

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA 81

Publicação trimestral

Abril - Junho 2001



**ENTREVISTA:
PROF. JOÃO CABRAL**

**A CO-INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS
URÂNIO: UM ELEMENTO QUÍMICO COM FUTURO**

Um livro teórico para as aulas práticas

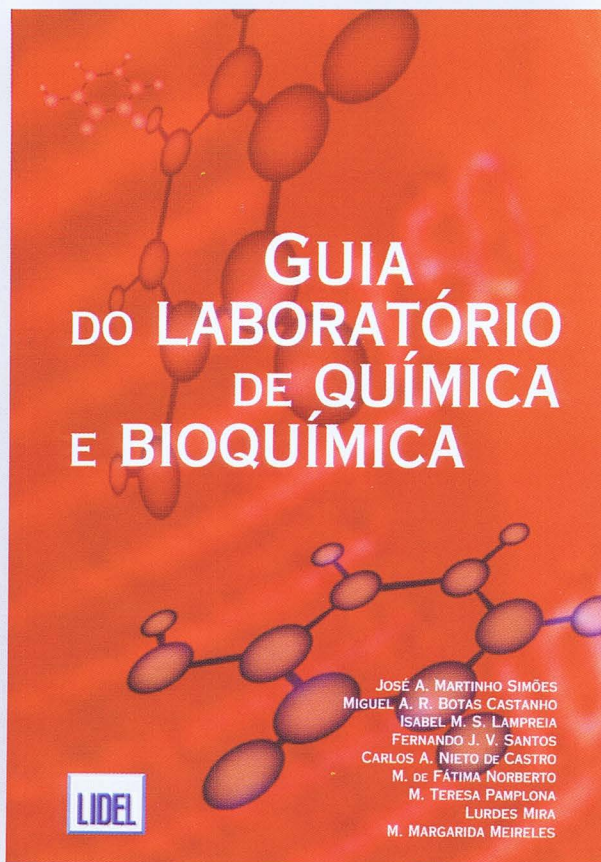
Porque é que este livro é único?

Porque não existe, em português, mais nenhuma obra que trate das regras gerais de "comportamento" num laboratório

Porque chama a atenção para o problema da segurança nos laboratórios

Porque aborda um conjunto de tópicos essenciais que, por falta de tempo, raramente são tratados nas aulas com um nível adequado:

- Elaboração de relatórios
- Pesquisa bibliográfica
- Aquisição automática de dados
- Análise e tratamento de dados experimentais
- Apresentação de dados em gráficos e medida de algumas propriedades



P.V.P.: 2 200\$

Os Direitos de Autor desta obra revertem a favor da Sociedade Portuguesa de Química

Autores

- José A. Martinho Simões
- Miguel A. R. Botas Castanho
- Isabel M. S. Lampreia
- Fernando J. V. Santos
- Carlos A. Nieto de Castro
- M. de Fátima Norberto
- M. Teresa Pamplona
- Lurdes Mira
- M. Margarida Meireles



LIDEL - Edições Técnicas, Lda.

www.lidel.pt

e-mail: promocao@lidel.pt

Lisboa: 21 3541418 * Porto: 22 5097993/5 * Coimbra: 239 822486

Boletim da
SOCIETUDE PORTUGUESA DE QUÍMICA



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 81, Abril-Junho 2001

Redacção e Administração
Avenida da República, 37 – 4.º
1050-187 LISBOA
Tel.: 217 934 637
Fax: 217 952 349
E-mail: boletim@dq.fct.unl.pt
www.spq.pt

Editor
Fernando Pina

Editores-Adjuntos
Jorge Gonçalves
Maria João Melo
A. Jorge Parola

Comissão Editorial
Hugh Burrows (FCT-UC)
Maria José Calhorda (FC-UL)
J. Ferreira Gomes (FC-UP)
Ana Lobo (FCT-UNL)
Irene Montenegro (UM)
João Rocha (UA)
M. N. Berberan e Santos (IST-UTL)
A. Nunes dos Santos (FCT-UNL)

Colaboradores
João Paulo Leal
João Carlos Lima
Olivier Pellegrino

Publicidade
António Lopes

Grafismo
sentido: designers / Nuno Gonçalves

Ilustrações
Joana Pinheiro

Execução Gráfica
FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda
Rua Alexandre Sá Pinto, 177
1300-034 LISBOA
Tel. 213 649 995

Tiragem
2500 exemplares

Preço avulso
2.500\$00 – € 12,46
Assinatura anual – quatro números
9.000\$00 – € 44,89
(Continente, Açores e Madeira)
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-Março

Publicação subsidiada pela
Fundação para a Ciência e Tecnologia

Editorial	2
Cartas ao Editor	2
Noticiário SPQ	
Entrevista ao Presidente da SPQ	4
Entrevista ao Secretário geral da SPQ	6
Noticiário Geral	
Carlos Alberto Ramos Nuno (1944-2001)	8
Congressos, Conferências e Reuniões Científicas	10
As Olimpíadas de Química 2001	12
Actualidades Científicas	13
Links Recomendados	15
Entrevista	
Prof. João Cabral	17
Química e Sociedade	
A co-incineração de resíduos perigosos	24
<i>Sebastião J. Formosinho</i>	
<i>Seminário:</i>	
O Urânio, um Elemento Químico com futuro	31
<i>Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 22 de Março de 2001</i>	
Olhares Quirais	
Partilha, Reconhecimento, Prioridade e Envelopes selados	55
<i>A. M. Nunes dos Santos</i>	
Artigos	
Actualidade do Ciclo de Krebs	58
<i>Aparecido Junior de Menezes, Robson Valentim Pereira, J. A. L. da Silva e Fernando Seiji Yonehara</i>	
Actividades na sala de aula	65a
Actividades no Laboratório	
Síntese, Espectroscopia e Tingimento com Corantes: o Índigo	66
<i>J. Seixas de Melo e Mónica Barroso</i>	
Estudos de Síntese do Sulfureto de Zinco e Efeitos Quânticos de Dimensão	70
<i>Ana Catarina C. Esteves, Tito Trindade</i>	
Crítica de Livros	
Energia Nuclear, Mitos e Realidades	76

A partir deste número o boletim da Sociedade Portuguesa de Química passa a ser editado por uma nova equipa. A herança que recebemos é deveras valiosa e o nosso objectivo será, pelo menos, manter o património. Na pessoa da Prof. Ana Rego a nova comissão editorial agradece o apoio prestado para que a transição se fizesse com a maior eficiência.

Neste número gostaríamos de salientar o facto do boletim apresentar dois temas "politicamente incorrectos". – O urânio e a co-incineração. Ao "pobre" do urânio foi-lhe cravado um estigma de maldição. Sobre a co-incineração escreveu-se e falou-se de tudo um pouco, mas nem sempre com o objectivo de esclarecer a opinião pública com rigor e seriedade.

Independentemente de qualquer juízo de valor e utilidade imediata sobre um dado ramo do saber, Portugal tem necessidade de formar quadros aptos em todas as áreas do conhecimento. Não há nenhum valor democrático que justifique a ignorância. Por outro lado, associar o urânio ao nuclear é uma atitude deveras redutora: como pode ser

facilmente comprovado pela leitura dos resumos da conferência "Urânio, um elemento com futuro" que teve lugar na Fundação Gulbenkian a 22 de Março de 2001. Quanto à questão da co-incineração, o nosso desejo é que o boletim possa ser um espaço onde é possível discutir os seus aspectos científicos longe da demagogia política. Acreditamos no princípio, "quanto mais soubermos sobre um determinado assunto melhor poderemos decidir sobre ele". A ciência não é uma religião, não é divina, é uma obra humana e por tal erra. Há que ter a humildade da dúvida permanente, sem que isso bloqueie a acção. Há que ter a coragem de assumir o erro, quando este se revela. Mas sobretudo aos homens e mulheres de ciência assiste o dever de forçar o mais possível as fronteiras do saber. E trabalhar para que a ciência possa contribuir para implementar as melhores soluções para os problemas da sociedade, que não serão necessariamente as soluções perfeitas.

As entrevistas ao Presidente e ao Secretário Geral da SPQ, assim como ao Prof. João Cabral, Catedrático Jubilado da

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, vão permitir aos sócios um melhor conhecimento dos objectivos procurados pelos novos corpos gerentes da SPQ, e aprender um pouco mais da história recente da Química em Portugal. Algumas secções agora apresentadas estão programadas para ter continuidade. "Olhares Quirais" será da responsabilidade do grupo de investigação em Ciências Sociais e Aplicadas liderado pelo Prof. Nunes dos Santos e versará não só a história da química como a relação desta com as Ciências Sociais e Humanas. De certo que esta secção irá despertar uma profunda reflexão pelos temas nela abordados.

"Actividades no laboratório" servirá para dinamizar a publicação de trabalhos que possam ser experimentados no laboratório. "Actividades na sala de aula" está pensado para um público não universitário. Também os utilizadores da Internet não foram esquecidos. A todos os autores um sincero agradecimento pelas suas prestimosas colaborações.

CARTAS AO EDITOR

Exmo Sr. Editor do Química,

Escrevo esta carta motivado pela leitura de notícias nos jornais sobre o estado do ensino da Matemática e da Física no Secundário. Por exemplo no Público de 16 de Maio, numa série de artigos sobre o tema, diz-se que estas são ciências muito exigentes, e que o facilitismo generalizado não estimula o seu estudo, o que justifica os maus resultados em termos de aproveitamento. Que há maus livros. Que o ensino experimental é reduzido ou nulo. Que há várias escolas secundárias com equipamentos científicos no valor de dezenas de

milhares de contos sem qualquer utilização.

Nestas notícias a Química raramente é mencionada. Porquê?

Sr. Editor: Como sócio da SPQ interessado pelo ensino, gostaria de ver tratados no seu boletim estes assuntos, transpostos para a Química, claro. Os resultados são também maus? Ou esta ciência não é tão exigente? Como se portam os nosso alunos nas provas internacionais de química, em comparação com os dos outros países? E o dito equipamento experimental ao abandono? Também há instrumentos de química?

Quais? Que podem a SPQ e a sua Divisão de Ensino fazer quanto a tudo isto? E os professores do ensino secundário? Não poderiam sair no boletim uma série de artigos e depoimentos sobre estes assuntos concretos? E reportagens sobre Escolas e professores, bons e menos bons, sobre a nossa realidade, enfim.

São algumas sugestões que deixo à nova direcção, com votos de felicidades na sua tarefa.

Um sócio devidamente identificado

Eleição dos corpos gerentes da SPQ para o triénio 2001-2003

Na Assembleia Geral da SPQ que decorreu no dia 12 de Janeiro de 2001, na sede, procedeu-se à abertura e contagem de votos apresentados para as candidaturas a:

Presidente: Professor José Alberto Nunes Ferreira Gomes (FCUP)

Vice-Presidente: Professor José Manuel Gaspar Martinho (IST-UTL)

Conselho Executivo:

Secretário-Geral: Professor Mário Nuno M. S. Berberan Santos (IST-UTL);

Secretários-Gerais Adjuntos: Professor José Luís Bernardes Martins de Faria (FEUP) e Professor Paulo Jorge de Almeida Ribeiro Claro (UA)

Tesoureiro: Professor António Manuel Gonçalves Lopes (ITQB e Univ. Lusófona)

Mesa da Assembleia Geral:

Presidente: Professor Sebastião José Formosinho Sanches Simões (UC)

1.º Secretário: Professor Hernâni Lopes Maia (UM)

Conselho Fiscal:

Presidente: Doutora Isabel da Graça Rego dos Santos (ITN)

Secretário: Doutora Maria de Fátima Duarte Araújo (ITN)

Relator: Doutor António Manuel Rocha Paulo (ITN)

Os resultados da votação apurada do conjunto de votos presenciais e por correspondência foi:

	Presidência	Conselho Executivo e Mesa da Assembleia Geral	Conselho Fiscal
Sim	175	163	160
Não	4	11	5
Abstenção	11	16	23
Total	190	190	188



Abertura de candidaturas para o Prémio Ferreira da Silva 2002

O Prémio Ferreira da Silva, instituído pela Sociedade Portuguesa de Química em 1981, será atribuído pela 7.ª vez em Março de 2002 durante o XVIII Encontro Nacional da SPQ, a realizar em Aveiro. Este Prémio é concedido ao químico português que, pela obra científica produzida em Portugal, tenha contribuído significativamente para o avanço da Química, em qualquer das suas áreas. As candidaturas devem ser propostas ao Presidente da Sociedade Portuguesa

de Química por cinco professores universitários ou por três membros do júri até 31 de Julho de 2001. As propostas devem ser acompanhadas de uma justificação e incluir separatas de todos os trabalhos relevantes dos candidatos. O júri, presidido pelo Presidente da SPQ, integra os dois últimos Prémios Ferreira da Silva e é composto ainda por 4, 6 ou 8 membros da SPQ escolhidos de entre os químicos portugueses pelo Conselho Directivo da SPQ, e sobre os quais haja garantias de capacidade de julgamento e isenção.

O regulamento completo do Prémio poderá ser consultado em <http://www.spq.pt>.

Filosofia da investigação científica

A filosofia da investigação científica que aprendi com o meu orientador de doutoramento, Willard Libby, famoso pelo método de datação do carbono 14, foi a de que a excitação e o divertimento em ciência provêm de fazer coisas novas. Existem duas expressões inglesas, "in the groove" (encarreado), e "in a rut" (encaminhado), cujo significado físico é o mesmo, mas a primeira significa que

as coisas estão a correr às mil maravilhas, enquanto a segunda significa que se ficou preso a uma rotina. O ponto de transição entre o estar a perceber realmente uma coisa e o já estar a passar demasiado tempo com ela não é bem definido. Da primeira vez que fazemos uma experiência, a montagem experimental não é ainda a adequada. Da segunda vez, aperfeiçoamo-la bastante, e à terceira então acerta-se. Mas à décima vez a experiência já não é realmente

necessária pois nós julgamos conhecer de antemão o resultado. E sendo esse o caso, então não se trata de uma verdadeira experiência. O problema é pois encarrear durante o tempo necessário, mas saber mudar de agulha antes que se entre numa rotina e tudo fique irremediavelmente encaminhado.

Sherwood Rowland (P. Nobel da Química 1995), numa entrevista ao Chem. Intell. (Out. 96).

Entrevista ao Presidente da SPQ

– Sendo sabido que a aceitação de cargos em Sociedades do tipo da SPQ acarreta um imenso trabalho, e nenhuma recompensa em termos da carreira científica, o que o levou a aceitar presidir à SPQ?

A vida não se move apenas pela busca de recompensas imediatas! O sonho é o móbil principal da acção humana e a SPQ poderá contribuir para a realização de alguns dos nossos sonhos de melhoria da sociedade a que pertencemos. A comunidade de químicos portugueses tem uma grande importância no panorama nacional pela sua dimensão e pela intervenção dos seus membros na nossa vida económica e na vida pública, em geral. Temos, infelizmente de reconhecer que a presença dos químicos na nossa sociedade fica ainda aquém do desejável, um problema geral de omissão de uma componente científica na nossa vida social. Depois, é uma grande honra presidir à SPQ numa linha de presenças anteriores que desde o Prof. Ferreira da Silva, seu fundador, nos criam grande responsabilidade.

– A SPQ é um organismo de utilidade pública, e nessa condição é suposta cumprir uma missão social relevante. Qual é no seu entender essa missão?

A missão da SPQ é claramente a defesa da Química enquanto actividade profissional através de acções em favor da melhoria da qualidade do seu exercício na indústria, nos serviços e particularmente a todos os níveis do ensino e na investigação. É com este objectivo que a SPQ desenvolve uma actividade editorial importante, tem intervenções na formação em exercício dos profissionais e acompanha a formação dos nossos jovens escolares com iniciativas desde a organização das Olimpíadas da Química até ao acompanhamento das políticas do Ministério da Educação.

– O presidente tem um papel importante no relacionamento entre a SPQ e as congéneres europeias e mundiais.



Pode a SPQ vir a ter alguma voz neste mundo complexo, onde o prestígio científico passa muitas vezes pelo poder económico? Qual vai ser a estratégia da SPQ?

Estamos num momento muito interessante da cena europeia no que toca ao relacionamento entre as sociedades nacionais de Química e da sua intervenção pública. Há iniciativas importantes de relacionamento entre a indústria e as escolas, de acompanhamento das políticas da União Europeia e de presença da Química na opinião pública. Nos últimos anos iniciou-se uma transformação ainda em marcha do conjunto de revistas científicas europeias de Química e há planos para o lançamento de um grande congresso, possivelmente bienal. Todas estas iniciativas estão já a dar uma nova imagem da Química europeia o que tudo indica irá ser consolidado no futuro próximo. A SPQ tem tido nos últimos anos uma participação discreta mas muito determinada e bem sucedida nestas movimentações europeias, sendo co-proprietária de várias revistas com grande sucesso científico e algum sucesso comercial.

– Apesar de todos os méritos e do seu dinamismo a SPQ não é ainda um organismo com uma intervenção relevante junto aos órgãos de informação e ao público em geral. De que forma

poderia a SPQ tornar-se um centro de esclarecimento científico aceite pelo grande público, nomeadamente em assuntos de elevado impacto ambiental ou político?

Há várias ideias nesta matéria. Para além do reforço do nosso periódico de informação geral QUÍMICA que tem tido nos últimos anos uma muito boa qualidade, a intervenção atempada nos problemas de interesse público generalizado poderia fazer-se com a manutenção de um portal na "Internet" onde os químicos portugueses encontrassem resposta para as questões químicas que com frequência crescente vão surgindo nos "media". A criação de um fórum de discussão é outro veículo de intervenção e de presença na comunidade que está pensado. Esperamos dar alguns passos neste sentido mas a SPQ está bem consciente das suas limitações em meios humanos e financeiros. Há voluntários para o lançamento de algumas iniciativas mas temos de ser comedidos no que pedimos aos nossos sócios em voluntariado.

– Qual a sua opinião sobre o controle da informação/divulgação científica, em temas de interesse nacional? Será que este tema tem de algum modo a ver com a missão da SPQ?

A SPQ tem já alguma intervenção nestas áreas. A sua consolidação depende de

sabermos aproveitar as oportunidades que surgem e, especialmente, as que são oferecidas pelas novas tecnologias de comunicação que vão permitir um alargamento de canais de informação temáticos que seriam totalmente inviáveis com as tecnologias tradicionais. Uma associação pequena como a nossa tem de saber aproveitar estas novas vias de intervenção para reforçar a sua presença na opinião pública em defesa da Química e dos químicos.

– O Presidente da SPQ é sobrinho do falecido Bispo do Porto, D. António Ferreira Gomes, figura de grande prestígio cívico e intelectual. De que forma esse facto influenciou a sua formação intelectual?

A minha adolescência coincidiu com o período de exílio que foi imposto ao meu tio pelo que a sua presença tutelar na família se fez mais ao nível da focagem familiar neste drama que o regime político de então criou e sobre o qual impôs um silêncio público quase total. Foi uma época de grandes opções pessoais em que ninguém pôde ficar neutro, uma experiência difícil de compreender hoje, quando as ideologias e as necessidades de compromissos ideológicos pessoais parecem ultrapassadas. Diferente foi o contacto que pude ter com ele depois do seu regresso ao Porto em 1969. Da sua intervenção pública antes e depois de Abril de 1974, da convivência em ambiente familiar agora já distendido ficam recordações e marcas difíceis de avaliar. A sua capacidade de memória e de inteligência não têm, na minha avaliação, comparação mesmo aproximativa com qualquer outra pessoa com quem tenha contactado ao longo da minha vida. A sua inflexibilidade nos princípios e a sua aceitação e compreensão das limitações e fraquezas humanas marcam necessariamente a personalidade de quem pôde com isso conviver com certa proximidade.

– Será que recorda qual a primeira experiência química relevante para a sua carreira?

O meu primeiro contacto real com o mundo da Química experimental foi originado por um estojo de experiências que recebi pelos meus treze ou catorze anos. Lembro-me ainda de alguns pequenos acidentes dessa aprendizagem: Um funil de alumínio de cozinha deu um excelente instrumento para a manipulação de uma solução de sulfato de cobre para electrólise, mas mostrou uma reactividade insuspeita. Esta pequena constatação tornou a Química muito mais popular comigo do que com a cozinheira... A formação liceal era nesse tempo bastante sólida na Física (ainda que um pouco "démodé") mas muito pouco motivadora na Química. Nos laboratórios do meu liceu de Alexandre Herculano (Porto) cumpria-se um programa experimental que, sem ser motivador da imaginação individual, permitia um primeiro contacto com a actividade experimental. Ao entrar na Faculdade de Ciências em 1964 vim encontrar uma universidade portuguesa que dava os primeiros passos de consolidação e de modernização pela abertura internacional. Como formação universitária, a complementaridade entre o rigor, a exigência e a rigidez da Faculdade de Ciências e a liberdade de iniciativa e de busca pessoal que a Faculdade de Engenharia cultivava tiveram um papel crucial na sólida e flexível formação de sucessivas gerações de Engenheiros Químicos. Davam um razoável equilíbrio entre o saber aprofundado e as competências transversais de que hoje tanto se fala mas que tão pouco se pratica entre nós.

– Porque razão foi efectuar o seu doutoramento em Oxford, num período em que (por exemplo em Lisboa) se iniciava um movimento tendente a proporcionar doutoramentos realizados em Portugal?

