção de espectros de alta resolução dos iões fragmento.

Os impulsos de excitação podem ter diferentes formas. Para além da irradiação numa frequência única que pode ser útil para ejectar da célula de ICR um dado ião ou para o excitar numa experiência de CID, é necessário produzir excitações em banda larga para, por exemplo, eliminar da célula iões de uma determinada gama de razões massa/carga e naturalmente para, no passo final de excitação de uma sequência experimental, preparar os iões presentes na célula para a detecção. Embora seja possível utilizar um impulso rectangular para excitar iões em banda larga, o método de excitação mais utilizado para este efeito é o varrimento de frequências ("chirp"), que produz uma excitação mais uniforme num dado intervalo de frequências e requer uma menor intensidade de campo eléctrico de excitação em comparação com o método de impulso.

Apesar destas vantagens, a excitação por varrimento de frequências não é completamente uniforme em todo o intervalo de frequências e apresenta "ombros" nos extremos do intervalo que lhe limitam a selectividade. O método de excitação desenvolvido por Marshall e colaboradores em meados dos anos 80, designado por SWIFT ("Stored Waveform Inverse Fourier Transform"), apresenta características excepcionais de uniformidade e selectividade de excitação e/ou ejeção, que resultam da forma como é construído o impulso de excitação. O facto de a transformada de Fourier funcionar tanto em sentido directo (do domínio do tempo para o das frequências) como em sentido inverso (do domínio das frequências para o do tempo), permite que se possa desenhar um espectro de frequências correspondente a um perfil de excitação desejado e, através de uma transformada de Fourier inversa, produzir uma onda de excitação no domínio do tempo que, num único impulso, pode efectuar combinações variadas de excitações e/ou ejeções.

O passo final de uma sequência experimental de FT-ICR/MS é cons-

tituído pela detecção, a que se segue naturalmente o tratamento do sinal transiente obtido até chegar ao espectro de massa. A espectrometria FT-ICR é a única técnica de análise de massas que detecta os iões não destrutivamente, pois, como vimos anteriormente, utiliza as correntes imagem induzidas nos pratos de detecção da célula de ICR pelos "pacotes" de iões a moverem-se em fase. O sinal transiente é uma sobreposição das frequências de ciclotrão dos iões excitados, que é depois convertido numa voltagem, digitalizado e sujeito a uma transformada de Fourier que revela o espectro das frequências. Como em outras técnicas instrumentais, podem acumular-se vários sinais transientes para melhorar a razão sinal/ruído.

Uma vez que é possível medir frequências com uma exactidão extremamente elevada (1 parte em 10^9), a técnica tem a capacidade de efectuar medições de massas com exactidão ultra-elevada, desde que seja utilizada uma lei de calibração de massas adequada. Como as frequências detectadas correspondem às frequências de ciclotrão reduzidas, a relação massa/frequência rege-se pela equação 9, da qual é possível deduzir a seguinte equação de calibração, correntemente usada em FT-ICR/MS

$$m/q = A/v_R + B/v_R^2 \quad (19)$$

A e B são constantes que podem ser obtidas a partir das frequências dos picos de pelo menos dois iões com razões m/q conhecidas. A grande estabilidade dos campos magnéticos produzidos pelos magnetes supercondutores actualmente usados possibilita a utilização de uma mesma calibração durante períodos de tempo relativamente longos.

Outra das características mais importantes da espectrometria de massa FT-ICR é o seu elevado poder de resolução de massas. A partir da equação fundamental de ciclotrão, equação 3, pode obter-se, por derivação em ordem a m e para uma gama de massas ou frequências suficientemente pequena, a seguinte relação

$$\omega/\Delta\omega = - m/\Delta m \quad (20)$$

que mostra que em FT-ICR a resolução de frequências é equivalente à resolução de massas. $\Delta\omega$ é habitualmente definida como a largura de um pico a meia altura no espectro no domínio das frequências. Como a frequência é dada aproximadamente pela equação de ciclotrão, o poder de resolução de massas pode ser expresso como

$$m/\Delta m = - qB/m\Delta\omega \quad (21)$$

ou seja, é inversamente proporcional à massa e directamente proporcional à intensidade do campo magnético. O poder de resolução de massas aumenta também proporcionalmente com o tempo de observação; como a duração de um sinal transiente depende essencialmente da pressão na célula de ICR, pois as colisões ião-molécula provocam a perda de coerência do movimento dos iões, um aumento na pressão de trabalho origina uma diminuição da resolução. Para uma pressão de cerca de 10^{-8} torr, pode obter-se, com relativa facilidade, um poder de resolução de 10^6 para uma massa 100 na maioria dos espectrómetros FT-ICR comerciais. Também a razão sinal/ruído aumenta com o tempo de observação e assim, resolução e sensibilidade podem aumentar simultaneamente, facto que constitui uma característica única da espectrometria de massa FT-ICR, pois nos espectrómetros de massa mais comuns um aumento de resolução tem como consequência uma diminuição de sensibilidade. É também possível aumentar o tempo de observação simplesmente aumentando a memória do computador, o que corresponde à existência de um maior número de pontos disponíveis para a conversão analógico-digital de um sinal.