No Porto não havia na altura condições mínimas para fazer trabalho sério e o Prof. João Cabral teve o enorme mérito (difícil de compreender na nossa cultura de replicação interna de hoje) de convidar para a docência os alunos que lhe pareciam mais promissores e de

lhes sugerir áreas de especialização diversificadas em locais diversos. A Inglaterra era na altura a Meca dos químicos portugueses e Oxford surgiu como local de eleição pela boa escola de Química Teórica do Prof. Charles Coulson. Como o Prof. Alberto Amaral tinha regressado recentemente de um doutoramento em Química Teórica em Cambridge, Oxford parecia o complemento óbvio. Devo confessar que a escolha não foi tão linear e tinha ao mesmo tempo concorrido a bolsas de universidades americanas usando o programa Fulbright e sido aceite em três locais para outras áreas de especialização. A opção pela Química Teórica, fixada pela leitura (difícil, apesar da tranquilidade de um Agosto quente no Douro) do clássico de 1946, Quantum Chemistry de Eyring, Walter & Kimball, ditou a escolha do destino. Não havia na altura escola de Química Teórica em Portugal, pelo que a hipótese então muito improvável de ser considerado um local de doutoramento em Portugal não se podia pôr. O meu colega de curso António Varandas foi pela mesma altura para Sussex. Oxford foi para mim um choque cultural muito valioso. Estávamos em 1972, vivíamos o cansaço de mais de dez anos de guerras em África, um crescimento económico acelerado mas muito dependente do esforço de guerra e que não conseguia suster os traumatismos de uma emigração maciça para os países do Mercado Comum Europeu e espreitava já o primeiro choque petrolífero, uma combinação que se mostraria determinante para o futuro próximo do nosso país. As nossas universidades davam os primeiros passos na adopção de padrões internacionais permitidos pelas reformas de Veiga Simão e induzidas pela expansão da década anterior.

Entrevista ao Secretário geral da SPQ

- No programa de acção para 2001-2003 da nova Direcção da SPQ, é mencionado que "a actividade da SPQ tem-se desenvolvido a um excelente nível..." Cada secretário geral, traz necessariamente um novo estilo e novas ideias. Segundo a sua opinião, o que vai mudar e o que se vai manter neste triénio?

As ideias gerais são essencialmente as expressas no programa de acção (v. caixa). Uma novidade, outras coincidentes com as da anterior Direcção, constituídas por pessoas que muito prezo, quer pessoal, quer cientificamente, e da qual proveio o actual Presidente, Prof. Ferreira Gomes. Felizmente, como está escrito no programa de acção sem qualquer preocupação de cortesia para com as direcções anteriores, e até porque isso resulta também da actividade empenhada de um grande número de sócios, a SPQ tem sido muito dinâmica e tem vindo a evoluir positivamente desde há vários anos. Uma certa continuidade entre direcções é muito importante neste tipo de Sociedades, com pouca ou nenhuma estrutura intermédia permanente, assegurando-se assim estabilidade e evitando-se erros e compassos de espera por desconhecimento de procedimentos. As grandes rupturas só se tornam desejáveis em casos de gestão danosa, ou de controle não democrático, duas possibilidades que, espero, não virão a concretizar-se!

A mudança provirá em grande parte das novas pessoas que integram a actual Direcção e demais cargos da SPQ (boletim, edições, Divisões e Grupos, Delegações, etc), e não só do seu Secretário Geral. Uma parte, eu próprio incluído, tem uma experiência de vários anos na SPQ, e a ligação afectiva correspondente. Outra, relativamente jovem, está animada de grande entusiasmo, e constitui o "sangue novo".

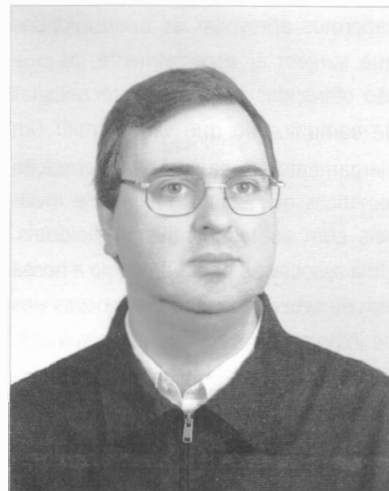
Espero por exemplo bastante da nova equipa do boletim. nomeadamente a

criação de uma imagem actualizada, rigorosa e interessante da Química em Portugal. Apesar de dispendioso, o boletim impresso continua a ser muito importante para os sócios, estamos longe de poder pensar em ter apenas uma edição "on-line". No entanto estamos a fazer um levantamento do número de sócios com correio electrónico, e depois veremos da possibilidade do envio de informação complementar recorrendo a este meio.

Outra novidade é a criação de prémios para a investigação realizada em cada uma das grandes áreas da Química (Analítica, Química-Física, Inorgânica, Orgânica e Biológica), a atribuir nos Encontros Nacionais e contemplando a investigação realizada nos últimos 5 anos. Vamos ainda encomendar um estudo sobre a situação profissional dos químicos em Portugal. Finalmente, queremos assinalar de forma condigna os 90 anos da SPQ, que se celebram no final deste ano. Disso daremos conta no próximo número do Boletim.

- **Em conversa informal o secretário geral da SPQ referiu que raramente se fala de desastres físicos, mas que é habitual ler sobre desastres químicos; como se a química, ou a física, ou outra qualquer ciência, fossem culpadas da sua má (e por vezes criminosa) utilização. Como referiu o Prof. Balzani ninguém se lembraria de culpar uma faca, se esta em vez de ser usada para cortar pão, fosse empunhada para ferir alguém. Quer comentar?**

A conversa referia-se a um certo mau nome que a Química tem tido (chegou a falar-se em quimiofobia), estando associada a poluição, destruição da Natureza, etc., sobretudo pela sua óbvia relação com a indústria química e respectivos problemas. Felizmente a indústria química melhorou muito nos aspectos ambientais e de segurança. A alegoria de Balzani é clara, e recorda-me outra, mencionada por Feynman (em *The Meaning of It All*): "Cada homem recebe uma chave que abre as portas do Céu; mas essa mesma chave também abre as portas do Inferno." A



chave (ou a faca) é no nosso contexto a Ciência. Claro que, levadas à letra, chave e faca são produtos tecnológicos. E o cientista progride no conhecimento, não nas aplicações, que são da responsabilidade do tecnólogo, embora a separação nessas duas categorias nem sempre seja imediata, e os respectivos avanços estejam interligados. O aspecto interessante destas duas imagens (faca, chave) é precisamente o serem criações humanas. Com efeito poderia dizer-se o mesmo da nossa mão: tanto serve para acariciar (ou para partir o pão) como para matar. No entanto é algo natural, não acrescentado pelo homem. Mas em ambos os casos é a natureza do homem que está em questão. A ciência e a tecnologia apenas amplificam o Mal e o Bem, não são intrinsecamente más ou boas. E isso recorda-me uma outra citação: "A Ciência fez de nós deuses, antes que nos tivéssemos tornado Homens".

Sendo então a Ciência neutra, quer isto dizer que podemos fazer tranquilamente a nossa investigação, esperando que ela venha a ser usada apenas para o Bem? Julgo que isso é quase sempre possível, embora as consequências possam não ser as esperadas. O cientista, enquanto tal, apenas tem por finalidade o progresso do seu trabalho. Segundo Hardy (em *A Mathematician's Apology*), as três principais motivações de um cientista são a curiosidade intelectual, o brio profissional e a ambição. As implicações éticas vêm depois, e não há qualquer contradição com estas se a

Programa de Acção para o Triénio 2001-2003

A Sociedade Portuguesa de Química é desde há bastantes anos uma das mais dinâmicas e participadas sociedades científicas do país. A sua actividade tem-se desenrolado a um excelente nível, o que se por um lado facilita a tarefa de uma nova Direcção, que pode tirar partido dessa boa condição inicial, por outro lado representa uma responsabilidade maior, dado que as perdas podem também ser grandes em caso de gestão incorrecta.

Conscientes destes factos, propomo-nos manter, e se possível melhorar, a actividade da SPQ nas seguintes áreas:

- i) Organização de encontros regulares (incluindo o Encontro Nacional, e os encontros de Divisões e Grupos da SPQ, e ainda do Encontro Luso-Galego), e respectivas estruturas de apoio, e dinamização de outras actividades no âmbito das Divisões e Grupos.
- ii) Publicações periódicas (Boletim da SPQ, Revistas Europeias de Química em que a SPQ tem participação).

iii) Publicações não periódicas (livros destinados ao ensino universitário, vídeos e CDs).

iv) Presença na Internet (dinamização da página da SPQ).

v) Olimpíadas de Química (nacionais e internacionais).

vi) Representação e participação activa em organismos internacionais especializados (FECS, IUPAC).

Propomo-nos ainda dar uma especial atenção aos seguintes assuntos:

a) Sede: a situação actual é provisória. É altura de ponderar e prever perspectivas futuras, eventualmente em conjunto com as restantes Sociedades Científicas com quem o espaço da Sede é partilhado.

b) Sócios. Realização de inquérito aos sócios, para avaliar o seu grau de satisfação e para colher sugestões de futuras acções. Emissão de novo cartão e criação de benefícios adicionais.

c) Angariação de novos sócios individuais e colectivos, com realização de campanha junto de escolas secundárias e universidades, e ainda junto de empresas.

d) Análise da situação da Química e dos químicos em Portugal. Estudo da distribuição por sectores de actividade, da situação da indústria química e afins, das perspectivas de emprego, etc.

e) Divulgação da Química. Publicação de obras de divulgação, quase inexistentes em português, nomeadamente traduções, em conjunto com editoras. Produção e venda de estojos (kits) de experiências contendo modelos moleculares e outra informação, em princípio em conjunto com empresas.

f) Realização de acções de formação e de apoio ao ensino secundário, incluindo conferências e demonstrações.

g) Estudo da possibilidade de criação de novas divisões e grupos, nomeadamente nas áreas da química biológica e da química medicinal.

h) Equilíbrio financeiro da SPQ. Procuraremos obter um máximo de receitas e subsídios, contendo ao mesmo tempo as despesas, por forma a ter-se uma realização plena da missão da SPQ sem enfraquecimento da sua base financeira, e consequente autonomia.

actividade de investigação não tiver consequências sociais imediatas, ou se estas forem potencialmente positivas (e.g. desenvolvimento de fármacos). Já o desenvolvimento de novas armas químicas, por exemplo, será de justificação muito mais difícil. Por outro lado, a investigação é actualmente quase totalmente controlada pelo Estado e pelas empresas, e o investigador integra-se numa estrutura que também se ocupa dos aspectos éticos ao aprovar ou rejeitar projectos.

Independentemente da neutralidade intrínseca da Ciência, a história dos últimos séculos mostra que a evolução científica e tecnológica tem sido globalmente benéfica para a humanidade. Embora o grande optimismo do século XIX ou dos anos 50-60 do século XX já não exista, o papel positivo da Ciência continua a ser inquestionável.

- A acção de divulgação ou formação da SPQ tem sido dirigida para as esco-

las. Deixa-se a informação para o grande público ao cuidado dos jornalistas. Não poderá este estado de coisas ter contribuído para a imagem negativa que o público tem da química?

Quer dizer com a pergunta que a informação é um assunto demasiado sério para ser deixado apenas aos jornalistas? Penso que vamos sempre acabar nas escolas, sejam elas do ensino básico e secundário, ou de jornalismo. É importante que todas formem cidadãos com espírito científico, capazes de julgarem a informação dada por especialistas, e capazes de julgarem também da credibilidade desses especialistas. Um doutoramento ou uma cátedra não são certificados de competência para todos os assuntos. Os jornalistas têm em geral uma formação científica muito deficiente, e devíamos sem dúvida procurar actuar também a esse nível. Apesar de tudo, suponho que há hoje cada vez maior consciência de que os problemas de poluição, esgotamento de recursos,

alterações ambientais, entre outros, só podem compreendidos e solucionados mediante uma análise científica séria. Os jornais, por exemplo, têm hoje páginas de ciência com interesse, o que não sucedia há alguns anos, e se reproduzem principalmente notícias e artigos de agências internacionais, também apresentam algumas reportagens e notícias sobre o que se passa em Portugal. Mas concordo que continua a haver alguma irracionalidade no dia-a-dia, assistindo-se por vezes a embriões de "Marias da Fonte", empolados talvez pela comunicação social, mas apoiados por pessoas com responsabilidades e possivelmente bem intencionadas, mas infelizmente sem a tal formação científica de base. Nessas situações, a SPQ, mas também outras instituições com mais responsabilidades, que têm permanecido silenciosas, poderiam produzir relatórios ou documentos para a comunicação social, desde que com a necessária celeridade, qualidade e isenção.

– Ainda neste tema, por exemplo o autor do livro "Molecules at an Exhibition" John Emsley, professor de química na Universidade de Londres, autor de mais de 100 artigos científicos, manteve de 1990 a 1996 uma coluna no jornal "The Independent" intitulada "Molecule of the Month". E este não é um caso único na imprensa britânica. Será que a SPQ poderia sensibilizar a sociedade portuguesa para a importância de uma informação feita por especialistas?

Suponho que sim, e talvez devesse publicar no seu boletim artigos ou pequenas colunas que a comunicação social destinada ao público em geral pudesse e estivesse interessada em reproduzir gratuitamente. Mas não tenho dados sobre o impacto dessas colunas (mesmo no Reino Unido) sobre o público não científico.

– Como vê a presença da SPQ na internet. Quer fazer o ponto da situação?

A SPQ tem uma página na Internet com alguma informação (www.spq.pt), e onde o boletim também pode ser consultado. Temos um endereço de e-mail para a SPQ (spq@spq.pt), e vamos também aumentar a informação e imagens da página. Pretendemos torná-la mais interessante e útil para os ensinos secundário e superior, por exemplo.

– As Olimpíadas de Química são um meio de divulgação da química junto dos estudantes pre-universitários. Quer comentar sobre a importância deste tipo de iniciativas?

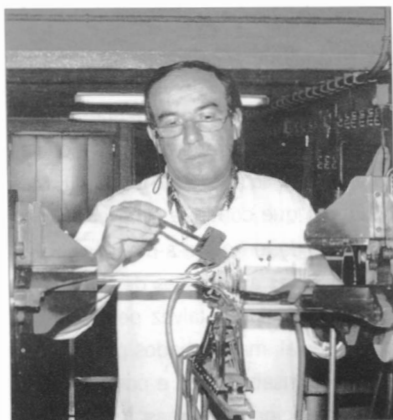
São iniciativas muito importantes de dinamização da química no ensino secundário, e as escolas participantes (várias dezenas) têm apreciado muito a iniciativa. No entanto, muitas mais poderiam concorrer, e deixo aqui um convite aos professores de química do ensino secundário para participarem com os seus alunos. As Olimpíadas desenrolam-se em três fases. Numa primeira fase, cada escola escolhe a sua

equipa de 3 alunos. Numa segunda fase, são realizadas provas regionais (Norte, Centro, Sul e Ilhas) sendo apuradas 3 equipas em cada região. Finalmente, a final nacional, que se tem realizado na Universidade de Aveiro, onde é seleccionada a equipa (4 alunos) que vai representar Portugal nas Olimpíadas Ibero-Americanas, que este ano decorrem no Chile. Tencionamos também vir a ter representação nas Olimpíadas Internacionais, enviando para já um observador a Bombaim, onde se realizam este ano.

– Quais os planos da direcção para a nova sede da SPQ.

A actual sede da SPQ é uma fracção de um andar alugado, situado na Av. da República (Lisboa), e ocupado desde 1974 por quatro sociedades (Filosofia, Matemática, Física e Química). Por ser alugado e antigo, a situação é provisória, e estamos a ponderar alternativas. Por enquanto é cedo para adiantar mais.

Carlos Alberto Ramos Nuno (1944-2001)



A 6 de Março do corrente ano, após doença de evolução extremamente rápida, faleceu o Carlos Nuno. O seu desaparecimento representa uma perda irreparável para os muitos docentes e investigadores que dependiam para a sua investigação da técnica e da arte do

Carlos como soprador de vidro científico, profissão em que era exímio. Muitos de nós sentimos também a dor de ter perdido um grande amigo. Cumpre-nos agora, já que mais nada é possível, prestar-lhe uma muito sentida e extremamente justa e singela homenagem.

Carlos Nuno pertencia a uma família de sopradores de vidro. O seu pai, Diamantino da Silva Nuno (1915-1973), também soprador de vidro, iniciou a sua actividade na empresa Sotanco (Venda Nova). A partir de 1952 começou a trabalhar, em regime de "part-time", para o Instituto de Alta Cultura (Instituto de Oncologia) e para a Faculdade de Ciências de Lisboa. Em 1960 fica a "full-time" no Laboratório de Espectrometria de Massa, tendo em 1966 ingressado, finalmente, na secção de vidro da Comissão de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura nos laboratórios que antecederam o actual Com-

plexo Interdisciplinar. O tio de Carlos Nuno (Alberto Nuno) possuía uma oficina de sopro de vidro onde o Carlos se iniciou nesta técnica até ser chamado para o serviço militar obrigatório. Após o encerramento da oficina, o Alberto Nuno ingressa na Junta de Energia Nuclear (actual Instituto Tecnológico e Nuclear), mantendo-se aí até à data da reforma. O seu filho é, presentemente, soprador de vidro naquela instituição. A tia de Carlos Nuno (irmã do pai Diamantino) foi casada com Alberto Ribeiro, também soprador de vidro no Complexo Interdisciplinar desde 1967 até ao seu falecimento em 1993.

Carlos Nuno, após ter concluído o 3.º ano do curso industrial de serralharia, inicia a aprendizagem de sopro de vidro com o seu tio. Cumprido o serviço militar em Moçambique entre 1966 e 1969. Após o seu regresso, ingressa como Técnico Especializado de 3.ª Clas-

se para o Núcleo de Construção de Aparilhagem Científica (actual Divisão Tecnológica dos SAID) sob a orientação do seu pai, onde se começou a especializar na sopragem de vidro científico.

A formação de um bom soprador de vidro científico é, necessariamente, um processo lento: exige um certo “jeito” natural (que, neste caso, talvez seja hereditário) e muitos anos de trabalho pacientemente feito com dedicação, em que se vai desenvolvendo a técnica e em que há uma aprendizagem constante, muitas vezes baseada nos erros cometidos em que a peça a ser fabricada acaba na lata do lixo. O Carlos passou por todas estas etapas e, com o decorrer dos anos, tornou-se um excelente profissional com boa imaginação para resolver as situações cada vez mais complexas que lhe eram postas pelos utentes do seu trabalho. Por várias razões (uma delas que talvez não seja irrelevante é que o meu grupo era um dos principais utentes), sempre acompanhei muito de perto o que se passava na oficina de vidro. Atrevo-me, portanto, a identificar um momento que, em minha opinião representa em “salto qualitativo” na evolução técnica do Carlos e que marcou também parte da sua postura posterior. Por ser uma história com interesse profissional mas também humano, contá-la-ei rapidamente.

É muito difícil, e às vezes impossível, trabalhar tubos de vidro de grande diâmetro e, em geral, também de espessura elevada, com um maçarico de bancada. Nestas condições ou o Carlos não conseguia resolver algumas das solicitações que lhe eram apresentadas, ou se as conseguia, era um trabalho extremamente moroso. Era, pois, evidente que a oficina de vidro necessitava de um torno. Em 1983/84, com a ajuda de subsídios da Secretaria de Estado do Ensino Superior e da Fundação Calouste Gulbenkian, foi possível conseguir a verba necessária para adquirir um excelente torno (que se vê na fotografia). Por razões que não interessa detalhar aqui, o Carlos mostrou-se um bocado renitente a começar a trabalhar com ele.

Então, eu e o Jorge Calado (cujo grupo era outro grande utente da oficina de vidro com peças altamente sofisticadas), tivemos o que se provou ser uma boa ideia: no laboratório de Química Inorgânica da Universidade de Oxford, onde ambos nos tínhamos doutorado, havia um excelente soprador de vidro, Geoffrey Wilkinson, com uma oficina muito bem equipada (três tornos quase sempre em permanente e simultâneo funcionamento) e com o qual nós tínhamos mantido relações muito cordiais. Após contactos prévios e depois de tratadas as respectivas formalidades, Geoff, que nunca tinha saído de Inglaterra, acedeu vir a Portugal e ajudar o Carlos a iniciar-se com o torno. Veio e trouxe como prenda vários equipamentos. Foi o “coup de foudre”. Entre os dois estabeleceu-se uma intensa relação profissional, com grande respeito mútuo e, não falando nenhum deles a língua do outro, estabeleceram-se grandes laços de amizade de que são exemplo as visitas quase anuais do Geoff e da mulher a Portugal, ficando em casa do Carlos e da Josefina e várias visitas destes a Inglaterra para ver o Geoff e a mulher. O Geoff, já reformado, veio, pela sua amizade, ao funeral do Carlos.

E o torno tornou-se na “menina dos olhos” do Carlos; aí fazia grande parte das peças que lhe eram encomendadas. Ficou de tal forma “agarrado” que, por sua insistência, foi adquirido, no âmbito do programa Ciência, um segundo torno que, além de outras melhorias, permitia trabalhar com tubos de vidro de maior diâmetro. O melhoramento mais recente da oficina de vidro foi a introdução de uma instalação que permite trabalhar com hidrogénio, o que é indispensável para vidro muito espesso ou para quartzo. Para efectuar esta instalação o Carlos Nuno, acompanhado pelo Hermínio Diogo (membro da Comissão Directiva do Complexo Interdisciplinar com o pelouro das oficinas, entre outros) visitaram a oficina de vidro da Universidade de Lund. Para além desta visita à Suécia onde o Carlos já tinha estagiado (com o soprador Siegfried Klein) e do estágio em Oxford, deslo-

cou-se, também, ao 1.º Congresso Internacional de Sopradores de Vidro Científico em Segóvia (Espanha). Tudo isto contribuiu, não só para aumentar a sua capacidade técnica, mas também o seu entusiasmo como profissional.

Um indicador quantitativo que pode ser usado para demonstrar a contribuição do Carlos e dos seus colaboradores para a investigação e desenvolvimento, é a listagem, talvez incompleta, das entidades que tiveram peças feitas na oficina de vidro do Complexo, para além, evidentemente de vários Centros do CI: Universidade do Minho, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Universidade do Porto, Universidade de Aveiro, Universidade de Coimbra, Universidade da Beira Interior, Universidade de Lisboa, Universidade Técnica de Lisboa, Universidade Nova de Lisboa, Universidade de Évora, Universidade do Algarve, Universidade dos Açores, Universidade da Madeira, Universidade de Sevilha, Universidade de Brasília, Universidade de Santiago de Compostela, alguns Institutos politécnicos, os laboratórios da EDP, Quimigal, CNP e Valux e até, inclusivamente, para a firma Polystor Corporation, dos Estados Unidos. Um indicador qualitativo seria a complexidade de algumas peças, que muito provavelmente só ele conseguiria fazer em Portugal.

O lado humano do Carlos e a sua disponibilidade, em geral bem humorada, para receber todos, desde os investigadores aos alunos que faziam visitas de estudo à sua oficina, ficou bem patente no grande número de amigos que o acompanhou até à sua última morada.

Termino reproduzindo o depoimento do seu colega e amigo Geoffrey Wilkinson, que decidi manter na sua versão original em inglês, incluindo, também, a frase final em português.

I first met Carlos Alberto Ramos Nuno some fifteen years ago when I was invited by Professor Dias to visit the Instituto Superior Técnico to install their first lathe and to give some tuition in its use. There rapidly developed a bond between

en us and despite not speaking each other's language we found ways to communicate. Fortunately Carlos was very quick on the uptake.

He was an insatiable learner and any new technique, idea or suggestion was eagerly explored. Despite not having had a formal apprenticeship and possibly because tools and equipment were very primitive by English standards he developed exceptional manipulative skills. He almost caressed the glass into position, the sign of a good technician.

He visited my workshop at Inorganic Chemistry Lab. in Oxford some three years later to develop skills on centrifuge techniques and profile reaming and for the whole fifteen years, with his son Jorge as interpreter, we were in constant communication. He also visited other workshops in Germany and Scandinavia seeking information on silica working. It seemed as if he felt incomplete unless he knew about every aspect of glass and glassblowing.

Over the last three years or so the workshop equipment has been augmented by

the addition of a large lathe equipped with hydrogen/oxygen burners and a large annealing oven. It is so bad that Carlos will not be there to use it, but possibly more serious is the fact that he will not be able to train someone to succeed him, not replace, for he is irreplaceable. The Institute will sorely miss him, as will all the other educational establishments in Portugal, Azores, Madeira, etc. for he was Portugal's glassblower.

Adeus Meu Grande Amigo

Alberto Romão Dias
Hermínio Pires Diogo

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

Organizados pela Sociedade Portuguesa de Química

O 2.º Encontro Nacional de Cromatografia realizado pela Sociedade Portuguesa de Química terá lugar na Torre do Tombo, nos dias 10, 11 e 12 de Dezembro de 2001.

Comissão Organizadora

José Manuel F. Nogueira (FCUL)

Ana Costa Freitas (FCT/UNL)

Marco Gomes da Silva (FCT/UNL)

Website

<http://www.dq.fct.unl.pt/spqcroma>

Correspondência

2.º Encontro Nacional de Cromatografia (AVC Prof. J.M.F. Nogueira)

Departamento de Química e Bioquímica – FCUL

Campo Grande Ed. C8 – 3.º Piso

1749-016 Lisboa; PORTUGAL

Tel.: 217500899

Fax: 217500088

e-mail: nogueira@fc.ul.pt

Website: <http://www.spq.pt/>

Educação e ECRICE

6th European Conference on Research in Chemical Education

2nd European Conference on Chemical Education

4-8 Setembro 2001

Universidade de Aveiro

A. Cachapuz
Isabel Martins

João Rocha

<http://www.event.ua.pt/viecrce/>

GLUPOR IV, Encontro do Grupo dos Glúcidos

10 Setembro

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Campo Grande.

Amélia Pilar Rauter

E-mail: aprauter@correio.cc.fc.ul.pt

5.º encontro Nacional de Química-Física

João Brandão (Química-UA)

12-14 Setembro 2001.

5enqf@ualg.pt

4.º Encontro Nacional de Química Orgânica

26-28 de Setembro de 2001

Coimbra, Portugal

A. Rocha Gonçalves (FCT-UC)

Teresa Melo (FCT-UC)

E-mail: tmelo@ci.uc.pt

Assembleia Geral da FECS

10-12 Out.

FCUL, Lisboa

M.ª José Calhorda

mjc@itqb.unl.pt

Química Analítica

30-31 Out.

Filomena Camões

Lisboa (ISEL)
fcamoes@fc.ul.pt

XV Encontro Gallego-Português de Química

21-23 de Novembro de 2001

A Coruña, Espanha

(em colaboração com a SPQ-Delegação do Porto).

5.º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina.

11-13 Dezembro

João Paulo Telo (IST):

Fernanda Borges (Fac. Farmácia, Port)

E-mail: jptelo@popsrv.ist.utl.pt

E-mail: fborges@mail.ff.up.pt

Outros encontros Nacionais

IV Encontro Nacional de Didáticas e Metodologias da Educação

Universidade de Évora 26 a 28 de Setembro 2001-04-25

E-mail: didatica2001@uevora.pt

II Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação da Química

29 -30 Outubro 2001

Isabel Martins

Universidade de Aveiro

lmartins@dte.ua.pt

Encontros Internacionais

XV Conference European Colloid and Interface Society

16-21 Setembro 2001

Coimbra
 ECIS 2001 Secretariat
 Departamento de Química
 Universidade de Coimbra
 3004-535 Coimbra
 Tel: 239-852080
 Fax: 239-827703
 E-mail: Ecis2001@qui.uc.pt
 www.ecis2001.qui.uc.pt

Second European Catalysis Symposium
 23-26 Setembro 2001
 Pisa, Italia
 E-mail elit@dcc.unipi.it
<http://www.dcci.unipi.it/~elit/euro-catsym/>

8th European symposium on organic Reactivity
 1-6 Setembro
 Cavtat (Dubrovnik), Croatia
 E-mail: ccsoc@emma.ibr.hr
<http://www.hkd.hr>

14th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of coordination compounds.
 Veszprém, Hungary
<http://www.vein.hu/conference/ISPPCC>

Photochiragenesis 2001—International Symposium on Assymmetric Photochemistry 2001
 September 4-6, 2001
 Osaka, Japan
<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~isap/>

6th FIGIPS Meeting in Inorganic Chemistry
 July 15-20, 2001
 Barcelona, Spain
<http://www.ub.es/inorgani/figips6.htm>

XIXTH IUPAC Symposium on Photochemistry
 July 14-19, 2002
 Budapest, Hungary
<http://www.mke.mtesz.hu/iupacp>

XX International conference on Photochemistry
 31 July-3 August, 2001

Moscow, Russia
 Chemical Sensors & Interfacial Design
 06 May 2001, Il Ciocco, Italy

Assembling the Future: Biological Applications of Nanotechnology
 03 June 2001, Berkeley, USA

IUPAC 2001—World Chemistry Congress
 01 July 2001, Brisbane, Australia

Combinatorial Chemistry
 15 July 2001, Tilton, USA

XXVI International Symposium on Macrocyclic Chemistry
 15 July 2001, Fukuoka, Japan

11th IUPAC International Symposium on Organo-Metallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis
 22 July 2001, Taiwan
 Chemistry of Supramolecules and Assemblies
 28 July 2001, New London, USA

11th European Carbohydrate Symposium – EUROCARB XI
 2-7 de Setembro de 2001 na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), Campo Grande.

Trata-se de uma conferência com uma Comissão de Honra presidida por Sua Ex.^a o Senhor Presidente da República Portuguesa, que reúne os melhores especialistas de diversos temas relacionados com hidratos de carbono, provenientes de todo o mundo, nomeadamente os cientistas que irão apresentar as descobertas mais recentes sobre as vacinas contra o cancro, entre outras, e ainda novas substâncias terapêuticas com diversas aplicações. Para além de interessar à indústria farmacêutica, este Congresso, organizado em sessões paralelas, terá também a participação de especialistas do processamento do papel e da indústria alimentar, focando

ainda temas relacionados com o ambiente e os produtos naturais, cobrindo as áreas da Química, Bioquímica, Biologia e Biotecnologia. A sua Comissão Organizadora integra especialistas nestas áreas da indústria e das Universidades de Norte ao Sul do país, nomeadamente das Universidades do Minho, Aveiro, Coimbra, Beira Interior, Algarve, Lisboa e Universidade Nova de Lisboa, Escola Superior de Biotecnologia (Porto), Cienteca (Porto), Raiz (Eixo) e ainda National Research Council (Canada).

O Congresso será transmitido parcialmente via internet e será atribuído pela primeira vez na Europa o "Carbohydrate Research Award" a um cientista de excelência nesta área.

Todas as informações necessárias encontram-se no website:

<http://eurocarbxi.fc.ul.pt>

Informações adicionais podem ser obtidas através do secretariado do Simpósio (weinstein@ip.pt).

Aproveitamos esta oportunidade para convidar os cientistas e industriais portugueses a participar neste evento, que terá uma forte participação de conferencistas provenientes da indústria e também de Universidades do mundo inteiro (Alemanha, Argentina, Áustria, Brasil, Canadá, Dinamarca, Eslováquia, Espanha, EUA, Finlândia, França, Holanda, Hungria, Irlanda, Itália, Polónia, Portugal, Reino Unido, Rússia, Suécia e Suíça).

No dia 10 de Setembro realiza-se também na FCUL o Encontro do Grupo dos Glúcidos da Sociedade Portuguesa de Química (GLUPOR IV) com a participação de ilustres cientistas portugueses e estrangeiros das áreas da Química, Bioquímica e Biologia.

Desejamos a todos os interessados um excelente EUROCARB XI /GLUPOR IV,

Amélia Pilar Rauter
 Presidente da Comissão Organizadora

As Olimpíadas de Química 2001

Realizou-se no passado dia 5 de Maio, nas instalações do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, a Final das Olimpíadas de Química 2001. Os 27 finalistas, oriundos de 9 Escolas Secundárias, realizaram uma prova teórica individual e uma prova prática em grupo, com vista ao apuramento do vencedor das Olimpíadas de Química 2001 e dos quatro representantes de Portugal às Olimpíadas Ibero-americanas de Química, a realizar no Chile.

Os vencedores da Final foram:

1.º Lugar: João Pedro Batista Tomaz (E. S. Fernão de Magalhães – Chaves)

2.º Lugar: Bruno Gomes da Silva (Colégio Internato dos Carvalhos)

3.º Lugar: Filipa Isabel Branco Melão (E. S. Fernão de Magalhães – Chaves)

4.º Lugar: Nuno Miguel Aldeia Marques Luís (E. S. Fernão de Magalhães – Chaves)

A Final agora realizada foi o culminar de um processo iniciado alguns meses antes, em diversas Escolas Secundárias do país. Nessa primeira fase, foi seleccionada uma equipa de 3 alunos por cada Escola participante, num processo que envolveu cerca de 400 alunos e mais de uma centena de professores de Química. Os professores são, aliás, os primeiros membros da vasta Equipa das Olimpíadas a entrarem em acção, e aqueles de cujo entusiasmo e dedicação depende todo o sucesso desta iniciativa da SPQ.

As 66 equipas inscritas para a segunda fase, ou semifinais, foram divididas em três grupos. As semifinais realizaram-se no passado dia 17 de Março, em Lisboa (IST, equipa local coordenada pelo Prof. Henrique Teives), Aveiro (Departamento de Química) e no Porto (Departamento de Química, equipa local coordenada pela Prof. Maria Teresa Vasconcelos). Em cada local foram apuradas três equipas vencedoras (com indicação dos

professores que acompanharam a equipa na final em Aveiro):

Semifinal de Aveiro

1.º Lugar

João Pedro Oliveira Morgado Madail, Patrícia Monteiro Machado, Paula Susana Ribeiro de Almeida (Maria Fátima Moura)

E.S. Emídio Navarro – Viseu

2.º Lugar

Ana Santo Ribeiro Raimundo, Rui Carlos Cardoso Martins, Ricardo Jorge Franco de Freitas Querido (Isilda Robalo Correia)

E. S. Eng. Acácio Calazans Duarte – Marinha Grande

3.º Lugar

Sandra Ilda Morais Lopes, Teresa Miguel dos Santos Henriques, Ruben Emanuel Lemos Pinheiro (Luís Fernando Oliveira, José Manuel Silva Nunes).

E. S. de Albergaria-a-Velha

Semifinal de Lisboa

1.º Lugar

Hugo Alexandre Meireles Rio Tinto, Miguel Filipe da Branca Martins, Alexandre Filipe Louro Alves (Angelina Rolo Regalo, Isabel Sérgio)

E. S. Alfredo da Silva – Barreiro

2.º Lugar

Cátia Sofia Bumba, Maria Inês Taborda, Sandra Cristina Fernandes (Magda Repesas)

E. S. de S. João da Talha

3.º Lugar

Ana Vanessa Santos, André Cordeiro Borges, Bruno Serge Cordeiro (Ofélia Sombreiro, Rosália Vicente)

E. S. Leal da Câmara – Rio de Mouro

Semifinal do Porto

1.º Lugar

Filipa Isabel Branco Melão, Nuno Miguel Aldeia Marques Luís, João Pedro Batista Tomaz (Maria Otilia Barreira, Amélia Chaves Fernandes)

E. S. Fernão de Magalhães – Chaves

2.º Lugar

Samuel dos Santos Brito, Bruno Gomes da Silva, Maria Clara Costa Celores Santos

(Ricardo Nuno Ferreira da Silva, Joaquim Batista da Silva)

Colégio Internato dos Carvalhos

3.º Lugar

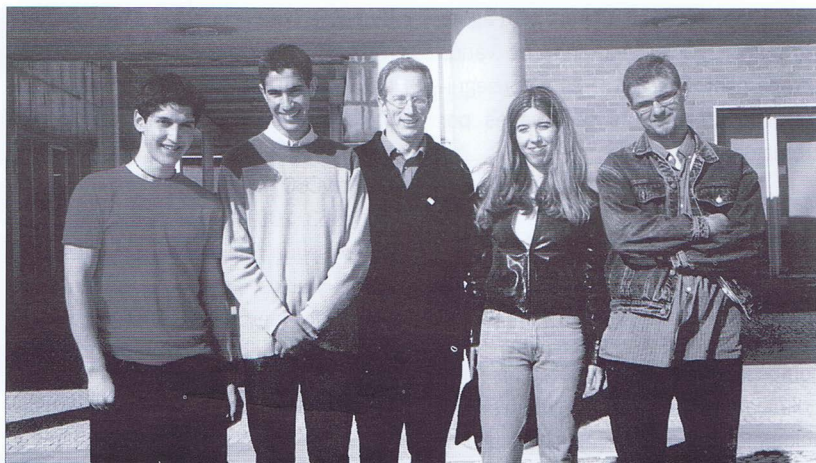
Mafalda Sofia Figueiredo Macedo, João Manuel Ferreira Martins, Bruno Miguel Caridade Magalhães Duarte (Mário Miguel Durães)

E.S. Alcades de Faria – Barcelos

A prova teórica das semifinais foi concebida de forma a ter algum carácter lúdico, propondo aos alunos um percurso num antigo castelo, com portas cujas fechaduras eram verdadeiros problemas... químicos. Esta abordagem agradou bastante a todos os participantes, que a consideraram divertida, imaginativa e bem conseguida, entre outros elogios.

Em relação à prova teórica da Final, as reacções foram genericamente mais críticas. A prova foi baseada em perguntas de provas das Olimpíadas internacionais de Química (IChO) e das Olimpíadas Ibero-americanas de Química (OIAQ), sendo proposta aos alunos uma viagem virtual por cidades onde decorreram estas provas. Os professores referiram o facto de algumas questões abordarem matérias não leccionadas e vários alunos comentaram tratar-se de uma prova muito difícil e até "desmotivante". Estas observações serão naturalmente tidas em conta na preparação das próximas edições das olimpíadas. No entanto, convém salientar que os resultados finais obtidos pelos alunos estiveram longe de ser "catastróficos". Apesar da reconhecida dificuldade das questões, os membros da equipa de correcção foram surpreendidos (agradavelmente) pela qualidade de algumas respostas dos alunos e os vencedores obtiveram classificações finais no intervalo 70-80%. Como foi referido durante a cerimónia informal de atribuição dos prémios, "é verdade que foram postos à prova, mas responderam à altura!"

A prova de laboratório da final, baseada num trabalho para os alunos do 1.º ano da Universidade de Aveiro em torno da química da Vitamina C, animou os mais



Os finalistas das Olimpíadas de Química 2001, com os seus professores e a equipa organizadora local, em frente ao Departamento de Química da UA.

ressentidos com a dureza da prova teórica. O comportamento global dos alunos foi excelente, o que demonstra uma boa preparação laboratorial. Por esse motivo foi uma prova pouco selectiva, com muitos alunos a obterem classificações próximas da classificação máxima. Mas o júri de correcção apreciou os pormenores de qualidade dos concorrentes: bons conhecimentos teóricos, bom domínio das técnicas laboratoriais, resultados sempre com indicação de unidades, respeito pelos algarismos significativos...

O enunciado de todas as provas, assim como as respostas das provas teóricas (e muitas outras informações), podem ser obtidas na secção "Olimpíadas" da página da internet da SPQ – www.spq.pt.

A grande surpresa desta Final – e que tem de ser aqui referida – foi o facto de uma Escola (E.S. Fernão de Magalhães – Chaves), ter conseguido colocar a totalidade dos seus alunos entre os quatro seleccionados para as Olimpíadas Ibero-americanas. Apenas o Colégio dos Carvalhos conseguiu quebrar esta hegemonia, com o seu 2.º classificado. Estes resultados contrastam com os do ano anterior, com vencedores pertencentes a quatro Escolas distintas, dos centros urbanos do litoral (por ordem de classificação: Coimbra, Aveiro, Lamego e Matosinhos). Por este motivo, a E.S. Fernão de Magalhães e as professoras

Maria Otilia Barreira e Amélia Chaves Fernandes tiveram direito a uma ovação especial na cerimónia de entrega de prémios.

E por falar em prémios, é importante divulgar aqui os prémios atribuídos aos vencedores: o primeiro classificado recebeu um computador no valor de 200.000\$00 (ou equipamento informático de igual montante), enquanto os segundo e terceiro classificados receberam equipamento informático/audiovisual no valor de 100.000\$00 e 50.000\$00, respectivamente. Este prémio acumula com a deslocação ao Chile, extensiva ao quarto classificado. Mas estes são apenas os prémios dos vencedores! Todos os participantes nas semifinais e na final receberam medalhas de classificação ou de participação, uma assinatura anual do Boletim da SPQ, canetas e várias lembranças. Os vencedores da semifinal receberam ainda CD-ROMs, livros e pins da SPQ. No total, os prémios distribuídos pelos alunos participantes atingiram este ano um valor próximo dos 900.000\$00 (sem contar com as viagens ao Chile para participação nas olimpíadas ibero-americanas). Evidentemente, para garantir estes prémios e suportar as restantes despesas inerentes à realização das Olimpíadas, a SPQ conta com o apoio do Ministério da Ciência e Tecnologia (Ciência Viva), Ministério da Educação (Sistema de Incentivos à Qualida-

de da Educação), da Reitoria da Universidade de Aveiro, e o patrocínio de algumas empresas interessadas.

Depois do sucesso de mais esta edição das Olimpíadas de Química, já estão a ser preparadas as Olimpíadas de Química 2002! A SPQ conta mais uma vez com a participação e empenho dos professores de química! Ficam desde já todos convidados a participar, organizando a primeira fase nas suas Escolas e dando aos seus alunos a oportunidade de abrir novas portas em Química.

Paulo Ribeiro Claro

Coordenador das Olimpíadas de Química da SPQ

Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 AVEIRO
pclaro@ua.pt

Apoios: Hovione, Cires, Lojas Singer, Soporcel, Lidel, Texto Editora, Porto Editora, Gradiva

Actualidades Científicas

A utilização do efeito piezoeléctrico nos cristais líquidos (CL) à nano-escala está limitada pela dificuldade das moléculas de pequeno peso molecular exercerem esforços mecânicos. A síntese duma rede polimérica de CL ferroeléctrica associando as propriedades mecânicas da borracha às propriedades eléctricas da borracha às propriedades eléctricas dos CL foi proposta por Lehmann et al. (*Nature*, 410, 447, 2001) para ultrapassar esse problema.

Henck et al. (*J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1834, 2001) desenvolveram uma estratégia que permite a análise racional e o controlo das condições em que certas formas cristalinas (de sistemas que apresentam polimorfismos) se formam – incluindo as que têm um tempo de vida muito curto (que "desaparecem"). Através de microscopias óptica e térmica, traçaram o diagrama de fases do sistema polimórfico benzocaino:ácido pícrico que os guiou na obtenção de cristais a serem examinados por raios X. Produziram assim cristais de forma cristalina que "desaparece" e esperam que esta

estratégia permita a obtenção de cristais individuais e posterior determinação de estrutura.

A migração das células tumorais e das metástases tem muitas semelhanças com o trânsito dos leucócitos. Analisando a expressão e a importância da quimoquina (factor solúvel, mensageiro inter-celular e regulador do trânsito dos leucócitos) no cancro da mama, Müller *et al.* (*Nature*, 410, 50, 2001) observaram a presença desta molécula nas células tumorais das metástases especialmente no nódulo linfático, na medula óssea, nos pulmões e no fígado. Os antagonistas dos receptores da quimoquina devem poder, por isso, interferir com a progressão dos tumores e das metástases.

Lendlein *et al.* (*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 98, 842, 2001) utilizaram segmentos cristalizáveis de [oligo(ϵ -caprolactone)], capazes de formar uma rede física temporária, ligados a n-butilo-acrilatos, que "amolecem" a rede e facilitam o regresso para a forma original criando assim uma rede polimérica com memória de forma. A biocompatibilidade destes e as vantagens sobre as ligas metálicas, até aqui usadas como memórias de forma, prometem interessar o sector biomédico.

Além das suas potenciais aplicações em electrónica por serem condutores eléctricos, o efeito supraconductor foi provocado em filmes finos de polímeros conjugados orgânicos, o poli(3-hexiltiofeno) a 2,35 K por Schön *et al.* (*Nature*, 410, 189, 2001). O interesse para a física do estado sólido orgânico está assim reavivado assim como a interdisciplinaridade pela participação activa da química de síntese para esta descoberta.