O poder de resolução e a exactidão na determinação das massas podem ter uma limitação no número de iões presentes na célula de ICR. Se este número for muito grande, superior a 10^5 para um campo magnético de 3 T, torna-se necessário considerar os efeitos das repulsões ião-ião (efeitos de carga espacial). Uma vez que o campo electromagné-

tico estabelecido numa célula de ICR típica não é completamente uniforme, as repulsões de Coulomb podem mover alguns iões para regiões do espaço em que o campo aplicado é ligeiramente diferente e assim desviar, alargar e distorcer os picos de um espectro de massa.

Foi referido anteriormente que existe uma massa crítica, m_c , acima da qual a trajectória de um ião na célula de ICR deixa de ser estável, massa essa dada pela equação 14. Para alargar o limite superior de detecção da técnica pode utilizar-se, por exemplo, e de acordo com a referida equação, um campo magnético mais elevado (m_c é directamente proporcional a B^2), uma célula de maiores dimensões (m_c é directamente proporcional a a^2), um menor potencial de confinamento (m_c é inversamente proporcional a V_T) ou uma diferente geometria da célula (m_c é inversamente proporcional a α). Além desta limitação proveniente da existência de uma massa crítica, a detecção de massas muito elevadas, a que correspondem frequências bastante baixas, pode sofrer interferências importantes do ruído de fundo ambiente. Na prática, podem introduzir-se melhoramentos na electrónica para reduzir essas interferências ou utilizar-se um campo magnético mais intenso, que fará corresponder a uma mesma razão m/q uma frequência mais elevada.

O limite inferior do intervalo de massas detectável é determinado pela velocidade do digitalizador de sinal, que deve ser igual ao dobro da frequência observável mais elevada pois, de acordo com o teorema de amostragem de Nyquist, para conhecer a verdadeira frequência de uma sinusóide é necessário proceder a uma amostragem pelo menos duas vezes por ciclo. Se for utilizado um digitalizador de 5,2 MHz, a frequência mais elevada que pode ser processada sem originar distorções é de 2,6 MHz que, para uma intensidade de campo magnético de 3 T, corresponde a uma massa de cerca de 18 Da. Para detectar massas mais baixas será necessário utilizar um digitalizador mais rápido ou um campo magnético

menos intenso. O teorema de Nyquist explica também o fenómeno de aparecimento num espectro de picos "dobrados" ("folded back", fenómeno de "foldover"), que correspondem a iões excitados cujas massas se encontram fora do intervalo de detecção. Para uma dada velocidade de digitalização do sinal, frequências que excedam a largura de banda de observação podem surgir como frequências mais baixas, pois a amostragem do sinal analógico não é suficientemente rápida. Este fenómeno pode ser aproveitado para detectar iões cuja massa seja menor que o limite inferior do intervalo de detecção, num determinado instrumento.

Temos vindo a referir o modo de detecção que se designa por directo ou de banda larga, pois o sinal que é digitalizado e transformado é obtido directamente a partir da voltagem diferencial induzida entre os dois pratos de detecção. É possível usar um outro modo de detecção, denominado "heterodyne" ou de banda estreita, que permite obter espectros de resolução ultra-elevada. Na detecção "heterodyne" o sinal proveniente dos pratos de detecção é misturado com um sinal de referência com uma frequência próxima das que correspondem aos iões a ser observados, mistura essa que produz dois novos sinais com frequências iguais à soma e à diferença respectivas; o sinal soma é eliminado por um filtro e apenas o sinal diferença é tratado, conseguindo-se assim desviar um dado intervalo de frequências para valores mais baixos, o que possibilita a utilização de maiores tempos de aquisição de sinal, com um consequente aumento da resolução.

A existência de não linearidades na experiência de FT-ICR pode levar ao aparecimento de sinais que não correspondem apenas às três frequências naturais de movimento dos iões, e podem surgir nos espectros de massa picos correspondentes a frequências múltiplas da fundamental (harmónicas) ou a combinações das frequências naturais (modulação que origina bandas laterais, "sidebands"). Um exemplo do primeiro tipo de sinal

pode surgir quando o raio orbital de um ião após a excitação se encontra muito perto dos pratos de detecção, dando origem a um sinal transiente que não é mais uma sinusóide mas se aproxima de uma onda quadrada, cujo espectro contém picos na frequência fundamental e nas harmónicas ímpares. O segundo tipo de sinal resulta do facto de os iões descreverem uma combinação dos movimentos de ciclotrão reduzido e de oscilação axial, podendo surgir picos-satélite ("sidebands") a frequências $\nu_R \pm 2\nu_T$. Na prática, todos estes sinais têm geralmente uma intensidade bastante baixa relativamente à da frequência fundamental de ciclotrão.