Um dos problemas associados à síntese por química combinatória é o da separação dos vários produtos. Uma estratégia muito usada é a de ligar um dos reagentes com um substrato sólido e usar o substrato para separar as moléculas após a reacção. No entanto, o substrato limita a velocidade e o tipo da reacção que pode ocorrer. Luo *et al.* (*Science*,

291, 1766, 2001) marcaram os reagentes com espécies fluoradas de vários comprimentos moleculares e conseguiram rapidamente as separações por cromatografia de flúor.

Materiais fotocromáticos podem ser utilizados para armazenar dados e memórias. No entanto, as reacções térmicas podem interferir. Irie *et al.* (*Science*, 291, 1769, 2001) apresentaram um composto que forma e quebra por fotoquímica um anel intramolecular reversivelmente e sem reacção térmica. Por irradiação UV, este composto passa de incolor a azul, produzindo degraus sobre certas faces e vales sobre outras como foi observado por microscopia de força atómica.

A análise de superfície por espectrometria de massa de alta resolução espacial (~60 nm) necessita de alto vácuo para focalizar o feixe iónico. A análise por microsonda laser pode funcionar em condições ambientais apesar da sua fraca resolução espacial (~25 nm). Stöckle *et al.* (*Anal. Chem.*, 73, 1399, 2001) utilizaram um microscópio de varrimento óptico de campo-próximo (NSOM) não só para visualizar a superfície como também para desadsorver as espécies por impulsos laser para o meio ambiente onde são recuperadas através dum micro agulha para um espectrómetro de massa. A zona sondada pode ser re-visualizada pelo NSOM permitindo uma resolução final de 200 nm e a detecção de quantidades de matéria tão mínimas como 2 átomos (2×10^{-18} moles).

Vários óxidos de metal (como os de zinco, estanho, índio e de gálio) foram produzidos com uma morfologia de "nanocinto" por Pan *et al.* (*Science*, 291, 1947, 2001). Têm uma largura entre 30 e 300 nm, um quociente largura sobre espessura de 5 a 10 e um comprimento de alguns nm. Estes óxidos semi-condutores podem ter diversas aplicações em electrónica e como sensores.

Foi encontrado o composto com mais alta temperatura crítica (a 39 K) para supraconductividade sem ser de óxido

de cobre por Nagamatsu *et al.* (*Nature*, 410, 63, 2001) : o diboreto de magnésio (MgB_2). Apesar de ser feito com materiais mais acessíveis do que o anterior detentor do "record" (a 33 K), o $Cs_xRb_{1-x}O$, Bugoslavsky *et al.* (*Nature*, 410, 563, 2001) mostraram que o MgB_2 só consegue transportar correntes altas com baixos campos magnéticos enquanto que campos altos são necessários para reduzir o gasto de energia.

Os ácidos nucleicos e muitos polipeptídeos podem ser produzidos por sintetizadores automáticos em fase sólida ao contrário dos carbo-hidratos que são sintetizados "à mão". Plante *et al.* (*Science*, 291, 1523, 2001) produziram várias sínteses de carbo-hidratos automaticamente usando blocos de fosfato de glicosilo e tricloroacetimidato suportados numa resina funcionalizada com octanediol.

As temperaturas de transformação vítrea têm sido racionalizadas em termos da viscosidade e tempos de relaxação levando a classificação dos vidros em "fortes" e "frágeis". As tentativas para relacionar as propriedades cinéticas com o comportamento termodinâmico têm gerado bastante controvérsia. Mas uma nova compilação de dados cinéticos e entrópicos revelam a C.-M. Martinez *et al.* (*Nature*, 410, 663, 2001) uma clara ligação da termodinâmica a variações na fragilidade dos vidros que têm origem em diferenças nas capacidades caloríficas vibracionais.

Olivier Pellegrino

Centro de Química-Física Molecular – IST/UTL

Errata

No artigo da autoria de Maria José Ferreira Rebelo, *Química*, 80, 2001, 28-30, onde está escrito... recentemente, n.º 76 Janeiro-Março 2000, foi feita uma apresentação deste assunto...deve ler-se recentemente, "Rastreabilidade das medições de pH" M. Filomena G.F.C. Camões e M. J. Guiomar H. M. Lito, *Química*, 2000, 76, 20-26, foi feita uma apresentação deste assunto...

Pedindo desculpa pelo incidente
Maria José Rebelo

Inicia-se neste número uma secção sobre Química e Internet. Existe hoje uma enorme quantidade de informação disponível relacionada com química. Por exemplo, fazendo uma pesquisa no Google (www.google.com) usando a palavra "chemistry" encontram-se cerca de 4.160.000 referências. A pesquisa com "química" para páginas em português permite encontrar cerca de 14.500 referências. Reduzindo esta pesquisa ao domínio .pt, obtêm-se cerca de 1.700 resultados. A diferença entre estes números dá bem a ideia da diferença entre o número de sites em português e em inglês. É, por isso, natural que grande parte dos sites que aqui serão apresentados sejam estrangeiros. O critério de escolha será principalmente o interesse que um determinado site poderá ter para os leitores do Boletim. Procurar-se-á não repetir as sugestões apresentadas na secção Links da página da SPQ (www.spq.pt/spqlinks.htm), com a excepção das duas primeiras referências deste número.

Esta secção pretende contar com a participação dos leitores. Comentários e sugestões serão bem-vindos e devem ser enviados para jgoncalv@fc.up.pt.

É importante sublinhar que o Boletim não tem qualquer responsabilidade sobre os conteúdos dos sites aqui referidos e que a sua apresentação não traz qualquer contrapartida, financeira ou outra, para o Boletim ou para a Sociedade Portuguesa de Química.

ChemSoc

www.chemsoc.org

A escolha natural para abrir esta secção. Este portal, mantido pela Royal Society of Chemistry, disponibiliza uma vastíssima quantidade de informação, fornecida por cerca de trinta sociedades de química. Encontra-se organizado em várias secções, sendo possível encontrar, por exemplo, uma lista de cerca de 3000 sites comentados, sociedades e organizações de química, um calendário de conferências, um centro de emprego, recursos para professores e alunos e uma biblioteca onde é possível aceder a

artigos e notícias de várias fontes. Pode-se simplesmente navegar por cada uma destas secções ou, em alternativa, fazer pesquisas por assunto. A inscrição, gratuita, não é obrigatória mas quem o fizer receberá informação regular sobre actualizações e terá acesso a espaços apenas disponíveis para membros. Uma última referência: é possível encontrar neste site uma belíssima, e muito completa, tabela periódica online que por si só merece uma visita.

ChemWeb

www.chemweb.com

Uma espécie de clube para químicos, propriedade do grupo Elsevier, onde é possível encontrar um conjunto de funcionalidades muito semelhante ao do ChemSoc. A diferença é que a inscrição, embora sendo gratuita, é obrigatória e o acesso se faz por login. Também em termos de estrutura e conteúdo os dois sites são idênticos, mas este impressiona sobretudo pelo elevado número de bases de dados a que se pode aceder, em muitos casos, gratuitamente. De referir ainda que é possível subscrever, e consultar, uma revista electrónica semanal, designada Alchemist, que tem informação bastante actualizada sobre o que se vai passando em todos os campos da química.

CHEMistry for Life

www.chemforlife.org

Frequentemente a química é associada apenas a aspectos negativos. O projecto CHEMistry for Life, resultado da associação de 15 centros e museus de ciência europeus, pretende mostrar a importância da química e os seus aspectos positivos. Neste local, desenhado como um museu virtual, é possível encontrar a descrição de várias experiências simples, pequenos filmes sobre assuntos centrais em química e ainda material para usar na sala de aula. A programação deste site é muito cuidada, o que o torna muito atraente e a navegação é muito simples.

Uma das instituições participantes é o Exploratório Infante D. Henrique, de

Coimbra, cuja página pode ser encontrada em nautilus.fis.uc.pt/exploratorio.

ChemIndustry

www.chemindustry.com

Um espaço desenhado para profissionais da indústria química, muito bem estruturado, com temas que interessam a todos os que se interessam por química. É especialmente útil para pesquisar qualquer assunto, pois possui uma base de dados continuamente actualizada, podendo utilizar-se diversos filtros para refinar a pesquisa. Pode ser usado também como uma plataforma de comércio electrónico, sendo possível comprar e vender reagentes, material de laboratório e software.

Tom's Free Chemistry Software

studwww.rug.ac.be/~tkuppens/chem.shtml

O local ideal para quem procura software de química. Tom Kuppens do Departamento de Química Inorgânica e Física da Universidade de Gent, Bélgica, colecionou e organizou uma série impressionante de endereços onde é possível encontrar software gratuito. A colecção está organizada por ordem alfabética do nome do programa e cada sugestão é acompanhada de uma breve descrição. É possível pesquisar a lista de programas por assunto e sugerir programas que não estejam listados.

Molecules with Silly or Unusual Names

www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/MOTM/silly/sillymols.htm

Página mantida por Paul May, professor na Escola de Química da Universidade de Bristol, que pretende demonstrar que os químicos também têm sentido de humor. A lista de moléculas é enorme e o autor garante que todas existem. Apesar de muitas designações serem divertidas apenas em inglês, alguns dos nomes depois de traduzidos continuam a ser, no mínimo, invulgares...

Jorge Marques Gonçalves

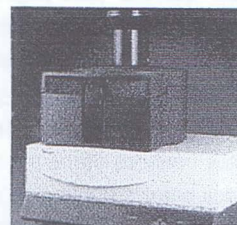
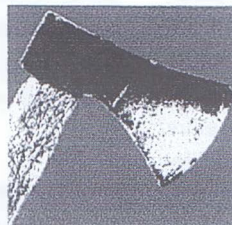
Dep. Química – FCUP

jgoncalv@fc.up.pt

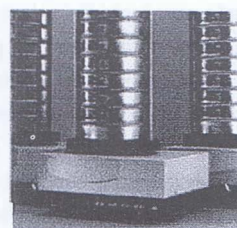
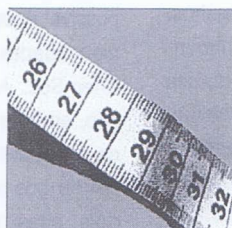
Retsch



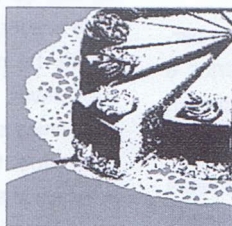
Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER

Dry sieving
AS 200
36 μm - 16 mm

Laboratory
standard

Sedimentation
LUMOSD
1 - 100 μm



Image processing
CAMSIZER
36 μm - 16 mm

SIZER TECHNOLOGY

White light refraction
CRYSTALSIZER
1 μm - 2 mm

Peça-nos o contacto do agente mais próximo, através dos telefones:

21-352 72 93

22-618 42 32

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

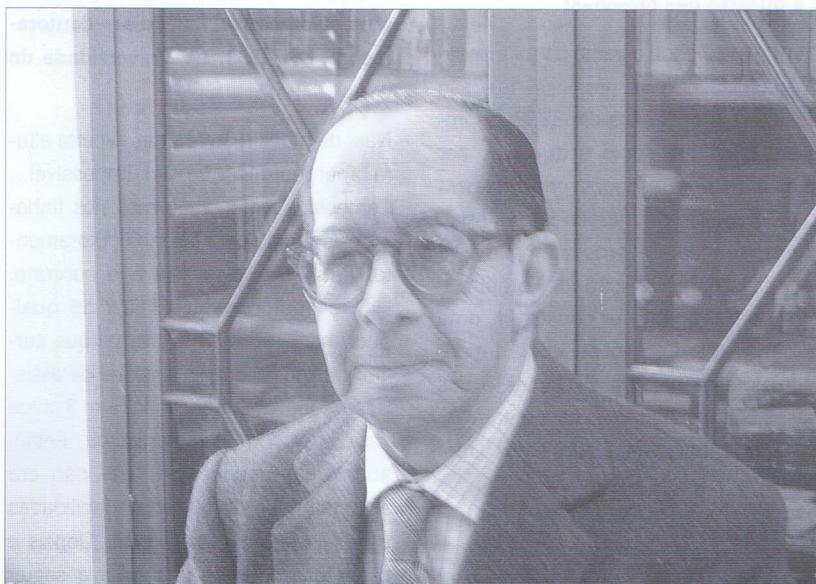
Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

<http://www.en-equipamentos.pt>

Prof. João Cabral

ENTREVISTA CONDUZIDA POR M. J. MELO E F. PINA



Professor João Cabral, qual era sua opinião sobre a Química, e sobre o que se fazia em Química, quando iniciou a sua carreira?

A carreira ou os estudos universitários?

Ambas se desejar.

É que eu entrei para a Universidade em 1938. Era uma época um bocado conturbada porque já se adivinhava que ia haver guerra. E a guerra civil de Espanha ainda não tinha acabado. De Química propriamente eu tive um percurso que não foi, por assim dizer, muito directo... porque eu não entrei para Engenharia. Entrei para os Preparatórios militares de Engenharia. Fiz os meus três "aninhos" que aquilo requeria e, depois, o meu pai deve ter mexido certos cordelinhos, porque quando fui à inspecção militar... entrei e saí... (risos...).

Isso foi uma vantagem?

Foi, antes disso eu nunca tinha pensado na vida; e foi nessa altura que decidi mudar para Engenharia Química.

Porque nessa altura a Química lhe parecia uma coisa útil?

Sim sim. Diziam-me que era uma coisa que tinha futuro.

Que tinha saída profissional?

Exactamente. O que sucedia era que me faltavam muitas Químicas. Eu não podia ir para Engenharia Química sem ter... vejamos o que me faltava... Química Inorgânica, Química Orgânica, Química-Física e Análise Quantitativa.

Faltava um bocadinho...

(Risos..), pois o resto não tinha. Tinha uma Química Geral que não valia nada para o caso, e uma Análise Química Qualitativa. Exceptuando o caso do Técnico, onde nessa altura eram professores os seis anos completos de Enge-

nharia, aqui no Porto, na Faculdade de Engenharia, como noutros sítios do País era necessário ter os chamados, preparatórios de Engenharia, que eram os três primeiros anos. Felizmente para mim, infelizmente para outros, havia uma disposição legal que permitia, para acabar um curso, fazer todas as disciplinas que se quisesse sem atender a precedências. A situação era muito mais simples, em certos aspectos, que a actual.

Mas não precisava sequer de ter autorização de um Professor para frequentar os cursos?

Não, não! estava escrito na lei, era o meu direito.

Mesmo aulas de laboratório?

Sim, sim. O Professor tinha de me atuar..(risos...), o que até era engraçado; a Química-Inorgânica era do 1.º ano e a Química-Física do 4.º ano. Eu estava a frequentar disciplinas do 1.º e do 4.º ano simultaneamente. O professor dessas disciplinas, que era uma pessoa intelectualmente um bocadinho fraca, não conseguia compreender aquilo.

Gostaria de lhe colocar ainda uma outra pergunta clássica...

Mas espere... isto era acerca da opinião sobre a Química. O que eu posso dizer é que a Química na Faculdade de Ciências, e eu apanhei todas as disciplinas, estava ainda no tempo do Ferreira da Silva...

Em que sentido?...O Ferreira da Silva já não está vivo, morre em...

...morre em 1922.

Quer dizer que não se fazia investigação...

O que é isso? (risos...)... não sabiam, sabiam lá o que era. Não, eu digo isto por causa dos livros. Os livros eram livros muito bons, na época, mas naquela altura tudo aquilo já estava totalmente desatualizado. Eu tinha a sensação que sim, mas não tinha uma certeza; achava que era fracote. Mas na Faculdade de Engenharia era pior...

Tinha a sensação que os meios eram muito primitivos?

Eu não sei se noutros sítios do País seriam muito melhores. Mas, na altura, já podia ter havido outro avanço, porque mesmo com dificuldades, o que é facto é que, os espanhóis tomaram-nos logo ali a dianteira. Havia livros norte-americanos que eles traduziram. Nós usávamos esses livros traduzidos para o espanhol. E também era já altura em que Kolthoff¹ era dono e senhor; e Kolthoff não era nenhum banana. A Faculdade de Engenharia era pior; eu dou-lhes um exemplo. Havia um professor que dava aulas, suponhamos, das 15h às 16h, e das 16h às 17h havia, suponhamos, Resistência de Materiais. Ele chegava pelas 15h e levava uma hora a encher nos quadros pretos, tudo o que iria dar. Portanto, entrava pela outra aula quando propriamente começava a sua aula. E nós não podíamos estar em dois sítios ao mesmo tempo. Havia, assim, umas coisas completamente inconcebíveis; se fosse agora não sei?... começava uma greve ou punham cadeados nos portões...(risos...). Nós fazíamos uma coisa muito simples, éramos muito poucos em Engenharia Química. Éramos 4. Havia rotativamente um voluntário que ficava para a aula, e os outros que quisessem iam para a teórica de Resistência de Materiais, porque as teóricas não eram obrigatórias... e continuam a não ser.

Mas as práticas eram obrigatórias?

Eram sim senhor, não se podia dar mais do que um certo número de faltas...

No fundo nessa altura a Química já era um ciência experimental...

Nessa altura era, embora a parte experimental fosse um bocadinho antiquada, nós tínhamos os laboratórios..mas tam-

bém tínhamos oficinas de carpintaria e serralharia.

Como eram engenheiros...

ah! pois é...(risos...)

O trabalho que nós tivemos em carpintaria era fazer uma tábua de lavar roupa...O que era grave é que a nota que nós tivéssemos era igual a uma nota de Resistência de Materiais ou de uma Química Industrial, valia o mesmo.

E a questão das propinas?

As propinas? Toda a gente daqui e dacolá, protesta que as propinas hoje são uma barbaridade. Ora em 1938 as propinas eram um conto e duzentos por ano, mais cem escudos por ano para cada cadeira de índole laboratorial. Havia isenção de propinas, podia-se requerer uma isenção de propinas, podia-se requerer e conseguir uma bolsa de estudo, isso dependia fundamentalmente das classificações e das possibilidades económicas da família. Sabe quanto custava um café? Uma bica?

Um escudo?

Sessenta centavos. Sabe quanto ganhava um assistente nessa altura?... Um conto e quinhentos por mês. O que seria se nós passássemos esse conto e trezentos (1.200+0.100 contos) para agora? O dobro do que aquilo que as Universidades estão a cobrar, à vontade-nha.

Professor João Cabral tendo sido licenciado e Doutorado em Engenharia Química, vem dar aulas na Faculdade de Ciências.

Ah! isso...De facto a Engenharia Química tinha muita saída. Havia as minas durante a guerra. Depois é a recessão e as saídas desapareceram, já não havia. O volfrâmio, por exemplo, deu um enorme desenvolvimento à Química Analítica, até mesmo à Engenharia Química. Em especial os alunos de Engenharia de Minas, que estavam a entrar às catadupas, ficaram completamente descalços. Quando acabei o curso, o último ano da licenciatura, sucedeu que abriu um concurso na Faculdade de Ciências para entrada de assistentes. Concorri e

fiquei. Foi o que me surgiu. E não estou arrependido.

Professor Cabral a sua primeira saída foi para Manchester, salvo erro, em 1949, onde estudou polagrafia de corantes azóicos sobre orientação do Professor Turner...

Não, não era Professor, nem Doutor, tinha um mestrado.

...O que e u gostaria de lhe perguntar é, se não tivesse ido para Manchester teria sido possível fazer o seu doutoramento, em 1951, na Universidade do Porto?

Não, de maneira nenhuma. A certa altura apercebi-me que era impossível... Comecei a tentar aqui, mas nós tínhamos um prazo para fazer o doutoramento, findo o qual acabava o contrato. Houve doutoramentos feitos de qualquer maneira nessa altura, porque surgiu a disposição legal em que os assistentes não doutorados tinham 3 anos para fazer o doutoramento, ou, então, abandonar a docência. Isto não era acompanhado de quaisquer facilidades para fazer os doutoramentos. Depois o prazo passou para 4 anos e a seguir para 6, porque, pelo menos no campo da Química, praticamente não havia condições. Havia algumas coisas sobre a parte da análise Química ainda ligada ao estanho ou ao volfrâmio. A única excepção foi o Doutor Humberto de Almeida que fez o doutoramento nos 3 anos; ele, de facto, fazia trabalho, mas no Instituto do Vinho do Porto. Muita gente na Universidade torcia o nariz, por aquele senhor estar a fazer o trabalho no IVP.

Porque era investigação aplicada?

Porque não era Universidade. O trabalho dele era bastante bom, era por questões de qualidade no vinho do Porto, por exemplo, conter ou não conter chumbo. O problema foi posto pelos ingleses que rejeitaram caixas de vinho do Porto, porque tinha um teor em chumbo superior ao que eles aceitavam: seria por causa das rolhas, das cápsulas? O problema era grave. O Instituto de Vinho do Porto tinha de tratar daquilo, e ele pegou no caso e foi ver em *whisky*, nisto, naquilo,

naqueloutro e verificou que o vinho do Porto tinha menos chumbo do que aquelas bebidas. Problema resolvido. Daquilo nunca mais se ouviu falar. Portanto, académico ou não académico, era útil. Para além disso, o trabalho para os meios de que ele dispunha era bastante bom.

Retomando a sua pergunta sobre o meu doutoramento, entre outras coisas, orientação não existia, e então pensei, "vamos lá ver se me consigo lembrar de alguma coisa". O melhor era tentar ir para fora do País, mas não para Espanha. E foi nessa altura que eu pensei em ir para Inglaterra. Procurei saber que possibilidades havia do Instituto de Alta Cultura me poder dar uma bolsa para me ir preparar para Inglaterra. Bateram-me com a porta na cara. Quando eu fiz a pergunta, a resposta foi esta, "Nem pense nisso". Havia umas tricas por trás, e eu estava, como se diz, "a comer por tabela". Como o British Council oferecia bolsas, eu tentei o British Council; aliás eu estava a frequentar o Instituto Britânico no Porto. Em 1948 eles ofereciam três bolsas, tendo eu ficado em terceiro lugar. Mas fui um pouco imprudente na candidatura, na escolha do tema. Fiquei em terceiro, mas a resposta foi, "nós vamos chamar o quarto porque não encontramos sítio no Reino Unido onde esse tema seja estudado".

Qual era o seu tema?

Aproveitamento dos resíduos da indústria de papel. Recomendaram-me que concorresse segunda vez. Concorri em 1949, fiquei em primeiro lugar, e nessa altura já pus um leque muito amplo... Mas perguntou porque é que fui parar a Manchester. Eu dava aulas práticas de Química Analítica e tinha uma certa experiência. Sucedeu que o Sr. Turner, que apesar de não ter nenhum grau além de mestre, orientava doutoramentos, se interessou pela minha candidatura, (donde se conclui que grau e mérito não são bem coincidentes. Podem ser ou não ser). O Director de Departamento, que era um gentleman da cabeça aos pés, também só tinha o mestrado, e toda a gente lhe tinha muito respeito. Sucederam que o Sr. Turner tinha ido a uma confe-

rência; andavam nessa altura a fazer uns trabalhos sobre Química-Física de tinturaria; havia um corante que era utilizado como um dos padrões para efectuar essas medições. Faziam-se medições colorimétricas. Ainda com aqueles colorímetros antigos, embora fosse já um fotolorímetro com registo fotográfico; em aparte "quem nunca fez isso não sabe o que é bom" (risos...). E falou-se na polagrafia de corantes azóicos. Cá está, pensei eu, então é isto. Mas o Sr. Turner sabia tanto de polagrafia como eu, embora já tivessem comprado um polarógrafo de registo fotográfico. O primeiro período foi completamente perdido para qualquer trabalho, foi a aprendizagem. E esta aprendizagem teve um aspecto curioso: é que eu consegui umas rectas de lei de Ohm maravilhosas (risos...). Estivemos ali a magicar naquilo, e sabe o que era? O eléctrodo de referência era uma camada de mercúrio no fundo de uma célula de vidro, e o contacto era feito por um fio de platina; naquelas células que nos tinham fornecido o fio de platina não entrava em contacto com a solução, de maneira que, aquilo que estávamos a medir era só uma resistência. A fábrica trocou tudo e pôde-se começar o trabalho.

Volta então a Portugal para concluir o seu doutoramento...

Não, não. Estive lá em 1948/49. Em 1949, o director do Departamento que era um Departamento de Química Têxtil, perguntou-me se eu gostaria de continuar mais um ano, porque isso talvez desse para fazer lá o doutoramento. Eu disse, sim senhor, encantado da vida, mas daqui (do Porto) responderam-me, "regresse porque precisamos de si para os exames de Outubro".

O Professor João Cabral acaba de fazer o seu doutoramento em 1951...

Foi, foi. Sabe quanto demorou desde que entreguei a tese até fazer as provas...o tempo normal de uma gestação nove meses (risos...)

Como eram constituídos os júris de doutoramento?

Os júris de doutoramento eram compostos por todos os professores catedráticos,

fossem do que fosse. Tinha no meu júri professores de Engenharia Civil, Engenharia Mecânica, Engenharia Electrotécnica, só havia um de Engenharia Química e depois foram buscar um professor de Química. Todos tinham o seu voto, todos davam uma nota.

E havia arguência, havia uma apresentação?

Ora bem, variava. Eu tinha hipótese de fazer o doutoramento ou na Faculdade de Ciências ou na de Engenharia. Se eu fizesse o doutoramento na Faculdade de Ciências tinha de ser em Ciências Físico-Químicas; e havia 12 pontos para interrogatório 6 de Física e 6 de Química. Eu não estava minimamente habilitado para as perguntas de Física. A licenciatura em Físico-Químicas tinha mais Física do que a que eu tinha tido. Fui escolher, portanto, o doutoramento na Faculdade de Engenharia, onde tinha uma prova prática, laboratorial; e essa prova prática foi um dos motivos pelo qual recusei todos os convites posteriores para ir para a Faculdade de Engenharia. A prova prática era a seguinte, deram-me um frasquinho, com uma amostra para dosear ferro, carbono, enxofre e fósforo. E disseram-me "tem aqui um laboratório à sua disposição para fazer a análise"... o laboratório estava vazio... só tinha bancadas, poucos reagentes, não tinha soluções nem água destilada. Pedi água destilada e responderam-me... "não temos". Felizmente que a Faculdade de Ciências era perto e eu trazia a água destilada de lá.

Quanto tempo é que o Professor tinha para fazer essas provas?

Praticamente sem limite, não mais de uma semana...(risos...). Para dosear carbono, que se fazia por combustão, o forno estava estragado, não funcionava, mas o doutoramento correu sem problemas, excepto este da prova laboratorial.

Professor Cabral, uma outra questão: em 1953 está no M. I. T., não é verdade?

Deixe-me ainda dizer outra coisa, acerca do período em Manchester. Em 1949 ainda se estava em pós-acionamento. A certa altura o papel fotográfico que se

usava para enrolar no cilindro, fazer a fixação e revelação, esgotou-se. Disseram-me "tome uma requisição em branco e veja se por aí consegue arranjar". Consegui umas folhas maiores, tinha que ir para a sala escura cortar às dimensões do cilindro. Lá me arranjei...

Então respondendo ao M.I.T. A ida ao M.I.T. foi com uma bolsa deles (EUA). Era algo que eles tinham muito bem esquematizado; os estudantes finalistas da parte de administração e gestão, tinham de organizar o período de férias de pós-graduação, administrar os dinheiros, fazer isso tudo. Candidatei-me e foi lá que conheci o Alberto Ralha²; em Cambridge, Massachusetts,

O Professor João Cabral trabalhou em polarografia no M.I.T. com o Dr. Hume e depois regressa a Portugal...

pois eram só seis meses...

Volta a Portugal, uma Nação pobre e isolada do mundo. O que é que sentiu quando fez a inevitável comparação.

Primeiro aquilo era duro; correcto, leal, mas duro. As pessoas tinham de mostrar que eram capazes. Quando cheguei lá, já estava planeado que iria trabalhar com o David Hume. Ele disse-me "estou interessado neste problema assim assim³, as constantes obtidas são muito divergentes. Tanto se pode obter 10^{-40} como 10^{-50} . Os valores são muito pequenos e como tal difíceis de determinar. Arranjei uma equação para poder resolver este problema. Desejo que faça o mesmo para podermos comparar." Deu-me uma semana, durante a qual se ausentou. Era duro. Creio que se não tivesse conseguido não teria havido problema. Mas ele pôs-me à prova. Quando do seu regresso perguntou "então conseguiu?" ...consegui! "Então vamos comparar". E era a mesma, embora aparentemente diferente.

Quando me vim embora, (não cheguei ao fim) disse-me para deixar cópia de todos os polarogramas. E eu deixei. Passado um tempo recebo uma carta dele, que dizia "como sabe o seu trabalho não está terminado e eu tenho aqui um estudante de doutoramento que o vai

continuar. Devo dizer que os seus resultados são todos reproduzíveis." O indivíduo foi reproduzir os trabalhos (risos...), foi cómico, mas ficámos amigos.

O Professor Cabral teve boas condições de trabalho tanto em Manchester como no M.I.T

sobretudo no M.I.T.

E no Porto a vida era muito mais dura.

Era era...

Quer-nos contar um pouco das condições de trabalho dessa época (no Porto).

...e o número de horas de aula que era necessário dar. O mínimo era 12, por semana. Eu cheguei a ter 30.

Por semana?!

Sim senhora. E estou vivo (risos...). Os meus trabalhos não tiveram aqui grande aceitação.

A sua tentativa de fazer investigação?

Sim, sim.

Como é que o Prof. Cabral explica isso?

Como explico? Porque cheguei à conclusão e disse-o várias vezes, que ninguém pode fazer polarografia sem polarógrafo (risos...). Pois sim, mas não havia dinheiro. Eu andava assim um bocado de candeias às avessas com determinadas pessoas. Não aceitava as coisas que eram feitas. Logo de início peguei-me com o que em 1942 tinha sido meu professor em Química-Física, nas aulas teóricas. Não podia aceitar aquilo, e não me calava.

Na Universidade não havia então um espírito que motivasse a fazer investigação?

Não, não.

Mesmo com provas já dadas?

Dizia-se "então já tem o seu doutoramento, que mais é que você quer?"

A certa altura que houve um certo dinheiro, que poderia ter dado para um início, para comprar o polarógrafo. "Não, não" disseram-me. "Porque Coimbra tem um espectrofotómetro, vamos comprar um espectrofotómetro". Virei-me

para quem o disse e retorqui "Então nós vamos comprar um espectrofotómetro porque Coimbra tem um? Eu era capaz de dizer a coisa ao contrário, como Coimbra tem um espectrofotómetro, que nós podemos usar, não compramos o espectrofotómetro, gastamos o dinheiro numa coisa que Coimbra não tenha." Mas a resposta foi, "É o espectrofotómetro!" E assim foi. E quem o usou foi um espanhol que estava a fazer um estágio em Farmácia.

Qual era o espectrofotómetro?

Era um Beckman DU.

Naturalmente ainda funciona?

Poderia funcionar. Uma óptica impecável, poderia funcionar.

Tínhamos uma ideia que as coisas tinham sido difíceis, mas não sabíamos que tivessem sido tão difíceis. Sinceramente.

Depende dos sítios.

No Técnico...

Não, no Técnico era diferente. Bastava lá estar o Prof. Herculano de Carvalho.

Uma outra fase da sua carreira parece resultar da sua estada em Belfast em 1963 e 1964 com o Prof. Nelson em Química de coordenação de complexos moleculares mistos de cobalto(II) com halogénios e aminopiridinas. Foi muito importante para si essa estada?

Foi, foi. Havia vagas de Prof. Extraordinário. Não sei se sabem, o concurso para Professor Extraordinário exigia uma dissertação. Portanto eu tinha de elaborar uma dissertação mas aqui (no Porto) não havia hipótese alguma. Não havia condições. O Beckman DU não dava para dissertação de coisa alguma. Concorri à Gulbenkian, a uma bolsa de estudo. Mudei de agulha por completo.

Mas escolheu o Professor Nelson por já conhecer os seus trabalhos?

Não. Eu até supunha que ia trabalhar com outro. Nós ficámos íntimos. Eu ia lá para casa dele e ele vinha cá, para a minha, com a família. Dizia-se que nós éramos o ramo Português da família Nelson, e eles o ramo Irlandês da famí-

lia Cabral. Tínhamos relações melhores do que se fosse família. O Martin Nelson era um indivíduo com uma percepção, uma intuição como eu nunca vi. Tenho lidado com muita gente, mas com aquela percepção dele nunca vi.

Essa primeira estada foi o início de uma colaboração que continuou até ele morrer. Aliás, depois mais para a frente, foi possível associar electroquímica, voltametria com a parte de compostos de coordenação.

É curioso que ainda se nota actualmente na investigação que o seu Departamento faz, as estradas que o Professor Cabral lançou...

Há uma coisa que é a minha coroa de glória aqui dentro: foi ter aberto caminho para outros. Como eu tinha encontrado muitas dificuldades, quando tive possibilidades pensei: vamos abrir o caminho para outros.

Professor Cabral, no seu texto inserido no livro "Faculdade de Ciências da Universidade do Porto 1911-1986. Os primeiros 75 anos" refere em termos muito elogiosos o Professor Mendonça Monteiro, como alguém que deixou uma herança de bem fazer.

Marcou um período nítido na Química da Faculdade de Ciências a passagem dele a Director do Laboratório (1949). Foi uma mudança radical. E como ele era o meu mestre, a pessoa com que eu lidava, nós entendiamo-nos maravilhosamente. Era uma pessoa não muito sabedora, um bocadinho preguiçoso, mas extremamente inteligente. Quando ele decidia que ia estudar um assunto, calma, que ficava mesmo bem estudado. E era uma pessoa de ideias largas. De maneira que aquilo foi uma mudança radical de uns medíocres, para uma pessoa, pelo menos altamente inteligente.

O Professor João Cabral sente-se um pouco herdeiro dessa forma de dirigir o laboratório?

Em certa medida sim. Porque ele deu-me carta branca em muita coisa.

Neste mesmo livro, o Prof. João Cabral transcreve alguns excertos do decreto

lei de Julho de 1964, que lança as bases de uma reestruturação do ensino científico (uma necessidade premente uma vez que a anterior datava de 1911). Esse decreto recomenda que não se proceda a uma precoce especialização, mas pelo contrário se aumente e aprofunde a cultura geral do licenciado, prolongando-se por mais um ano as licenciaturas. A actual tendência é precisamente o inverso: diminuir e especializar. Quer comentar?

A minha opinião sobre isso é que está errado, fundamentalmente errado. A especialização vem depois, se não há bases a especialização fracassa, ou é uma fantasia. Só para dar um exemplo de uma coisa actual. Só no 12.º ano se fala em logaritmos. Mas no 10.º ano ou no 9.º dá-se pH. Para um Químico não é preciso dizer mais... (risos...).

Diz-se que o ensino Universitário era elitista; sobre isso não sei. O que penso, posso estar errado, é que o ensino universitário não é para todos. É para quem for intelectualmente capaz e for suficientemente trabalhador. Veja os Americanos, são duros, mesmo para sacudir. Não é por diletantismo é para trabalhar duro. No M.I.T. estava a estudar um português, filho de uma gente com muito dinheiro. Estava a estudar Química Orgânica, tinha reprovado no exame, e tinha mais uma hipótese num exame de recurso, caso contrário... fora do M.I.T.

É unânimemente reconhecido que a Faculdade de Ciências da Universidade do Porto fica marcada pela sua visão estratégica, nas décadas de 60 e 70, no que respeita à política de doutoramentos. Poderia ter optado por construir um grande grupo, mas optou por diversificar e criar condições para que os novos doutores iniciassem as suas linhas de investigação. De certa maneira foi uma pessoa generosa de grande visão.

Acho que não. Uma pessoa que chega a um determinado lugar tem um certo número de obrigações. E deve notar aquilo que falta e ver como remediá-lo. Sim, não é só dizer que se tem um título de Professor Catedrático. Eu não sei

se poderia ter criado um grupo forte ou não. Mas não tinha interesse especial nisso, porque havia outros interesses; havia áreas que estavam completamente desertas. Não havia ninguém que de facto se tivesse dedicado a Química-Física, foi depois o Ribeiro da Silva a fazê-lo. Não havia ninguém na Química Teórica, que estava a começar, era preciso arranjar alguém com cabeça para se dedicar a tal. Foi o Alberto Amaral e depois o Ferreira Gomes. Mesmo na parte de Química Inorgânica, eu estava para uma banda e fugia com um pézinho para a electroquímica, era preciso uma pessoa, que foi o Adélio Machado.

E como é que escolhia os supervisores?

De uma maneira muito simples. Eu ia aos congressos, e encontrava um certo número de professores, e pensava... este seria um bom orientador... e perguntava: "Você importar-se-ia de ter um português como estudante de doutoramento?" Respondiam-me que dependia das verbas. Ao que retorquia: "Não precisa de ter verbas para o sustentar, ele vem com bolsa de estudo...". E foi assim. Dei as oportunidades, acho que cumpri a minha obrigação.

Outra coisa pela qual já fui censurado, por isso podem-me censurar à vontade... O Aquiles que se doutorou comigo (só doutorei duas pessoas), publicava um artigo ou outro. A certa altura proibiu-o de pôr o meu nome no artigo. "Você não põe o meu nome no artigo. Está proibido". "Mas porquê?"... "Sabe, é porque eu sou muito mais conhecido que você, e se aparece o meu nome no artigo... é meu, não é seu."

Já ouvimos dizer que a Química actual está em fase de grande criatividade, como o contrário. Qual é a sua visão sobre o estado actual da Química?

Se a Química não progredisse estávamos bem arranjados, era porque não prestávamos para nada. Há muito progresso, creio no entanto, que em certos aspectos, é progresso demais. Não gosto que as máquinas mandem em mim. Nisso sou um pouco bota de elástico. De maneira que não compreendo Síntese Química por computadores... (risos...)

Sim senhor, então agora vai lá buscá-lo, traz-me o composto (risos...) e isso é que está a desvirtuar as coisas. Quanto a mim o defeito está na má utilização da máquina. Fazer o ensino à distância via internet. Isso é um chavão desgraçado. Então não há contacto pessoal? Isso desumaniza por completo. Fazem-se coisas bonitas, sem dúvida, mas nisto também se faz muita coisa que não tem nada de especial. Havia aquele slogan dos americanos (fazem muitas coisas que servem de exemplo, outras não, mas nisto das Técnicas e Ciências eles servem de exemplo senão não tinham o maior número de prémios Nobel em Ciência), sabe como era o slogan, ... "publish or perish". E qual é o actual?... "publish and perish". A criatividade encontra-se abafada pela pressão em publicar.

A sua actividade não se limitou à Universidade, tendo sido inclusivé vereador da Câmara do Porto.

Dizia-se, e é verdade, que na época os membros da Câmara não eram eleitos; também depende do significado que se quer dar a eleito; no fundo eleger é escolher. Simplesmente, aqui na Câmara do Porto, na parte da vereação havia sempre um Professor Universitário. O Presidente da Câmara, que era nomeado, pedia ao Senhor Reitor a indicação de dois nomes. Sucede que quando fui para lá, tinha acabado de fazer o concurso para Catedrático, portanto o Reitor tinha o meu nome fresquinho. Além disso o vice-presidente tinha sido meu colega de curso, mas ainda levou algum tempo a convencer-me. Pensei, agora

vamos ver se podemos fazer alguma coisa. E fui parar aos transportes colectivos.

O seu curriculum está pleno de distinções, o que significam para si?

Quer-se referir a alguma em particular? É que eu não tenho assim nenhuma em especial, algumas são praticamente automáticas. A única coisa que eu posso considerar uma distinção foi a condecoração inglesa. O que é facto é que estou há bastantes anos ligado ao British Council, desde a minha bolsa de estudo, que foi a única porta que se me abriu em 1949. Há um dever de gratidão. Quando foi decidido, devido a um corte de orçamento em Inglaterra, acabar com o Instituto Britânico do Porto, houve um movimento de Ingleses e Portugueses que criaram a Associação Luso-Britânica do Porto. Por acordo com o British Council, tivemos permissão para usar as instalações afim de manter o ensino e a parte cultural. As coisas começaram a mudar. A Associação Luso-Britânica ficou economicamente próspera, porque os dirigentes eram todos voluntários e tínhamos um tesoureiro que era uma pessoa fantástica, que administrava as coisas bem... e o British Council acabou por retomar a direcção. Nessa altura eu tinha a impressão que toda a gente, mesmo lá dentro, quando se falava no cultural pensava exclusivamente em artes plásticas ou dramáticas ou literatura, a ciência não era considerada. Eu consegui virar isso. Em vez de trazer uma pessoa de Inglaterra para fazer uma ou duas conferências, convidava-a a dar um

curso breve de uma semana. O British Council pagava a viagem, a Associação a estada, e fizeram-se vários cursos assim. E parece que estranharam muito que a ciência passasse a ser também cultura (risos...), deve ser essa a origem disso.

Prof. João Cabral, o senhor é uma pessoa que acredita no futuro. Que conselho daria a um jovem que neste momento iniciasse agora a sua carreira.

Na investigação?

Sim, na investigação.

Penso que a primeira coisa seria escolher o supervisor... (risos...)

... se a pessoa é acessível, disponível, que meios é que consegue pôr à disposição.

A entrevista já vai bem longa, gostaríamos de saber se o Professor deseja dizer alguma coisa para finalizar?

Tenho aquela frase batida, que a esperança é a última coisa a morrer.

Notas:

¹ Autor de um livro de referência em Química Analítica. Ainda se usava no IST nos anos sessenta.

² Professor Alberto Ralha, durante muitos anos Presidente do INIC.

³ O trabalho versava a determinação das constantes de dissociação do cianeto de mercúrio (II).

João Luiz Leão Cabreira de Oliveira Cabral (Nota Biográfica)

João de Oliveira Cabral nasceu em 14 de Julho de 1921, no Porto. É licenciado em Engenharia Químico-Industrial (1945) pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e Doutor em Engenharia Químico-Industrial (1951) pela mesma Faculdade. Iniciou a sua carreira docente na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto tendo sido, sucessivamente, nomeado 2.º

Assistente do 2.º Grupo (Química) da 2.ª Secção (Ciências Físico-Químicas) em 1946 e, 1.º Assistentente em 1951. Foi nomeado, precedendo concurso de provas públicas, Professor Extraordinário do 2.º Grupo da 2.ª Secção, em 1965 e, Professor Catedrático, precedendo também concurso de provas públicas, em 1967. Exerceu funções de Director do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto (de 1968 a 1970), Professor Secretário da

Faculdade de Ciências do Porto (de 1968 a 1971), Director da Biblioteca da Faculdade de Ciências do Porto (de 1971 a 1974) e Presidente do Conselho Científico da Faculdade de Ciências do Porto (1980). Jubilou-se em 14 de Julho de 1991.

Ao longo da sua carreira, trabalhou na Faculty of Technology da Universidade de Manchester (mais tarde UMIST), em 1949 e 1950 como bolseiro do British Council, em polarografia de corantes azóicos sob ori-

entação do Dr. H. A. Turner, no Departamento de Química Analítica do M.I.T. (1953), com o Prof. David Hume em técnicas polarográficas para a determinação de constantes de dissociação do cianeto de mercúrio(II) e, no Departamento de Química da Queen's University, Belfast, Irlanda do Norte, em 1963 e 1964 como bolseiro da Fundação Calouste Gulbenkian, com o Dr. S. Martin Nelson, em Química de Coordenação de complexos moleculares mistos de cobalto(II) com halogénios e aminopiridinas.