Uma das principais vantagens da espectrometria de massa FT-ICR resulta da utilização da transformação de Fourier. Tal como acontece com outras espectroscopias que empregam este tipo de operação matemática, a detecção simultânea da totalidade de um espectro, a partir de um sinal no domínio do tempo, tem uma vantagem, denominada multicanal ou de Fellgett, que se traduz, para um espectro com N pontos, por um ganho em tempo, para uma mesma razão sinal/ruído, de um factor N , ou um ganho em razão sinal/ruído, para um dado tempo de aquisição de dados, de um factor $N^{1/2}$, quando comparada com uma detecção efectuada por varrimento dos elementos espectrais um a um.

Diversos procedimentos comuns às espectroscopias FT são habitualmente usados em FT-ICR/MS, de que é exemplo a apodização. Neste procedimento, o sinal no domínio do tempo é multiplicado por uma função matemática de tipo exponencial que, após a transformação de Fourier, pode conduzir a um espectro com melhor razão sinal/ruído ou resolução. A apodização é também uma maneira efectiva de remover o alargamento da base dos picos que resulta da respectiva forma Lorentziana, e que a existir, pode obscurecer a presença de picos vizinhos de baixa intensidade.

A utilização de baixas pressões é um requisito essencial para que a espectrometria de massa FT-ICR possa

realizar todas as suas capacidades analíticas. A configuração original dos instrumentos de FT-ICR/MS com uma célula de ICR única colocada no interior de um sistema de vazio simples revelou-se incompatível com alguns dos métodos de ionização habitualmente usados em espectrometria de massa, como por exemplo o bombardeamento com átomos rápidos (FAB), ou para a utilização das chamadas técnicas hífenadas, como por exemplo para o acoplamento de cromatografia gasosa (GC). Em consequência deste facto, foram desenvolvidos espectrómetros em que se utilizam bombagens diferenciadas da zona de entrada de amostras e/ou de ionização e da zona de análise. Na Figura 7 encontram-se esquematizados os dois tipos principais de configurações desenvolvidas e correntemente usadas: a configuração com fonte externa (Figuras 7a e 7b) e a configuração com célula de ICR dupla (Figura 7c).

Nos instrumentos com fonte externa, os iões são criados exteriormente ao campo magnético e transferidos para a célula de ICR através de sistemas de multipolos (Figura 7a) ou de lentes electrostáticas (Figura 7b). Normalmente utilizam-se três estádios de bombagem diferencial para reduzir a pressão da gama dos militorr na zona da fonte de ionização para pressões inferiores a 10^{-8} torr na região da célula de ICR. Os aparelhos com célula dupla (Figura 7c) são constituídos por duas câmaras de vazio, com bombagem independente, em cujo centro se encontram as duas células que partilham o prato de confinamento central. As câmaras de vazio comunicam entre si por um limite de condutância, ou seja, um pequeno orifício que permite manter entre as duas regiões uma razão de pressões de 10^2 - 10^3 . Os iões podem ser transferidos de uma célula para a outra levando a zero o potencial do prato de confinamento central durante tempos determinados, constituindo apenas mais um passo nas sequências experimentais. A configuração com fonte externa é, potencialmente, a de maior utilidade

pois permite, em princípio, adaptar qualquer tipo de fonte de ionização ao analisador de massas FT-ICR.

A finalizar esta secção, em que se apresentaram diversos aspectos práticos da espectrometria de massa FT-ICR, referiremos um dos seus desenvolvimentos instrumentais mais recentes, que recebeu a designação de axialização quadrupolar. Trata-se de uma técnica de excitação que utiliza os quatro pratos da célula de ICR que são paralelos ao eixo do campo magnético (pratos de excitação e de detecção) para, por conversão do movimento de magnetrão dos iões em movimento de ciclotrão na presença de colisões ião-neutro, obrigar uma nuvem de iões dispersos a formarem um "pacote" compacto de iões no centro da célula. A axialização quadrupolar pode, em princípio, melhorar todos os aspectos de uma experiência de FT-ICR, designadamente o poder de resolução de massas, a exactidão, a razão sinal/ruído, a eficiência de medição repetida dos mesmos iões, a selectividade das experiências de MS/MS e a eficiência de confinamento na presença de pressões elevadas de neutros.

FT-ICR/MS: APLICAÇÕES

As principais aplicações da espectrometria de massa FT-ICR em química podem agrupar-se em duas grandes áreas, a saber, a química-física, em particular no domínio da química de iões em fase gasosa, e a química analítica, em especial na caracterização de moléculas de massa elevada.

A espectrometria de massa FT-ICR tem demonstrado ser uma técnica de eleição para o estudo de reacções ião-molécula em fase gasosa devido à sua capacidade para confinar e manipular os iões. Com estes estudos tem sido possível obter informação de natureza cinética, termoquímica e mecanística em inúmeros sistemas orgânicos e organometálicos, fazendo uso frequente de técnicas como CID e fotodissociação; no caso dos sistemas envolvendo iões metálicos, a compatibilidade da técnica com a ionização com laser (LI) veio facilitar a

obtenção de iões metálicos para estudos de reactividade com substratos orgânicos. Os estudos de química de iões em fase gasosa por FT-ICR/MS têm-se revelado como um complemento importante dos estudos desenvolvidos nesta área através de outras técnicas de espectrometria de massa.

O interesse analítico da espectrometria de massa FT-ICR provém fundamentalmente da reunião numa única técnica de um elevado poder de resolução de massas, de uma elevada exactidão na sua medição e da capacidade de estudar a estrutura dos iões através de diversas técnicas de dissociação. O grande interesse actual da técnica é resultante da demonstração, após o desenvolvimento dos espectrómetros FT-ICR com fonte externa de iões, da sua compatibilidade com os métodos de ionização mais utilizados nos últimos anos, em particular a dessorção/ionização com laser assistida por matriz (MALDI) e a ionização por electrovaporização (ESI). Embora sejam variadas as aplicações da técnica, por exemplo, na análise de superfícies e de polímeros, tem sido na caracterização de biomoléculas de massa elevada, designadamente peptídeos, proteínas, oligonucleotídeos e oligosacarídeos, que a espectrometria de massa FT-ICR tem encontrado aplicação privilegiada nos últimos anos, acompanhando a utilização crescente da espectrometria de massa na investigação em bioquímica.

Na bibliografia indicam-se vários artigos de revisão que ilustram em pormenor a grande diversidade das aplicações da espectrometria de massa FT-ICR nas referidas áreas da química de iões em fase gasosa e da química analítica.

CONCLUSÃO

Os primeiros espectrómetros de massa FT-ICR comerciais surgiram em 1981 e desde então tem-se observado um crescimento constante do número de aparelhos em utilização em todo o mundo, atingindo hoje um número superior a 200. Em Por-

tugal, encontra-se em operação há cerca de 6 anos um espectrómetro de massa FT-ICR, adquirido no âmbito do Programa "Ciência" por proposta de grupos de investigação do Instituto Tecnológico e Nuclear, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e do Instituto Superior Técnico. O espectrómetro, com uma configuração com célula de ICR dupla e dispendo de ionização com laser, está instalado no Departamento de Química do ITN, em Sacavém, e tem sido utilizado principalmente em estudos de química de iões em fase gasosa, embora com uma contribuição apreciável na análise de compostos e materiais de diversos tipos.

Nos últimos anos tem-se observado um desenvolvimento assinalável da espectrometria de massa FT-ICR que, estimulado pelo seu uso crescente em aplicações no âmbito da bioquímica, se prevê que continue nos próximos anos. A nível instrumental poderá esperar-se que a consolidação e aperfeiçoamento de diversos aspectos particulares como o desenho de células de ICR para optimização do campo eléctrico, a transferên-

cia de iões das fontes externas para a zona de análise, o uso crescente da axialização quadrupolar e de novas técnicas de dissociação como SORI ("sustained off-resonance irradiation"), MECA ("multiple excitation collisional activation") e BIRD ("blackbody infrared radiative dissociation"), o desenvolvimento de sequências especiais como SWIM ("stored waveform ion modulation" ou 2D-FT-ICR) e ainda a utilização de magnetes com campos mais elevados e o aproveitamento dos melhoramentos constantes dos computadores, tenham implicações relevantes nas capacidades da técnica, expandindo as suas aplicações analíticas e também a sua utilização ao nível da química de iões em fase gasosa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos Doutores António Pires de Matos e João Paulo Leal, do ITN, a leitura atenta do manuscrito.

* Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10
2686 Sacavém CodEX

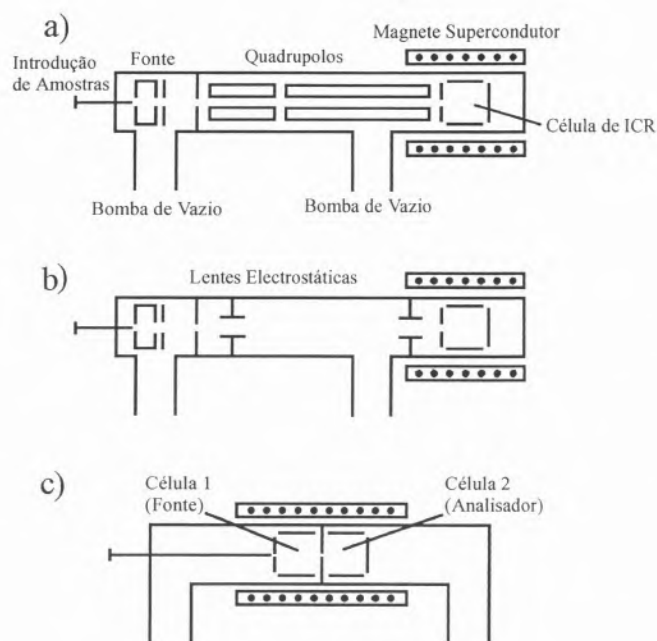


Fig. 7 - Representação esquemática de espectrómetros de massa FT-ICR. (a) Configuração com fonte externa e multipolos. (b) Configuração com fonte externa e lentes electrostáticas. (c) Configuração com célula de ICR dupla.