Ao longo dos 45 anos da sua actividade de docente, sempre em dedicação exclusiva à Universidade, regeu um grande número de cadeiras de diversas áreas da Química, tendo efectuado e orientado investigação nas áreas da Química Analítica e da Química Inorgânica de Compostos de Coordenação. Publicou um livro, diversos textos didácticos e algumas dezenas de artigos científicos em revistas da especialidade. A acção do Professor João Cabral no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, fica marcada pela visão estratégica de futuro que teve nas décadas de 60 e 70, ao sentir a necessidade de criar condições para que alguns dos membros

mais jovens do Departamento fossem realizar trabalho de investigação e efectuar os seus doutoramentos em Universidades estrangeiras de reconhecida qualidade, na maioria dos casos no Reino Unido, dando assim possibilidade de o Departamento passar a ter docentes especializados em diversas áreas da Química, e de aí iniciarem novas linhas de investigação. A esta modernização e expansão científica do Departamento fica para sempre ligada o nome e acção do Prof. João Cabral, um dos seus grandes obreiros e, sem dúvida, o seu principal responsável.

É Membro Correspondente da Academia das Ciências de Lisboa (desde 1990), foi Membro da Comissão de Química do Conselho Científico das Ciências Exactas do Instituto Nacional de Investigação Científica (de 1982 até à extinção do INIC em 1992), Representante Nacional (de 1992 a 1994) e, posteriormente Membro Associado da Comissão II.2 – Nomenclatura de Química Inorgânica – da IUPAC (de 1995 a 1999), Fellow da IUPAC (desde 2000), Membro do Planning Committee das International Conferences on Coordination Chemistry (desde 1972), Chairman da 26th International Conference on Coordination Chemistry

(Porto, 1988). Foi Membro do Conselho Médico-Legal, por inerência, desde 1968 até à sua extinção. É Membro, há mais de 50 anos, da Sociedade Portuguesa de Química, Sócio Emeritus da American Chemical Society e da Royal Society of Chemistry, Sócio Fundador (1983) da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, da qual foi Presidente (1986/87 e 1992/93) e Vice-Presidente (1984/85). Foi Vereador da Câmara Municipal do Porto (de 1968 a 1974) e nomeado Gestor da mesma Câmara Municipal (de 27 de Maio a 15 de Julho de 1974). Tem exercido várias funções na Direcção da Associação Luso-Britânica do Porto: Vogal (de 1969 a 1978), Secretário (de 1979 a 1992) e Presidente (desde 1993).

É Officer of The British Empire – OBE – (1988). Em 1988 foram-lhe atribuídos o Diploma e Medalha do Instituto Kurnakov de Química Geral e Inorgânica da Ordem de Lenine da Academia das Ciências da URSS, "pela sua contribuição para o desenvolvimento da Química dos Compostos de Coordenação".

(Manuel A. V. Ribeiro da Silva)



APCER Certificado
de Conformidade

Certificate of Registration

Sede:
Edifício Prometeia
R. de Outubro 269 - 4100-175 Porto
T: 22 609 3069
F: 22 600 0834
Fax: 22 600 0834

NÚMERO/number 96/CEP.410

A Associação Portuguesa de Certificação (APCER)
The Portuguese Association for Certification (APCER)
certifica que o sistema da qualidade da
accredits that the quality system of

SOQUÍMICA – SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 - 207 LISBOA
PORTUGAL

Implementado na comercialização, manutenção e calibração de
equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da
implemented in the supply, service and calibration of laboratory equipment, meets the requirements of

NP EN ISO 9002:1995

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na
produção, instalação e assistência pós-venda.
Quality Systems. Model for quality assurance in production, installation and servicing

O presente certificado é emitido no âmbito do Sistema Português da Qualidade.
This certificate is issued within the Portuguese System for Quality

Data de emissão/issue of issue 1999-06-18 Válido até/valid until 2002-06-17

Luís Fonseca
Director Geral/General Director



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedroso 15 · 1500-207 Lisboa **Tel 21 716 5160 · Fax 21 716 5169**

R. 5 de Outubro 269 · 4100-175 Porto **Tel 22 609 3069 · Fax 22 600 0834**

E-mail: soquimica@mail.telepac.pt

www.soquimica.pt

A co-incineração de resíduos perigosos

SEBASTIÃO J. FORMOSINHO*

1. Gestão de resíduos

Os resíduos da actividade humana e industrial classificados como perigosos, são-no em relação ao seu possível abandono no meio que nos rodeia, sólido ou líquido ou mesmo queimados em condições não-controladas¹. Em tais condições contaminam as águas, os solos e o ar e, deste modo, causam prejuízos apreciáveis à saúde pública e ao ambiente. É para evitar tais riscos significativos que os governos e as sociedades adoptam várias técnicas de gestão de resíduos que, em essência, procuram mitigar os perigos e prejuízos que tais resíduos podem causar à saúde pública e ao ambiente. Este desiderato pode ser alcançado pelo recurso a tratamentos controlados por métodos físicos, químicos, biológicos ou térmicos que tornem as substâncias mais inócuas ou as destruam, seguido pelo confinamento, ou pela dispersão, ou por uma colocação final dos produtos sólidos resultantes de tais tratamentos.

Preferencialmente, há que evitar a produção dos próprios resíduos, ou quando sejam produzidos que venham a constituir fonte de matérias primas para outras indústrias (emissão zero). Em alternativa, de menor hierarquia que a prevenção ou "emissão zero", os resíduos podem ser reciclados ou re-utilizados, mas tais processos geram por si mesmos novos resíduos que tem de ser colocados nos ciclos de tratamento acima referidos.

Dada a grande variedade de características físicas e químicas dos resíduos perigosos, as tecnologias de gestão têm

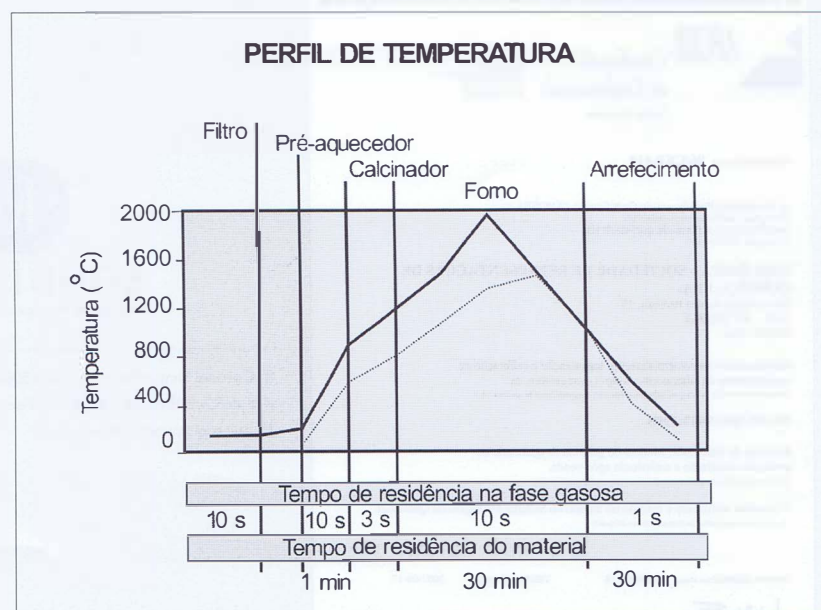
de ser escolhidas criteriosamente para cada tipo de resíduo, atendendo à natureza físico-química dos próprios resíduos, ao seu grau de periculosidade, à extensão de tratamento requerida e a factores económicos de sustentabilidade social e industrial². As tecnologias de tratamento correntes podem ser divididas em quatro grandes classes (processos físicos, físico-químicos e químicos, biológicos e térmicos), para além da disposição final em aterro.

As políticas ambientais dos países e da União Europeia têm como grande objectivo a saúde pública, quer numa escala nacional, regional ou local. As decisões políticas incidem sobre os *perigos* (prejuízos potenciais) e os *riscos* (prejuízos

prováveis) ambientais. A complexidade do sistemas físicos e biológicos torna difícil estabelecer uma correlação de causa-efeito sobre os efeitos da poluição na saúde pública. A Agência Europeia do Ambiente estima que as "agressões ambientais" contribuem em cerca de 5% para as doenças, efeito esse que cresce para 12% com os acidentes de trânsito e domésticos. Os efeitos mais significativos provém das partículas na atmosfera e seguidamente dos efeitos de dióxido de enxofre e de ozono; o efeito de SO₂ decresceu acentuadamente na última década³.

A contaminação dos solos constitui tema de preocupação na Europa. Neste continente existem centenas de milha-

figura 1 Perfis térmicos e tempos de residência na fase gasosa (—) e para a matéria prima e clínquer (.....) numa unidade cimenteira (adaptado da ref. 16).



(*) Departamento de Química, Universidade de Coimbra

res de locais contaminados por metais e substâncias orgânicas tóxicas, mormente as lipofílicas onde figuram os organoclorados. Nestes locais figuram também os provenientes de aterros mais antigos, ao tempo sem o devido controlo⁴.

A maior contaminação das águas superficiais e subterrâneas provém de pesticidas; cerca de 80 substâncias para uma contaminação moderada em águas superficiais e 25 substâncias em águas subterrâneas. O pesticida que mais frequentemente excede o limite legal (0,1 µg/l para um só pesticida) é a atrazina. Suscitam igualmente alguma preocupação os fertilizantes à base de fosfato de cádmio. Mas de um modo geral, a poluição aquática tem decrescido por toda a União Europeia.

No que concerne aos processos de incineração, não foi possível detectar algum impacto resultante de pequenos acréscimos adicionais da exposição a poluentes de incineradoras⁵. O ruído excessivo afecta não só a saúde e a qualidade de vida, como também o comportamento social e o desenvolvimento cognitivo.

2. Destruição térmica de resíduos

O tema deste trabalho diz respeito ao tratamento de destruição térmica de resíduos que não são passíveis de outros métodos de gestão e, neste domínio, iremos abordar os processos de co-incineração. Os resíduos banais ou perigosos⁶ são constituídos por compostos orgânicos e por metais. Dado que os elementos metálicos não são passíveis de destruição, a destruição térmica equivale à destruição dos compostos orgânicos que constituem os próprios resíduos. Em meios com excesso de oxigénio, a combustão leva, idealmente, à transformação de todos os compostos orgânicos em CO₂ e H₂O. Há alternativas de destruição térmica por pirólise, em meios com ausência de oxigénio. Contudo, abordaremos apenas os primeiros que dizem respeito aos processos de co-incineração em unidades cimenteiras, o objecto deste artigo.

No passado, a destruição térmica de resíduos era operada somente em for-

nos de incineradoras dedicadas. Apesar de construídas para esta finalidade, isto não as envolve, necessariamente, no melhor sistema de destruição térmica para qualquer tipo de resíduo. Trata-se de incineradoras-dedicadas generalistas. A lei obriga a que os seus fornos alcancem uma temperatura máxima de 850 °C (1100 °C para compostos clorados ou halogenados) a um mínimo de 6% de oxigénio, e que o tempo de residência dos compostos na fase gasosa seja pelo menos de 2s. Porém, operam na indústria química incineradoras especializadas em queima de resíduos altamente contaminados em certas classes de substâncias: compostos de cloro ou de enxofre ou de bromo, etc.. Tais incineradoras especiais podem ser utilizadas para a destruição térmica de resíduos industriais perigosos (RIP) muito contaminados, provenientes de diversas indústrias. Todos estes tipos de incineradoras, porque não destroem os compostos orgânicos com uma eficiência de 99,99% em geral e 99,9999% para dioxinas/furanos (adiante designados abreviadamente por dioxinas), carecem de um sistema de lavagem dos gases de emissão. Lavagem através, por exemplo, de leite de cal para ácidos, como HCl, HF e SO₂, de carvão activado para adsorver e remover dioxinas, aromáticos policíclicos, mercúrio e outros metais pesados, etc. Deste modo alcançam os índices legais de destruição e remoção de 99,9999% para dioxinas, mas conduzem à formação de resíduos de cinzas altamente contaminadas para além de escórias de metais pesados e cinzas formadas directamente na incineradora e recolhidas no fundo do forno por escorrimento, que têm de ser confinados e incorporados através de reacções de hidratação em massa de cimento ou de betão ou em meios sólidos de vitrificação, antes de serem colocados em aterros de resíduos industriais perigosos.

3. Co-incineração em fornos de unidades cimenteiras

A destruição térmica de resíduos não excessivamente contaminados pode ser operada, muitas vezes com vantagens,

em fornos de outras unidades industriais que foram adaptados para a queima de resíduos como combustível alternativo, sem deixarem de operar no destino para que foram concebidos. Este método designado por co-incineração pode ser operado em fornos de unidades cimenteiras, fornos de cal, siderurgias, vidreiras, centrais térmicas, etc. Os mais populares são os fornos de cimenteiras para a produção de clínquer, porque têm uma lavagem de gases de emissão ácidos, HCl e HF e mesmo SO₂, pelo pó da matéria prima que é alcalina. Acresce que os fornos são protegidos por tijolos refractários e bastante resistentes à corrosão, o que não se verifica com outras indústrias atrás mencionadas, por exemplo, as centrais térmicas. O perfil de temperatura na instalação de uma cimenteira, por via seca, no calcinador e no forno para a sinterização da matéria prima é tão elevado (ver Figura 1) que, quando os resíduos perigosos são adicionados ao queimador principal, conduz a tempos de residência na fase gasosa de cerca de 4-6s a uma temperatura superior a 1200 °C em atmosfera oxidante. Não surpreenderá, pois, que os índices de destruição da matéria orgânica suplantem os limites legais de 99,99%. No que diz respeito às dioxinas são destruídas quase completamente no forno, e as que são emitidas resultam da formação *de novo* nos gases de escape e o seu baixíssimo valor (na gama dos décimos de ng/Nm³) só depende da temperatura nos despoeiradores, sendo tanto mais baixo quanto mais baixa for a temperatura⁷. Assim, os valores de 99,9999% são alcançados sem qualquer sistema de adição de carvão activado aos gases emitidos pela chaminé.

Durante muito tempo admitiu-se que, numa perspectiva ambiental, o processo de co-incineração da generalidade de RIP em cimenteiras era inferior ao das incineradoras dedicadas. Contudo, a partir dos meados da década de 90 começaram a surgir Análises de Ciclo de Vida (ACV) apontando todas no sentido de que a co-incineração de RIP em cimenteiras é mais amiga do ambiente que a queima em incineradoras dedicadas⁸. As ACV constituem a única meto-

dologia que aborda o impacto ambiental de qualquer actividade humana ou industrial, de uma forma integrada, entrando em conta com todos os efeitos sobre o ambiente. A Tabela 1 apresenta, a título de exemplo, um resumo comparativo do desempenho ambiental da co-incineração e da incineração dedicada para a queima de lamas de tintas. Os piores impactos ambientais da incineração dedicada são essencialmente fruto da formação de cinzas e escórias contaminadas, o que não se verifica na co-incineração em cimenteiras que não produzem tais resíduos adicionais. A necessidade de colocar as cinzas e escórias da incineração dedicada em aterros industriais perigosos tem um impacto muito mau para o ambiente, porque tais aterros podem necessitar de controlo por algumas centenas de anos,⁹ pelo que só devem ser utilizados quando não há solução alternativa. Não constituem uma eterna preocupação ambiental para o futuro como são os

bustíveis normais. O mercúrio requer limites estritos, porque é um metal muito volátil que seria emitido pelas chaminés das cimenteiras se não houvesse um tal requisito. O uso de combustíveis alternativos pode aumentar ou diminuir a concentração dos metais no cimento e no betão, dependendo da composição do combustível que é substituído.

Os metais pesados presentes no cimento estão incorporados quimicamente na estrutura do clínquer, devido a reacções de ácido-base que têm lugar quando o cimento reage com a água. Este tipo de ligação química e o facto de o betão ser muito denso e pouco permeável, conduz a um grau muito baixo para a lixiviação dos metais nas construções em betão armado. Em 1999 foram analisados 17 elementos metálicos em todos os cimentos produzidos e monitorizados na Alemanha¹². As concentrações são vestigiais na gama de 20-80 ppm, a

apertada e com maior frequência de análises químicas e bacteriológicas.

Atendendo às restrições em metais pesados e compostos halogenados presentes nos RIP cujo método de tratamento recomendado é a destruição térmica, 95% dos RIP nacionais podem ser destruídos por co-incineração em fornos de unidades cimenteiras¹³.

4. Destruição de compostos orgânicos em co-incineração

Embora nem todos os resíduos contendo matéria orgânica sejam admitidos à co-incineração em cimenteiras, mesmo assim há uma grande variedade de substâncias orgânicas que carecem de ser destruídas a 99,99% no interior dos fornos. Para garantir este desiderato recorre-se às Tabelas de Dellinger¹⁴ que ordenam cerca de 320 moléculas em ordem decrescente de facilidade de destruição térmica, quer em combustão quer em pirólise. Algumas destas moléculas podem ser utilizadas nos ensaios iniciais (*trial burn*) de queima de RIP pré-tratados para a optimização do processo, de modo a destruir as moléculas orgânicas a mais de 99,99%. Geralmente escolhe-se uma molécula no topo da lista, por ser de destruição térmica mais difícil (*Principal Organic Hazardous Constituents* (POHC)). Garantida a destruição deste traçador, está garantida a destruição de todas as moléculas orgânicas em posição inferior na Tabela. Contudo, algumas das moléculas do topo são venenosas como o ácido cianídrico, cancerígenas como o benzeno ou difíceis de detectar como o acetonitrilo. Uma hipótese aceitável poderia ser, por exemplo, o tolueno que figura somente em 35.º lugar na lista de Dellinger. Mas a questão que se coloca neste enquadramento é a de se se poderá testar a destruição do tolueno em condições equivalentes às do topo da tabela?

Como a Figura 2 ilustra para um grupo seleccionado de moléculas orgânicas (benzeno e derivados monossustituídos), verifica-se que há uma correlação entre a posição, p , da molécula e a energia de ligação média, $E_{b,m}$, em cada molécula,

Impacto ambiental	Incineração dedicada	Co-incineração em cimenteiras
Impacto directo no ambiente	2	-19,2
Impacto dos resíduos gerados ou evitados	333,5	-0,2
Impacto total	335,5	-19,4

tabela 1 Estudo ACV comparativo para a queima de lamas de tintas em incineradoras dedicadas e por co-incineração em cimenteiras (valores negativos indicam benefícios para o ambiente).¹⁰

resíduos radioactivos, mas algo que equivaleria a um permanente controlo ambiental desde o tempo de D. Sebastião até aos nossos dias.

A componente inorgânica dos RIP, constituída por metais pesados, vai ser incorporada no clínquer. As recomendações nacionais para a co-incineração de RIP¹¹ em cimenteiras colocam limites de concentrações de diferentes metais à entrada do forno de modo a não exceder no total 0,015%, pelo que a composição dos cimentos formados na co-incineração não será diferente da gama de variação em metais pesados dos cimentos comerciais preparados com com-

mesma gama encontrada em rochas, solos e argilas, e com uma média (45 ppm) um pouco inferior ao verificado nos cimentos em 1994 (60 ppm), apesar de durante este intervalo de tempo o uso de combustíveis alternativos ter praticamente duplicado: 10% em 1994 e 19% em 1998. O pequeno decréscimo verificado pode ser devido, em parte, a alterações no tipo dos tijolos utilizados para o revestimento dos fornos. Os testes de lixiviação de metais pesados em cimentos alemães têm dado valores consistentemente inferiores aos requeridos para a água de abastecimento público, que é o produto de consumo público alimentar com legislação mais

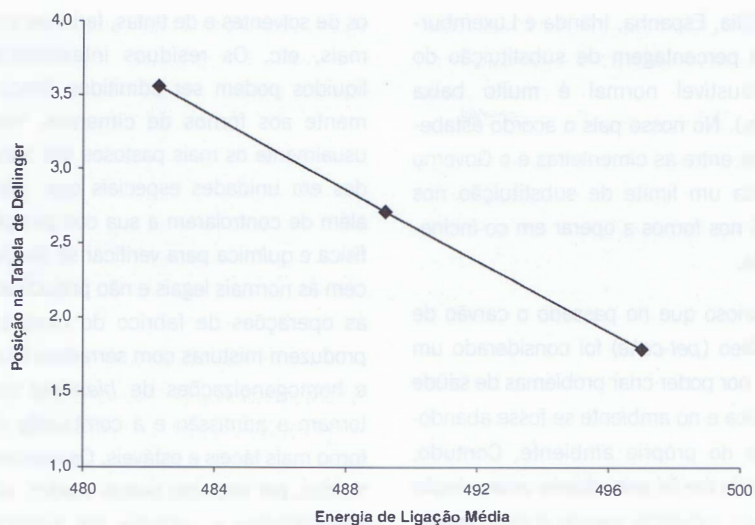


figura 2 Correlação entre o logaritmo da posição (p) dos Constituintes Perigosos Orgânicos Principais (POHC, Principal Organic Hazardous Constituent) em resíduos industriais e a energia média das respectivas ligações químicas, $E_{b,m}$

$$\ln p = -0,12E_{b,m} + 61,43 \quad (1)$$

Desta equação se extrapola que $E_{b,m}$ para a molécula de mais difícil destruição térmica, $p=1$, será $E_{b,m}=512$ kJ/mol. Esta correlação aponta para algum tipo de associação entre a posição da molécula na Tabela de Dellinger e a sua aparente energia de activação, E_a , para a destruição.

Modelos de reactividade química¹⁵, como a teoria de Marcus e o Modelo de Intersecção de Estados, que representam as reacções em termos do cruzamento de duas curvas de energia potencial, uma para reagentes e outra para produtos, contemplam o efeito da energia de reacção, ΔE^0 , na energia de activação, E_a . Este efeito é traduzido pelo coeficiente de Brønsted, α , que no caso de curvas potenciais iguais assume o valor $\alpha=1/2$. Admitindo que esta aproximação é aceitável no caso em apreço, podemos escrever

$$E_a \propto \alpha \Delta E^0 \propto \{E_{b,m}(1) - E_{b,m}(35)\} \quad (2)$$

Da eq.(2) e com $E_{b,m}=482$ kJ/mol para o tolueno, vem $\Delta E_a = E_a(1) - E_a(35) = 15$ kJ/mol entre a molécula de destruição térmica mais difícil e o tolueno. Sabendo que a constante de velocidade de reacção, k , é dada pela equação de Arrhenius,

$$k \propto e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

a uma temperatura média de 1200 °C, estima-se que o tolueno seria 3,4 vezes mais destruído que a molécula de $p=1$ e, conseqüentemente, que se deveria requer uma destruição do tolueno de 99,997% para garantir a destruição de toda a classe de moléculas orgânicas presentes nos resíduos.