BIBLIOGRAFIA

A. G. Marshall, F. R. Verdun, *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry — A User's Handbook*, Elsevier, Amsterdam, 1990.

A. G. Marshall, M. B. Comisarow, "Fourier and Hadamard Transform Methods in Spectroscopy", *Anal. Chem.*, **47** (1975) 491A.

L. Glasser, "Fourier Transforms for Chemists", *J. Chem. Educ.*, **64** (1987) A228 (Parte I), A260 (Parte II), A306 (Parte III).

A. G. Marshall, "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) 316.

A. G. Marshall, P. B. Grosshans, "Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: the Teenage Years", *Anal. Chem.*, **63** (1991) 215A.

A. G. Marshall, "Ion Cyclotron Resonance and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies: Magnetic Partners for Elucidation of Molecular Structure and Reactivity", *Acc. Chem. Res.*, **29** (1996) 307.

S. Guan, H. S. Kim, A. G. Marshall, M. C. Wahl, T. D. Wood, X. Xiang, "Shrink-Wrapping an Ion Cloud for High-Performance Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Chem. Rev.*, **94** (1994) 2161.

S. Guan, A. G. Marshall, "Ion Traps for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Principles and Design of Geometric and Electric Configurations", *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **146/147** (1995) 261.

S. Guan, A. G. Marshall, "Stored Waveform Inverse Fourier Transform (SWIFT) Ion Excitation in Trapped-Ion Mass Spectrometry: Theory and Applications", *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **157/158** (1996) 5.

A. G. Marshall, S. Guan, "Advantages of High Magnetic Field for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10** (1996) 1819.

M. V. Buchanan (Editor), *Fourier Transform Mass Spectrometry: Evolution, Innovation, and Applications*, American Chemical Society, Washington, DC, 1987.

B. S. Freiser, "Fourier Transform Mass Spectrometry", em J. M. Farrar, W. H. Saunders (Editores), *Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions*, Wiley, New York, 1988, Capítulo 2.

V. H. Vartanian, J. S. Anderson, D. A. Laude, "Advances in Trapped Ion Cells for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry", *Mass Spectrom. Rev.*, **14** (1995) 1.

C. L. Holliman, D. L. Rempel, M. L. Gross, "Detection of High Mass-to-Charge Ions by Fourier Transform Mass Spectrometry", *Mass Spectrom. Rev.*, **13** (1994) 105.

M. V. Buchanan, R. L. Hettich, "Fourier Transform Mass Spectrometry of High-Mass Biomolecules", *Anal. Chem.*, **65** (1993) 245A.

T. Dienes, S. J. Pastor, S. Schürch, J. R. Scott, J. Yao, S. Cui, C. L. Wilkins, "Fourier Transform Mass Spectrometry - Ad-

vancing Years (1992-mid. 1996)", *Mass Spectrom. Rev.*, **15** (1996) 163.

M. T. Bowers, A. G. Marshall, F. W. McLafferty, "Mass Spectrometry: Recent Advances and Future Directions", *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12897.

N. M. M. Nibbering, "Gas-Phase Ion/Molecule Reactions as Studied by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance", *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 279.

H. I. Kenttämää, "Long-lived Distonic Radical Cations", *Org. Mass Spectrom.*, **29** (1994) 1.

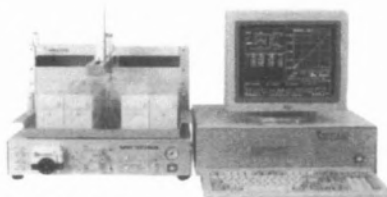
K. Eller, H. Schwarz, "Organometallic Chemistry in the Gas Phase", *Chem. Rev.*, **91** (1991) 1121.

B. S. Freiser, "Selected Topics in Organometallic Ion Chemistry", *Acc. Chem. Res.*, **27** (1994) 353.

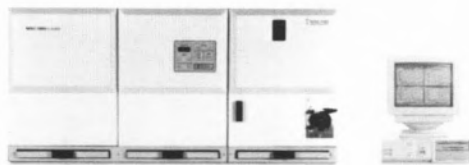
B. S. Freiser, "Methods for Determining Metal-Ligand and Metal-Metal Bond Energies Using Fourier Transform Mass Spectrometry", em T. J. Marks (Editor), *Bonding Energetics in Organometallic Compounds*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, Capítulo 4.

J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamp, "Transition Metal-Hydrogen and Metal-Carbon Bond Strengths: The Keys to Catalysis", *Chem. Rev.*, **90** (1990) 629.

P. Sharpe, D. E. Richardson, "Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry in Coordination Chemistry", *Coord. Chem. Rev.*, **93** (1989) 59.



SPECTROMERC
Analisador de mercúrio para operação manual, automática ou acoplado ao ICP



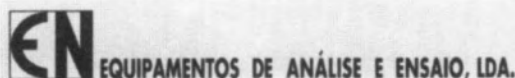
SPECTROFLAME MODULA
ICP para análise simultânea e/ou sequencial de elementos químicos em solução.