5. Panorama europeu sobre a utilização de RIP como combustíveis alternativos em cimenteiras

Nos primórdios da co-incineração em cimenteiras foram cometidos erros. Nos Estados Unidos, ao contrário do panorama europeu, muitas cimenteiras operam por via húmida. Os processos de homogeneização de sólidos em líquidos ou de líquidos em líquidos são muito mais fáceis do que o de sólidos em sólidos requerido pela produção de cimento por via seca. Contudo, na via húmida a homogeneização da pasta é realizada em tanques com alguma água e, por isso, muito maleável à adição à matéria prima de uma gama muito diferenciada de resíduos. A matéria prima, assim preparada, é adicionada à parte fixa do forno rotativo, zona fria, quase à temperatura ambiente, não havendo qualquer torre de ciclones. Daí os resíduos serem colocados directamente no início do forno, e dado que este funciona com

uma contra-corrente de ar, os resíduos eram parcialmente arrastados para fora da zona de combustão muito antes de terem alcançado zonas de temperatura elevada. Sofriam uma combustão incompleta e produziram dioxinas em quantidades significativas.

Todo este procedimento foi modificado. Primeiro, pelo pré-tratamento que através de misturas físicas converte os RIP num combustível alternativo adaptado a um funcionamento estável de cada forno. Segundo, pela sua admissão junto a queimador principal que é a zona de temperatura mais elevada do forno. Terceiro, pela admissão do RIP pré-tratado somente quando o forno está estabilizado.

A respeito da emissão de dioxinas, no panorama da indústria cimenteira americana há ainda mais dois factores que a desfavorecem em relação à europeia. O primeiro é a elevada temperatura dos electrofiltros, cerca de 400 °C, por contraste com a situação das cimenteiras europeias que trabalham todas com electrofiltros a temperaturas <200 °C e, por isso, com emissões de dioxinas muito inferiores. Finalmente, dado que os Estados Unidos são ricos em petróleo, é natural que as matérias primas para as suas cimenteiras sejam muito mais ricas em matéria orgânica, o que também contribui para uma maior emissão de dioxinas durante o processo de fabrico do cimento com ou sem combustíveis alternativos. Assim se compreende que os limites legais para a emissão de dioxinas sejam de 0,1 ng I-TEQ/Nm³ na UE e de 0,2 ng I-TEQ/Nm³ nos EUA.

Há cerca de uma década a co-incineração de resíduos é praticada extensivamente e de forma segura em doze países da União Europeia, nos Estados Unidos, no Japão e na Suíça, funcionando os resíduos pré-tratados como combustível alternativo. Há pois uma valorização energética dos resíduos que se tornou mais premente após a 2.ª crise petrolífera, mormente numa indústria de elevado consumo energético como é a indústria cimenteira. A nível da UE, cerca de 150 fornos dos 450 existentes em 250 unidades cimenteiras

recorrem a combustíveis alternativos num total de material equivalente a cerca de 3 milhões de toneladas de carvão por ano, o que corresponde, em média, à substituição de combustível normal em 20%; espera-se que nos próximos anos este quantitativo aumente para o dobro¹⁶. Na Alemanha todas as cimenteiras operam em co-incineração e em países desenvolvidos como a Alemanha, Áustria, Bélgica e França o combustível alternativo chega a ultrapassar os 50% dos combustíveis normais, carvão e *pet-coke* (cerca de 40% cada), *fuel* e gás natural. Em França a co-incineração cresce a um ritmo de 5% ao ano, tendo a sua evolução entre 1989 e 1999 correspondido a um acréscimo de 84%; a incineração dedicada estabilizou neste período. Por contraste,

na Itália, Espanha, Irlanda e Luxemburgo a percentagem de substituição do combustível normal é muito baixa (<1%). No nosso país o acordo estabelecido entre as cimenteiras e o Governo coloca um limite de substituição nos 25% nos fornos a operar em co-incineração.

É curioso que no passado o carvão de petróleo (*pet-coke*) foi considerado um RIP, por poder criar problemas de saúde pública e no ambiente se fosse abandonado no próprio ambiente. Contudo, quando lhe foi encontrada uma solução de uso industrial passou a ser considerado um combustível normal. Presentemente, os RIP utilizados em cimenteiras são óleos usados, lubrificantes, resíduos de plásticos, resíduos de papel, resídu-

os de solventes e de tintas, farinhas animais, etc. Os resíduos inteiramente líquidos podem ser admitidos directamente aos fornos de cimentos, mas usualmente os mais pastosos são tratados em unidades especiais que, para além de controlarem a sua composição física e química para verificar se obedecem às normas legais e não prejudicam as operações de fabrico do cimento, produzem misturas com serradura finas e homogeneizações de *blending* que tornam a admissão e a combustão no forno mais fáceis e estáveis. Os resíduos sólidos, por exemplo pneus usados, são esraçalhados e cortados aos pedaços para facilitar a combustão uniforme no forno. As farinhas tem de ser desengorduradas a cerca de 12% para fluírem bem até aos fornos.

Referências

¹Sobre a queima não-controlada de resíduos e madeiras ver J. Cavalheiro, *Queima de Resíduos*, www.incineracao.online.pt.

²G. H. Eduljee, *Environment Resources Management*, UK, comunicação pessoal.

³D. Gee (coordenador), M. Krzyzanowski e D. Gee (autores), "Human Health Issues", em *Environment in the European Union at the Turn Of the Century*, Cap. 3.10, European Environment Agency, Copenhagen, 1999.

⁴P. G. Meozi. (coordenador) e E. Falck (autor), "Dispersion of Hazardous Substances", em *Environment in the European Union at the Turn Of the Century*, Cap. 3.3, European Environment Agency, Copenhagen, 1999.

⁵MRC, *IEH Report on health effects of waste combustion products*, Medical Research Council, Institute for Environment and Health, University of Leicester, Report R7, 1997.

⁶A distinção entre resíduos banais e resíduos perigosos diz respeito ao seu abandono no ambiente. Dentro dos fornos não há distinção entre resíduos perigosos e resíduos banais.

⁷USEPA, *Final Technical Support Document for HWC MACT Standards (vol. III); Selection of MACT Standard and Technologies*, US Environment Protection Agency, 1999.

⁸Ver referências apresentadas em S. Formosinho, C. Pio, H. Barros e J. Cavalheiro, *Parecer relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos. Vol. I*, Principia, Lisboa, Maio 2000, cap. 4. Ver ainda C. Pio, *Óleos Usados* e C. Pio, *O que fazer com solventes contaminados? Reciclagem ou co-incineração em cimenteiras*, em www.incineracao.online.pt.

⁹A. Azkona (coordenador), K. M. Christiansen, J. Riemer e C. Fischer (autores), "Waste Generation and management" em *Environment in the European Union at the Turn Of the Century*, Cap. 3.7, European Environment Agency, Copenhagen, 1999.

¹⁰J. Zeevalkink, P. Eggels e W. F. Hesseling, *Waste processing in a wet-cement kiln and a specialized combustion plant. Comparison of environmental impacts*. Report TNO-MEP-R 96/082. TNO Institute of Environmental Sciences, Energy and Process Innovation, Holanda, 1996; J. P. Degré, "Obourg Cement Waste Co-combustion", em *Proceedings of the Workshop on Co-incineration*, H. Lamgenkamp e A. Marcolino (Eds.), págs. 92-104, Joint Research Centre, European Commission, EUR 18068 EN, 1998; ver também ref. 8, pág. 198.

¹¹S. Formosinho, C. Pio, H. Barros e J. Cavalheiro, *Parecer relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos. Vol. I*, Principia, Lisboa, Maio 2000, pág. 252.

¹²S. Punkte e M. Schneider, "The behaviour of metals in cement and concrete", *ZKG International*, 54, 106-113 (2001).

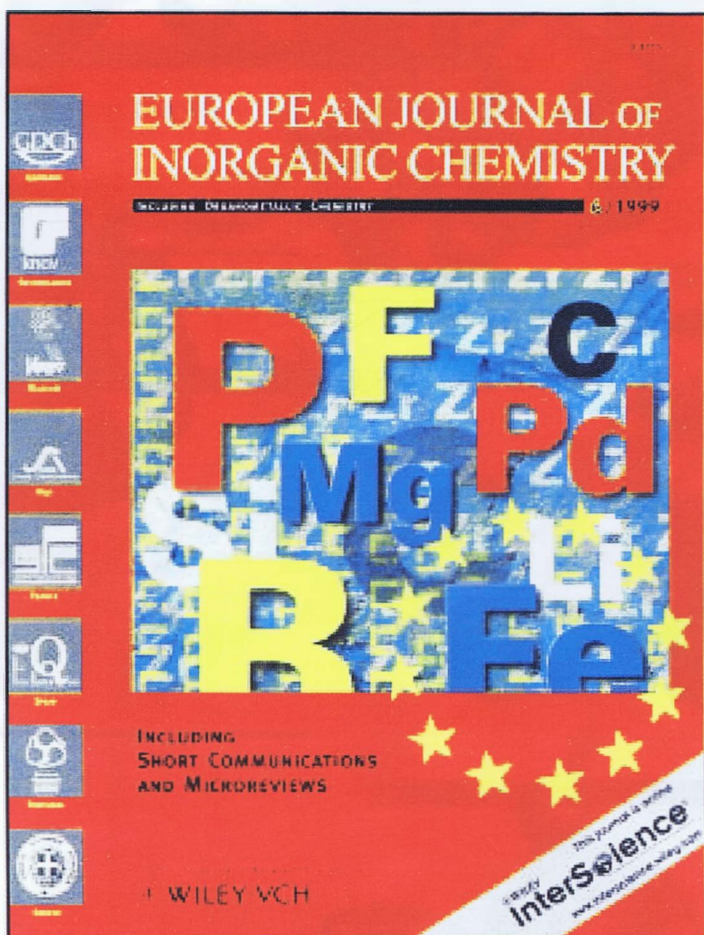
¹³S. Formosinho, C. Pio, H. Barros e J. Cavalheiro, *Parecer relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos. Vol. II*, Principia, Lisboa, Dezembro 2000, pág. 72.

¹⁴B. Dellinger, P. H. Taylor e C.C. Lee, "Development of Hazardous Waste Incinerability Surrogate Mixtures", Second Annual National Symposium on Incineration of Industrial Wastes, San Diego, 9-11 Março, 1988; P. H. Taylor, B. Dellinger e C.C. Lee, "Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compound Incinerability", *Environment Science and Technology*, 24, 316 (1990).

¹⁵S. J. Formosinho e L. G. Arnaut, *Cinética Química. Relações entre Reactividade Química e Estrutura Molecular*, Imprensa na Universidade de Coimbra, no prelo.

¹⁶*The Use of Industrial Waste as Alternative Fuels in the Cement Industry*, Institute for the Diversification and Saving of Energy, DIS-1289-97-ES, "New solutions in energy utilization", European Commission, Espanha, 2000.

European Journal of Inorganic Chemistry



Benefit from:

- Full-text available online for subscribers (www.interscience.wiley.com)
- strong international coverage
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- cutting-edge research and information
- low personal subscription rate for members of supporting societies

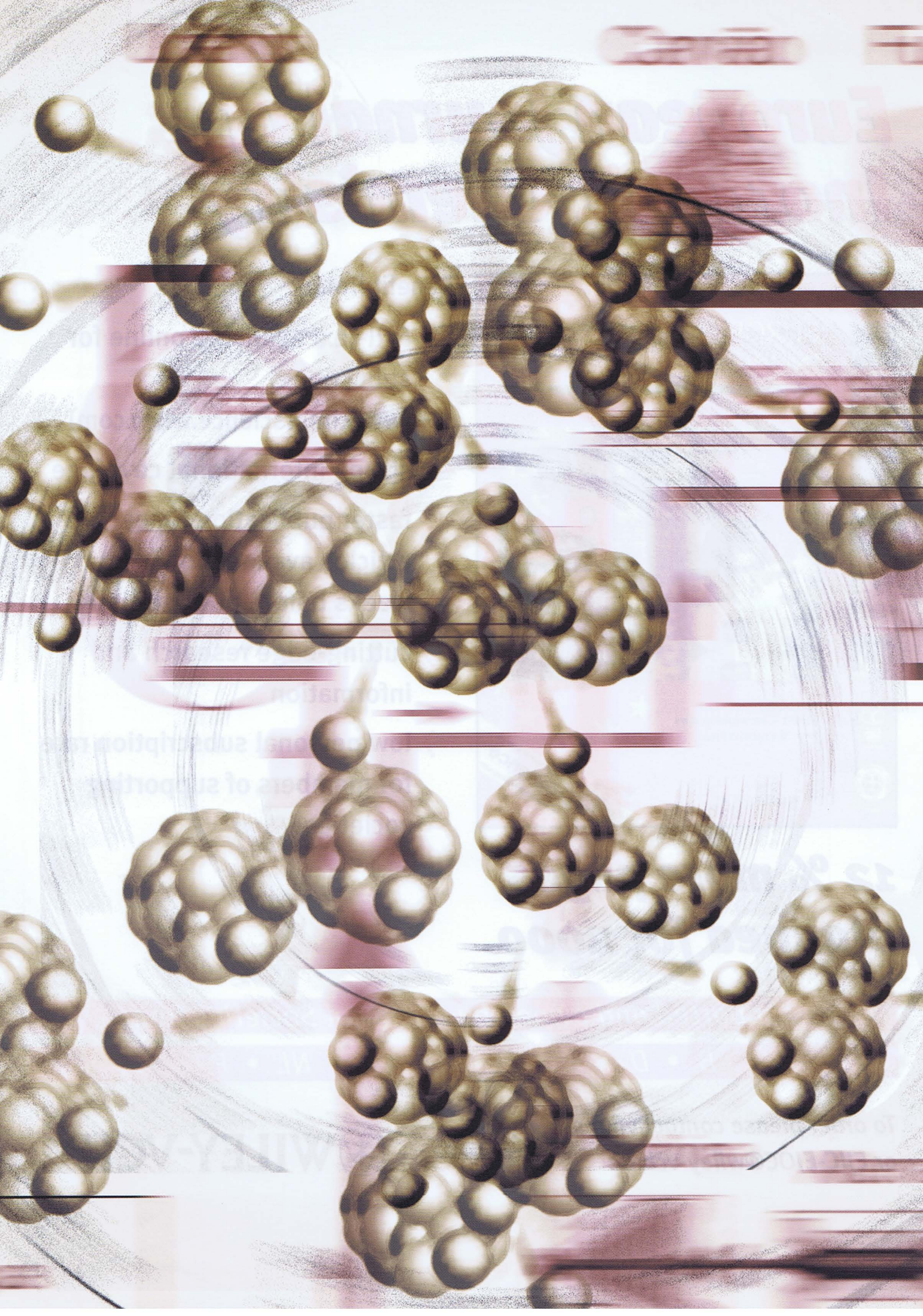
**12 % more pages
planned for 2000**

supported and owned by Chemical Societies from

B • D • E • F • GR • I • NL • P

To order please contact your society
or EJIC-EJOC@wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**



O Urânio um Elemento Químico com futuro

Breve introdução a um seminário realizado em Lisboa em 22 de Março de 2001

ANTÓNIO PIRES DE MATOS¹ E HUGH BURROWS²

TANTO E TÃO MAL SE FALOU NOS ÚLTIMOS MESES sobre o urânio, em particular sobre o uso condenável do urânio empobrecido em munições, que um grupo de químicos resolveu organizar um encontro para mostrar a outra face deste elemento químico, pondo em evidência algumas das suas aplicações em actividades de I&D em curso no nosso País.

Este encontro realizou-se no Auditório 2 da Fundação Calouste Gulbenkian no dia 22 de Março, tendo presidido à sessão inaugural o Professor João Gaspar Caraça, director do Serviço de Ciência da Fundação, a quem ficamos gratos pelo apoio dado à organização.

O urânio é um dos elementos da tabela periódica mais interessantes do ponto de vista químico e o seu estudo teve um grande impacto no desenvolvimento da ciência, no século passado.

O urânio tem número atómico 92 e massa atómica 238,0289. O urânio natural é constituído pelos três isótopos a seguir indicados, todos radioactivos:

U 234: 0,006%, $t_{1/2} = 2,5 \times 10^5$ anos

U 235: 0,720%, $t_{1/2} = 7,0 \times 10^8$ anos

U 238: 99,274%, $t_{1/2} = 4,5 \times 10^9$ anos em que $t_{1/2}$ é o período de semi-desintegração.

Por decaimento, os isótopos do urânio dão origem a diversos elementos da tabela periódica. Por exemplo, o urânio 238 dá origem a tório, protactínio, rádio, radão, polónio, bismuto, tálio, mercúrio e chumbo, sendo todos radioactivos excepto o chumbo 206. O urânio 235, por cisão, dá origem a um elevado número de elementos radioactivos, designados por produtos de cisão, nomeadamente o tecnécio 99 e o iodo 129 com períodos de semi-desintegração muito elevados (200 mil anos e 16 milhões de anos respectivamente). O urânio 238, por captura de neutrões, dá origem ao plutónio 239. Poder-se-á dizer que o urânio é o *pai* de diversos elementos da tabela periódica.

O urânio é um dos elementos com maior densidade ($d = 19,05 \text{ g/cm}^3$), comparável à dos elementos da família da platina. O seu ponto de fusão é 1405,5K e o ponto de ebulição é 4091K.

Sendo a configuração electrónica do urânio $[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$, os estados de oxidação são os seguintes: U^0 , U^{III} , U^{IV} , U^{V} , U^{VI} . Iões U^+ , U^{2+} e U^{92+} foram observados em fase gasosa.

Os compostos de urânio podem apresentar diversas cores, dando-se em seguida alguns exemplos:

U metal	negro prateado
UO_2	castanho escuro
UO_3	cor de laranja
U_3O_8	verde azeitona
UCl_3	vermelho escuro
UCl_4	verde
UCl_5	verde escuro
UO_2Cl_2	amarelo

Em solução aquosa, os estados de oxidação mais importantes são o urânio(VI), normalmente na forma do ião iuranilo, UO_2^{2+} e o Urânio(IV). Também existe o urânio(III) e urânio(V).

É interessante recordar alguns factos importantes sobre a história do urânio:

Em 1789, Martin Klaproth, descobre o urânio quando analisava amostras de pecheblenda em minas de prata na Boémia.

Em 1805, Buchhold observa a decomposição pela luz do oxalato de urânio.

Em 1833, Brewster descreve o fenómeno da luminescência de sais de urânio (VI).

Em 1841, o urânio é isolado por Peligot.

¹ Departamento de Química do Instituto Tecnológico e Nuclear; ² Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

Em 1852, Stokes efectua estudos de emissão de luz e lança as bases das teorias da dispersão e emissão da luz.

Em 1868, Emil Becquerel faz o primeiro estudo dinâmico do tempo de vida de luminescência.

Em 1896, Henri Becquerel descobre que o sulfato duplo de urânio e potássio emite espontaneamente uma radiação penetrante capaz de escurecer uma placa fotográfica e conclui que essa radiação é emitida pelo elemento urânio.

Em 1898, Marie Curie descobre o rádio, o que conduziu à construção de um série de instalações de extracção de rádio para ser usado em terapia. O urânio era considerado um resíduo.

Em 1938, Otto Hahn e Franz Strassmann descobrem a cisão dos núcleos de urânio em resultado da interacção com neutrões.

Em 2 de Dezembro de 1942, uma equipa de investigadores da Universidade de Chicago, dirigida por Enrico Fermi, pôs a funcionar o primeiro reactor nuclear de cisão. Entre 1942 e 1948 realizaram-se muitos estudos sobre o potencial nuclear do urânio no projecto Manhattan. A primeira explosão nuclear, ocorrida em 1945, demonstrou o enorme potencial bélico da cisão nuclear.

Em 1951, a energia eléctrica produzida a partir de um reactor nuclear experimental alimentou 4 lâmpadas eléctricas do laboratório onde ele estava instalado.

Hoje a energia electronuclear satisfaz cerca de 16% da procura de energia eléctrica, à escala mundial.

É interessante recordar, também, algumas datas relevantes sobre a história do urânio em Portugal:

1907 – Primeira descoberta de jazidas de urânio em Portugal.

1909 – Primeira concessão mineira a uma empresa (Mina da Rosmaneira, Sabugal).

1911 – Instalação da oficina de tratamento e concentração de minérios de urânio do Barracão, junto à estação do Sabugal (linha da Beira Baixa).

1913 – Início da exploração do jazigo de urânio da Urgeiriça.

1914 – Início da exploração da mina do Alto da Várzea (S. Vicente, Guarda).

1925 – Encerramento da oficina do Barracão.

1928 – Criação da Companhia Portuguesa de Rádio Lda.

1941 – A Companhia Portuguesa de Rádio começa a interessar-se pelo U_3O_8 .

1944 – A Companhia Portuguesa de Rádio inicia a prospecção e pesquisa de minérios de urânio e termina a produção de rádio.

1949 – Acordo luso-britânico sobre a exportação de minérios de urânio.

1950-1951 – Remodelação das instalações de tratamento químico de minérios de urânio na Urgeiriça.

1951 – Início da produção de concentrados de minérios de urânio da Mina da Urgeiriça pelo processo de lixiviação, a frio, pelo ácido sulfúrico e de precipitação pela magnésia.

1952 – Início da exportação de urânio para os EUA.

1954 – Criação da Junta de Energia Nuclear.

1955 – Lançamento pela Junta de Energia Nuclear do programa de prospecção de minérios de urânio na Metrópole.

1956 – Lançamento pela Junta de Energia Nuclear do programa de prospecção de minérios de urânio em Angola e Moçambique.