SPECTROMASS - ICP
Espectrómetro de massa - ICP para análise de vestígios de elementos e isótopos.



X-RAY
Espectrómetro de fluorescência de energia dispersiva de Raios-X para determinação de elementos químicos em amostras sólidas e líquidas



Sede: Rua do Real, 1210-A/B - Tels.: (02) 948 69 05 - 948 68 68 948 68 47 - Fax: (02) 948 61 32 MOREIRA - GUARDA • 4470 MAIA
FILIAL: Campo Mártires da Pátria, 110 - 1.ª - Tels.: (01) 356 04 54 - 352 72 93 - 352 85 41 - Fax: (01) 352 87 52 • 1150 LISBOA

A. ELNOR



A1. Espectrômetros de Transformada de Fourier Série 400

Os novos espectrômetros série FT/IR 400 são o resultado de grandes avanços tecnológicos por forma a satisfazer as necessidades dos modernos Laboratórios:

- Nova Fonte de Luz de alta intensidade
- Interferômetro selado a 45°
- Utilização de vários tipos de acessórios de amostragem
- Detectores, DLATGS, MCT como opção
- Possibilidade de utilizar divisores de feixe CsI
- Controle por computador
- Software Windows 95
- Vários softwares opcionais



A2. Nova Linha de UV/VIS/IV Série V-500

A nova série de espectrofotômetros de feixe duplo recentemente desenvolvidos pela JASCO, são o resultado do conhecimento de milhares de operadores durante mais de 20 anos e que traduzem as soluções mais económicas existentes no mercado.

- Espectrofotômetros de feixe duplo recentemente desenvolvidos pela JASCO, são o resultado do conhecimento de milhares de operadores durante mais de 20 anos e que traduzem as soluções mais económicas existentes no mercado.
- Espectrofotômetros na gama de 190 a 2500 nm
- Fenda Fixa, fenda variável
- Varrimento rápido
- Com/sem controle por PC
- Software em ambiente Windows
- Rotina de calibração opcionais
- Vários tipos de acessórios.

B. EN

B1. SPECTRO - Espectrômetros de emissão óptica por fonte de plasma (ICP)

Pioneira há 15 anos na utilização de fibras ópticas, desenvolveu, entre outros equipamentos, Espectrômetros de emissão óptica por fonte de plasma (ICP) de elevadas prestações para análises simultâneas e/ou sequenciais de elementos em solução.



B2. Spectroflame Modula

- de construção modular
 - software Windows
- Pode suportar até 5 sistemas ópticos com possibilidade de analisar em simultâneo mais de 100 elementos, é de simples utilização e pode ser usado em:
- análises de águas
 - solos
 - escórias
 - alimentos
 - materiais orgânicos
 - materiais inorgânicos



B3. Balanças Analíticas A&D - Japão. Novos modelos da série HM.

O seu trabalho exige eficiência, fiabilidade e precisão; até agora isto significava gerir o seu orçamento para ter o melhor.

A nova série HM combina desempenho e características encontradas apenas em balanças analíticas topo de gama, e os preços que esperaria encontrar apenas em modelos económicos.

2 anos de garantia. Assistência técnica garantida. Mais de 3000 balanças A&D instaladas.



B4. Estufa Alemã MMM

A MMM criou uma nova marca de estufas e incubadoras, originais no design, robustas na construção e ao nível das melhores marcas nas performances; tudo isto a um preço muito competitivo.

Principais Características: Modelos dos 55 aos 707 litros; Estufas com e sem ventilação forçada de ar (250 e 300 °C); Incubadoras com e sem ventilação forçada de ar; Temporizador 99h59m em todos os modelos; Interfaces RS 232C em todos os modelos; Paredes interiores amovíveis para limpeza; Todos os modelos são testados individualmente e obedecem a normas de segurança para laboratório, EN 61010, VDE 411 e DIN 12880 A MMM oferece-lhe mais (estufa) por menos (dinheiro).

B5. Agitador Magnético com Aquecimento IKA Programável

Os novos agitadores magnéticos



com aquecimento da nossa representada IKA-Alemanha, modelos Ret Digi-Visc e Ret Control Visc possuem as seguintes particularidades:

Visor com indicação digital de temperatura/ velocidade de agitação/ erros de utilização etc., auto teste, indicação da variação (%) da viscosidade, luz avisadora de aquecimento (Temp. > 50°C), memorização da temperatura máx. entre 100-300°C, temperatura e velocidade de agitação programáveis, possibilidade de ligação de termómetro, capacidade até 20 l (H₂O), interface RS232 Standard.



B6. RETSCH - AND

A Retzsch, empresa certificada pela ISO 9001 tem disponível a nova versão (1.07) do software que permite a ligação deste programa com as balanças AND - Japão / outras.

Este software permite um cálculo rápido (em gráfico) das análises granulométricas realizadas. Nesta nova versão já é possível a ligação da balança/ computador/ agitador de peneiros (mo-delo 200 Control) com o controlo do agitador através do computador. Peça uma de-monstração.

B6a. Jornal RETSCH - "The Sample"

Informamos todos os possuidores de equipamento Retzsch/ Outros que a Retzsch - GmbH tem em distribuição gratuita o jornal "The Sample" sobre moagem e análise granulométrica, novos modelos e outras informações úteis nesta área. Todas as universidades/ centros de investigação/ empresas interessados podem solicita-lo por escrito.



B7. Homogeneizadores Modelos T8 e T20 Basic

"IKA" lançou recentemente mais um modelo de homogeneizador -

T8 - para trabalhar em capacidades de 0.1 ml a 50 ml, bem como dois novos modelos de hastas para homogeneização, tipos: S8N-5G (gama de 0.1 a 5 ml) e S8N-8G (gama de 1 a 50 ml).

A juntar ao já tradicional T25, aparelho de alto rendimento, salientamos também o novo produto, Euro-Turrax T20 Basic, no programa "IKA", a preço mais económico, com velocidade fixa de 27 000 rpm e capacidade de trabalho de 25 a 3000 ml.

C. EMÍLIO AZEVEDO CAMPOS



C1. Novos espectrômetros SpectrAA-50/55. Alta Capacidade a Baixo Custo

Os novos Varian SpectrAA-50/55 são aparelhos de fácil manejo, baixo custo e de elevada capacidade analítica. São aparelhos comandados através de um teclado incorporado, podendo ser facilmente expandidos para controlo total via computador, quer para análises em chama, quer em câmara de grafite. Estão disponíveis diversas opções, permitindo adaptar os SpectrAA-50/55 às necessidades específicas do analista.



C2. Espectrômetro de Plasma Induzido - Espectrômetro de Massa com Melhores Limites de Detecção

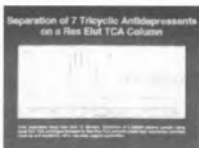
O Varian UltraMass-700 aumenta a produtividade e diminui os limites de detecção, qualquer que seja a sua aplicação. Para tornar isto possível, optimizámos os sistemas de vácuo e RF, controlando todos os parâmetros via computador incluindo o posicionamento x, y, z do plasma. Mudança automática de plasma frio para plasma normal, em aplicações especiais (semicondutores). Relatórios de amostras ambientais são simples devido aos protocolos automáticos. Serviço de manutenção e de suporte técnico (Telediagnósticos) via modem.

C3. Sistema Cary de Medição de Cor

O sistema de medição de cor Cary Colour permite quer a medida precisa de cor, quer a flexibilidade



de de uso num espectrofotómetro de UV-Vis normal - pode configurar o sistema para as suas necessidades de uso e orçamento. A configuração mais simples é um espectrofotómetro para analisar amostras líquidas com "software" para determinação de medidas de cor. Existem disponíveis diversos acessórios como reflectância difusa e de amostragem remota por fibra óptica.



C4. Análise Rápida de Antidepressores Tricíclicos

Analisar antidepressores tricíclicos em plasma sanguíneo é rápido e preciso com o novo método acabado de desenvolver pela Varian. A extração em fase sólida dos antidepressivos tricíclicos é realizada em cartuchos de extração Bond Elut, especialmente testados, usando reduzidas quantidades de solventes. A subsequente análise é feita por HPLC, em modo isocrático, usando uma coluna ResElut.



C5. Novo Método Eficiente e Sensível de Determinação de Vitaminas.

A Varian desenvolveu um novo método rápido e eficiente para determinação de Vitaminas hidrossolúveis e lipossolúveis, em pequenos volumes de soro. O novo método é simples, susceptível de automatização em linha, usando extração em fase sólida acoplada a HPLC em fase inversa, com coluna Varian ResElut BD.



C6. SpectrAA-220FS - Mais rápido do que nunca...

A absorção atómica multi-elemento à velocidade da luz está agora ao seu alcance, com o espectrómetro SpectrAA-FS (Fast Sequential). Graças às inovações introduzidas pela Varian, o SepectrAA-FS reduz o tempo de análise em cerca de

25%. Além disso, tem custos operativos mais baixos devido à redução de consumíveis.

D. SOQUÍMICA

D1. "ANALYTIK JENA GMBH"

A partir de 15 de Setembro de 1997 a SOQUÍMICA é o Representante Exclusivo em Portugal da **Analytik Jena GmbH**. A Analytik Jena é a herdeira da longa tradição da Carl zeiss na área da espectrofotometria, da óptica e dos equipamentos analíticos. Assim, a Analytik Jena é depositária duma longa experiência na Investigação, Desenvolvimento e Suporte de Equipamentos Analíticos. Reunidas estas condições, estamos seguros de que dispomos dos mais modernos equipamentos para continuarmos a servir com *qualidade* os nossos clientes.

A Analytik Jena tem a seguinte linha de equipamentos:

Espectrofotometria de Absorção Atómica - AAS 5EA (Câmara de Grafite), AAS 5FL (Chama), HS 5 (Analisador de Mercúrio) e AAS 6 (Câmara de Grafite e Chama em simultâneo)



Analísadores - Analísadores AOX Multi X, AOX Micro X, TOC Micro C e TN Multi N/C



Refractómetros - Abbe e Portáteis

D2. "METROHM" Liquino 711

Usando programas de doseamento individual, o Liquino 711 controla até 4 Dosinos 700 com as suas unidades de dosagem de 2,5, 10, 20 ou 50 ml. Possibilidade de controlo remoto e programação via Interface RS232C. O Liquino pode controlar um titulador automático, um amostrador automático via "remote line".

D3. Spectrode 6.5501 xxx

Sensor compacto para titulação fotométrica que pode ser ligada a qualquer Titulador Metrohm. Aplicações práticas:

- Titulações complexométricas
- Titulações de dureza da água
- Titulações Surfactante
- Titulações na indústria alimentar
- Determinações de vitamina C

D4. Eléctrodo ref: 6 0507.120 "Ionic surfactant"

Para indicação potenciométrica dos Surfactantes Iónicos. Como eléctrodo de referência, recomenda-se o de Ag/AgCl com KCl (3 mol/l).

PARA INFORMAÇÕES MAIS DETALHADAS SOBRE OS NOVOS PRODUTOS RECORTE AS FICHAS QUE LHE INTERESSAREM E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA

ELNOR

Equipamentos Técnicos e de Laboratório, S.A.

Rua de Camões, 835 - 4000 PORTO

Tels. (02) 5502505 ou (01) 805445

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

A.1

A.2

EN - Equipamento de Análise e Ensaio, Lda.

Rua do Real 1210-A/B - Moreira - Guarda - 4470 MAIA

Tel. (02) 9486905 - Fax (02) 9486132

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

B.1

B.2

B.3

B.4

B.5

B.6

B.7

EMÍLIO AZEVEDO CAMPOS

Rua Antero de Quental, 17-1º - 1150 LISBOA

Tel. (01) 8850194 - Fax (01) 8851397

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

C.1

C.2

C.3

C.4

C.5

C.6

SOQUÍMICA

Soc. de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15

1500 LISBOA - Tel. (01) 716 51 60 - Fax (01) 7716 51 69

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

D.1

D.2

D.3

D.4

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):

E.1

E.2

E.3

E.4

E.5

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

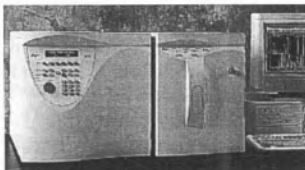
 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

E. UNICAM



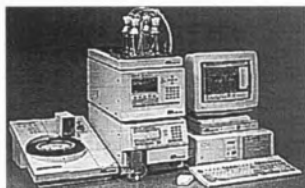
E1. Novo GC MS com a Sensibilidade FID e do ECD

O novo Cromatógrafo de Gases com Espectrometria de Massa - Modelo GCQ, com tecnologia Ion Trap, da nossa representada exclusiva Finnigan, combina as capacidades e vantagens do quadrupolo 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 - Mscom 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 ate agora conhecido com níveis ultratraco de detecção mesmo em matrizes complexas.



E2. 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, inclusive não são 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..



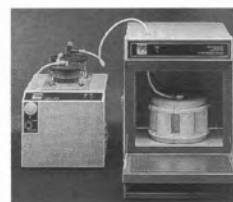
D3. Tecnologia de microondas para melhorar a produtividade do seu laboratório

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.



E4. 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.



E5. Novos Electrodo de Iões Selectivos Combinados

A ORION lançou recentemente uma linha completa de electrodo de iões selectivos combinados. O electrodo do ião e o da referência ficam agora numa só unidade, com todas as vantagens dos electrodo combinados. Uma barra de agitação magnética pode ser incorporada ao electrodo para uma agitação mais correcta e garantir resultados mais correctos. Peça grátis o "Guia para a análise de Iões Selectivos", com informação sobre a teoria de ISE.

20 a 22
Novembro de 1997

Monte de Caparica

FACULDADE
DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA

Prof. Manuel Nunes da Ponte
Departamento de Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
2825 Monte de Caparica
Tel.: (01) 295 44 64 Ext. 0903 - Fax: (01) 294 83 85
E-mail: 3ENQF@dq.fct.unl.pt



Chemical Web Marketing & Technology

CWM&T is a resource to assist chemical companies in understanding the marketing opportunities, the trends, and the pitfalls of conducting profitable business on the Internet

A FREE
monthly publication
delivered via email

To subscribe, send an email to:
cwmt@chemconnect.com
with 'subscribe' in the subject line

On the WWW: <http://www.betacyte.com/cwmt.shtml>

Free Monthly Publication

brought to you by...

ChemConnect - The leading Internet resource for connecting chemical buyers and sellers worldwide.

Website: www.chemconnect.com

Email: info@chemconnect.com

BetaCyte - The chemical Internet presence provider
<http://www.betacyte.com> • info@betacyte.com