1962 – Interrupção da actividade privada no sector de exploração de minérios de urânio. Os bens, concessões e direitos da Companhia Portuguesa de Rádio Lda. são transferidos para o Estado.

1977 – Criação da Empresa Nacional de Urânio, ENU-EP.

É oportuno referir, ainda, as instituições portuguesas onde se iniciaram estudos sobre a química ou radioquímica do urânio:

Outubro de 1952: Centro de Estudos de Química Nuclear de Lisboa, dirigido

pelo Professor Herculano de Carvalho. Estava organizado em quatro secções, duas das quais se ocuparam de temas relacionados com o urânio: estudo do tratamento de minérios e concentrados de urânio com vista à produção de óxidos nuclearmente puros (Secção de Química Aplicada); estudo da química dos radionuclídeos e suas aplicações na química clássica e estudo de técnicas de separação química visando objectivamente o estudo da química do urânio (Secção de Radioquímica).

Abril de 1953: Centro de Estudos de Radioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa, dirigido pela Professora Branca Edmée Marques (primeira mulher portuguesa professora catedrática de química). Este Centro investigou o Comportamento Químico de Actínídeos e Lantanídeos.

Julho de 1953: Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica da Faculdade de Ciências de Coimbra, dirigido pelo Professor Fernando Pinto Coelho. Entre os temas estudados, são de destacar o estudo da radioactividade de cinzas de eucalipto com o objectivo da sua aplicação à prospecção regional de jazigos de urânio e tório e estudos de radioquímica de complexos organometálicos.

Neste boletim, são apresentados resumos das comunicações dos diversos intervenientes sobre temas tão diversos como a aplicação do urânio na arte, investigação em curso na química e física do urânio, o urânio e a electricidade, e o urânio e a datação.

Durante mais de 100 anos o urânio foi usado como corante para esmaltes em cerâmica e também para dar cor ao vidro (comunicação *Urânio na Arte*).

É de referir ainda que diversos compostos de urânio são fluorescentes sob a acção de luz ultravioleta e visível, e este assunto, que foi o tema de três comunicações com os títulos urânio e luminescência, urânio e fotoquímica e o urânio (VI) em sólidos, está condensado neste Boletim num único artigo.

A principal aplicação do urânio é como combustível nuclear em centrais para a

produção de energia eléctrica (comunicação *O Urânio e a Electricidade*).

Recentemente têm sido investigadas as aplicações catalíticas do urânio (comunicação *Urânio e a Catálise*).

Foram apresentados várias comunicações sobre investigações em curso de natureza fundamental, tendo sido feita uma revisão sobre *compostos de urânio* e um estudo sobre a *importância de compostos intermetálicos de urânio para a ciência*. Foram ainda apresentados estudos sobre a interacção do *ião urânico com ácidos hidroxicarboxílicos de relevância biológica e estudos de urânio em fase gasosa*.

As últimas comunicações incidiram sobre a *aplicação do urânio em datação* e a *importância do urânio na visão científica do Universo*.

É importante referir que o urânio irradiado em reactores nucleares dá origem por cisão a molibdénio 99, com o qual se produzem geradores de tecnécio 99m, um dos radionuclídeos mais utilizado em diagnóstico médico.

O urânio pode ser usado em dispositivos para blindagem de radiação e como balanço para asas de aeronaves.

Para finalizar, refere-se alguma bibliografia e páginas na Internet onde o leitor poderá encontrar algumas notas sobre o urânio e, em particular, sobre radioquímica.

Bibliografia em Português

- Energia Nuclear – Mitos e Realidades, *Jaime Oliveira e Eduardo Martinho*, Ed. O Mirante, 2000 (200 p.) (ver recensão neste Boletim)
- As Radiações e o Ambiente, *José Salgado*, Câmara Municipal de Lisboa – Pelouro da Educação, 1999 (35 p.)
- Química, Princípios e Aplicações, *Daniel R. Reger, Scott R. Goode and Edward E. Mercer*, Saunders College Publishing Ed., 1993, Capítulo 20, Tradução por *R. T. Henriques, J. P. Leal, Noémia Marques, A. Pires de Matos, J. Marçalo e Isabel Santos*, 1.ª Ed. Fundação C. Gulbenkian, 1997.
- Química, *Raymond Chang*, McGraw-Hill, Capítulo 24, Tradução por *J. J.*

Moura Ramos, M. M. Berberan e Santos, A. C. Fernandes, B. Sarango, E. J. Nunes Pereira, J. Filipe Mano, 1994.

- Reactores Nucleares de Cisão – O que são e como funcionam, *Eduardo Martinho e Jaime Oliveira*, LNETI – Instituto de Energia, 1980 (110 p.)
- A Energia Nuclear – Bases para uma Opção, *Jaime Oliveira*, Ed. Sá da Costa, 1977 (164 p.)

Páginas na Internet

<http://www.uilondon.org/>
<http://www.uic.com.au/uran.htm>
<http://planeta.clix.pt/uranio/index.html>
<http://www.parkcity.ne.jp/~ken-toma/>

Os autores agradecem a colaboração do colega Jaime Oliveira, do Instituto Tecnológico e Nuclear, na compilação dos dados sobre a história do urânio em Portugal e também na revisão crítica de todo o texto.

O Urânio nas Artes do Vidro

J. C. DE CARVALHO E MELO (*)

Introdução

A investigação recente de Donna Strahan do Asian Art Museum of San Francisco demonstra, entre outras matérias de interesse, que o urânio foi largamente utilizado como corante entre 1830 e 1940 em objectos de vidro, esmaltes e vidrados.

O motivo dessa utilização reside no facto de o urânio produzir cores extraordinariamente brilhantes e resistentes a altas temperaturas (até 1050 °C).

Alguma História e Aplicações

Sabe-se que foi na Exposição de Praga em 1831 que pela primeira vez apare-

ceu vidro amarelo esverdeado fluorescente apresentado pela fábrica Bohemian Neuwelt.

Em 1850 já o urânio como corante era bem conhecido na Europa ocidental, atingindo o auge da popularidade na segunda metade do séc. XIX. Foi então divulgado com grande sucesso nos EUA

* Faculdade de Belas Artes da Universidade de Lisboa

e no Japão sendo também utilizado na China onde provavelmente se recorreu a vidro importado da Boémia.

Objectos contendo urânio compreendem pequenas peças decorativas, objectos de adorno pessoal, frascos de perfume, cachimbos, serviços de mesa, serviços de vidro, garrafas, jarros, canecas de cerveja, taças, botões de campainha, castiçais, porcelana pintada, obras de arte, candeeiros, vitrais ...

Ainda que nem sempre identificados como tal, objectos desses podem ser encontrados em colecções privadas e museus, antiquários e, potencialmente, um pouco por toda a parte.

Em 1890 na Alemanha foram usados sais de urânio para tingir têxteis, couros e papéis.

A Primeira Guerra Mundial torna indisponível o vidro alemão e por consequência os ingleses iniciam experiências com novos vidros.

Sendo o urânio usado sobretudo no vidro decorativo, também foi utilizado em vidraças de câmara escura, lâmpadas eléctricas e, surpreendentemente, em lentes de óculos para protecção de radiações ultravioletas.

Dentistas ingleses e americanos serviram-se do amarelo de urânio para colorir próteses.

Em 1943, nos EUA, a utilização do urânio fica restringida a usos militares.

Em 1959 o urânio empobrecido fica disponível para o mercado em geral.

Hoje o vidro de urânio empobrecido é utilizado em obras de arte e em objectos de uso corrente.

Exemplos

Na Inglaterra surge com o Vidro vitoriano, com destaque para a realização de diversas peças e vitrais de Edward Burne-Jones e de William Morris pela Arts and Crafts Guild.

Baccarat e Saint Denis, França – cristal dicróico ou "verre canare"

Art Nouveau

Gallé – fez experiências com iridiscência e usou urânio para conseguir muitas das suas cores características;

Lalique – utilizou frequentemente urânio para dar cor ao seu vidro moldado opalescente;

os Irmãos Daum – não só fizeram vidro-estúdio mas também produção em série, de resto avidamente coleccionada;

William Morgan na Inglaterra e Cantagalli na Itália servem-se de vidrados iridiscentes

Art Deco

O design e as formas do vidro mudam, mas as cores vibrantes do vidro de urânio continuam a ser usadas – mesmo em serviços domésticos baratos

Outros exemplos

Loetz – Áustria; vidro ornamental de Orrefors Glasbruk – Suécia; Jungentil – Alemanha; Salvati, Barovier, Venini, Cedenese, Barbini – Murano; Gaudernack – Noruega; cristais Gus, Imperial, Maltsov – Rússia; Alfred Meyer esmaltador francês; Camille Fauré; Tiffany ...

Corantes de urânio (em particular em aplicações no vidro)

Até 15% de sais de urânio podem ser incorporados no vidro, ou nos vidrados, para produzir uma variedade de cores. A quantidade de urânio, o tipo e a quantidade de aditivos na pasta de vidro, determinam as cores a obter.

Por exemplo, vidros de sódio e de bário contendo pouco ou nenhum chumbo produzem amarelos brilhantes por oxidação. Um elevado conteúdo de óxido de boro, óxido de potássio, ou óxido de cálcio, altera o amarelo puro para verde-amarelo.

Em vidros com alto teor de chumbo o urânio produz um amarelo sem o efeito de fluorescência verde – mas se, no vidro de chumbo, ao urânio se misturar antimónio, resultará um amarelo estável.

Cores

Cinzento

Preto

Verde Escuro

Óxido de urânio – usado na decoração de porcelanas a partir de 1860

Laranja avermelhado

Ou vermelho alaranjado brilhante – cerâmica Fiestaware (EUA)

Amarelo

Amarelo esverdeado – Vaseline Glass

Amarelo brilhante e verde de urânio – na Alemanha

Annagelb

Annagrün – resultante da adição de sulfato de cobre à Annagelb

Amarelo Asuka (Japão) – feito a partir do mineral fergusonite, que contém, entre outras terras raras, urânio e tório

Perigosidade

Segundo Donna Strahan¹ os riscos para a saúde serão poucos, a menos que muitos objectos contendo urânio se encontrem concentrados numa pequena área – por exemplo expositiva e inadequadamente concebida.

Tal como o vidro de chumbo, objectos contendo baixos níveis de urânio não requerem precauções particulares de manuseamento, mas nunca devem ser utilizados para alimentos. Os alimentos ácidos podem dissolver pequenas quantidades de vidrado ou de vidro; os alimentos alcalinos podem causar ruptura estrutura do vidro libertando urânio; em ambos os casos possibilitando a ingestão do urânio.

Como é sabido a exposição é variável em função da intensidade, da distância e do tempo – curtas exposições a radiações durante um período longo são menos prejudiciais do que uma única exposição à mesma quantidade total de irradiação.

Por outro lado há que considerar que a toxicidade decorrente dos materiais radioactivos, por exemplo de poeiras, pode ser mais nociva do que esses materiais utilizados criteriosamente.

Nos trabalhos a frio com vidro de urânio na criação de obras de arte, na conser-

vação, no restauro, inúmeras são as operações que libertam poeira exigindo o uso de máscara e luvas de latex.

Testes simples podem ser feitos para determinar a presença de urânio nos objectos.

Nem todos os métodos de análise permitem distinguir entre as variedades de urânio empobrecido e não empobrecido – ambas as variedades produzem as mesmas cores brilhantes nas suas aplicações no vidro, no esmalte e na cerâmica.

De um modo geral é recomendável que as peças de uma colecção não se encontrem concentradas por forma a originar "pontos quentes".

Os expositores e contentores de armazenamento devem ser concebidos por forma a funcionar como barreiras à irradiação, devendo ser construídos por exemplo em vidro de chumbo e com estruturas metálicas.

(1) "Uranium in Glass, glazes and enamels: History, Identification and handling", Donna Strahan, Asian Art Museum of San Francisco, California, Studies in Conservation, The Journal of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, in press.



O Urânio na cerâmica

JORGE VIDAL (*)

O URÂNIO PODE SER UTILIZADO EM 4 ÁREAS da cerâmica artística, designadamente, na da cor, vidrado, textura e acabamento.

Como corante de vidrado é usado, desde 1830, na forma de óxido, carbonato, nitrato e outros compostos, em quantidades variáveis geralmente inferiores a 15%. As colorações que proporcionam estão dependentes da sua

quantidade, composição do vidrado, atmosfera de cozedura e da temperatura a que sejam submetidos. Assim, numa atmosfera redutora pode dar uma coloração cinzenta, vermelha, laranja, verde ou negra, sendo esta última considerada por alguns ceramistas como o autêntico preto, por ser obtido com um único pigmento, quando geralmente são produzidos pela associação de três pigmentos, de entre o cobalto, cobre, ní-

quel ou manganês. Em atmosfera oxidante, pode-se obter um amarelo intenso, conhecido como "amarelo urânio". A alto-fogo, acima dos 1000 °C, os uranatos proporcionam tonalidades amarelas e vermelhas, sendo estas também possíveis a temperaturas inferiores, nas do baixo-fogo. Com vidrados plumbíferos, o uranato de sódio dá laranja e vermelho, mas em vidrado alcalinos, produz amarelo-claro.

*Professor Associado da Faculdade de Belas-Artes da Universidade de Lisboa

Nos vidrados, os seus compostos possibilitam a obtenção de tonalidades luminiscentes, nomeadamente, verde-amarelado com o fosfato de urânio, ou verde-claro, amarelo, laranja e castanho com corantes de urânio. Em vidrados cristalinos, de aplicação restrita ao domínio artístico, conseguem-se particulares resultados estéticos com o uranato sódico, o qual proporciona cristais ocre sobre fundo negro.

No domínio das texturas, relativamente ás tácteis, desde 1980 se tem aplicado o nitrato de urânio sob ácido fosfórico para deprimir a cor no corpo porcelânico, deixando a descoberto a sua bran-

cura, ao mesmo tempo que a tonalidade se concentra nos bordos dessa depressão, num efeito de halo. Nas texturas visuais, também a partir desse ano, se tem recorrido a sais solúveis para obter novas soluções expressivas, como cloretos, sulfatos e nitratos, de ferro, cobre e cobalto, para além do dicromato de potássio. Entre eles, o nitrato de urânio é utilizado para se conseguir uma tonalidade ocre, em atmosfera oxidante, ou cinzenta, em redução. Sendo esses sais solúveis, mancham e penetram no corpo cerâmico por vezes até ao outro lado, proporcionando resultados inesperados, tonalidades efusivas, bastante diferentes das obtidas pelos processos

tradicionais. Como têm uma grande fluidez, podem também ser aplicados como caligrafia, sendo o nitrato de urânio, cloreto de ouro, ou de cobalto, os que facultam melhores resultados. Ainda dentro destas texturas, pode-se produzir nos vidrados vermelhos um ponteadado negro saturando a atmosfera de cozedura com vapores de urânio.

Quanto ao acabamento, o urânio é utilizado nos reflexos iridescentes, os chamados lustres, aplicados sobre o vidro já cozido. Com nitrato de urânio obtêm-se efeitos amarelo-esverdeados muito brilhantes, e um amarelo-madre-pérola com urânio e bismuto.

Compostos de Urânio

JOÃO PAULO LEAL (*)

O URÂNIO EXISTE NA NATUREZA EM MINERAIS com uma enorme variedade de composições. Podem citar-se alguns exemplos apenas para ilustrar esta variedade: a uraninite (óxido de urânio, UO_2), a andersonite (carbonato de sódio, cálcio e urânio hidratado, $\text{Na}_2\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a autunite (fosfato de cálcio e urânio hidratado, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e a tyuyamunita (vanadato de cálcio e urânio hidratado, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{5,8}$). Na Figura 1 apresenta-se um exemplar de boltwoodite (hidroxossilicato de potássio e urânio hidratado) de enorme beleza.

A variedade de compostos inorgânicos é também grande, sendo reflexo dos diferentes estados de oxidação que o urânio pode apresentar: urânio metálico (0), UCl_3 (III), UO_2 (IV), UF_5 (V) ou $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (VI).

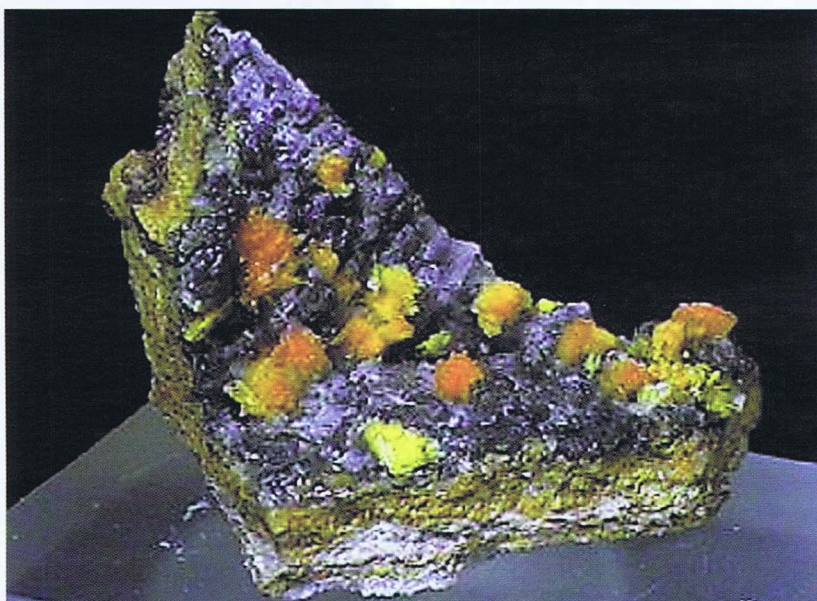


figura 1 Exemplar de Boltwoodite

* e-mail: jpleal@itn.p: Departamento de Química; Instituto Tecnológico e Nuclear

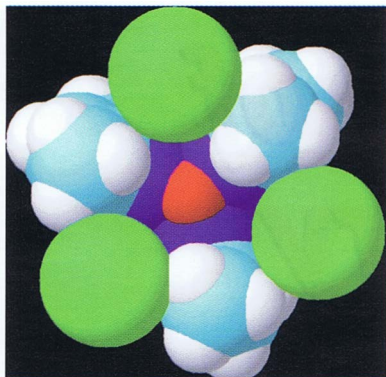


figura 3 Representação do composto $U(T_p^{Me_2})Cl_3$. O átomo de urânio está representado a vermelho.

No Departamento de Química (DQ) do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) tem-se desenvolvido um trabalho relevante a nível dos compostos intermetálicos e organometálicos de urânio. Sendo os compostos intermetálicos abordados numa outra comunicação, daremos especial ênfase aqui aos compostos organometálicos.

O urânio, nos vários estados de oxidação, forma compostos estáveis quando a sua esfera de coordenação se encontra preenchida, isto é, é necessário "recobrir" todo o átomo de urânio para que o composto seja estável. Sendo o átomo de urânio um átomo grande são necessários compostos volumosos para atingir este objectivo. Os ligandos mais utilizados para este fim têm sido o ciclopentadienilo (cp) e seus derivados e os

vários polipirazolilboratos (Tp) (Figura 2). Sobre este último tipo de ligandos, o mais utilizado nos nossos laboratórios, aconselha-se a leitura da referência 1.

A título de exemplo apresenta-se na Figura 3 o composto $U(T_p^{Me_2})Cl_3$ visto pelo eixo urânio-boro em que se observa que o urânio está praticamente todo tapado excepto numa pequena zona entre os três átomos de cloro. Apesar de ser o preenchimento da sua esfera de coordenação que lhe garante a sua estabilidade, é o facto de ter alguma zona ainda livre que lhe permite possuir alguma reactividade e com isso uma química extremamente rica [1,2].

Estes compostos têm sido estudados no que concerne à sua estrutura, reactividade e também à energética das ligações. Na Figura 4 apresentam-se os valo-

res das entalpias de dissociação de algumas ligações ao urânio em compostos da família $U(T_p^{Me_2})Cl_2L$. Estes valores permitem compreender a reactividade observada e prevê novas vias de síntese ou padrões de reactividade para estes compostos [3-5].

Os estudos efectuados mostram que os compostos organometálicos de urânio têm uma química muito rica e uma reactividade única, sendo desejável que a investigação nesta área seja continuada e se possível reforçada.

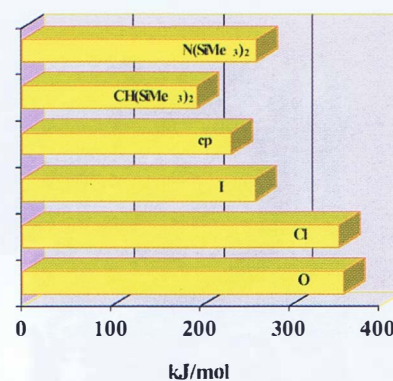
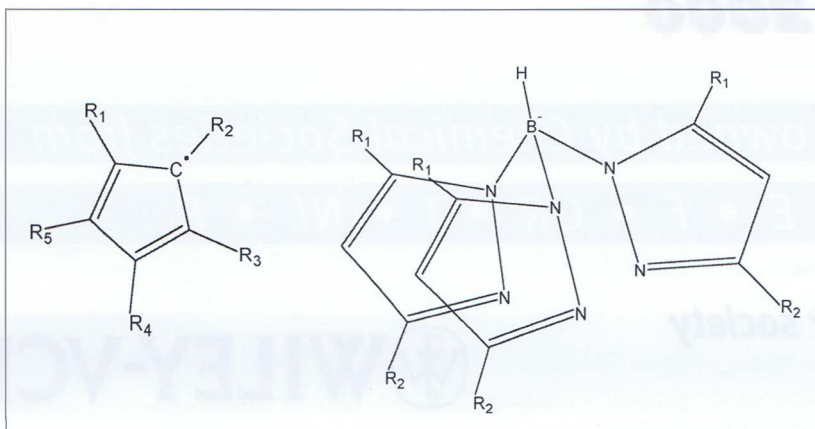


figura 4 Entalpias de dissociação homolítica urânio-ligando nos compostos $U(T_p^{Me_2})Cl_2L$.

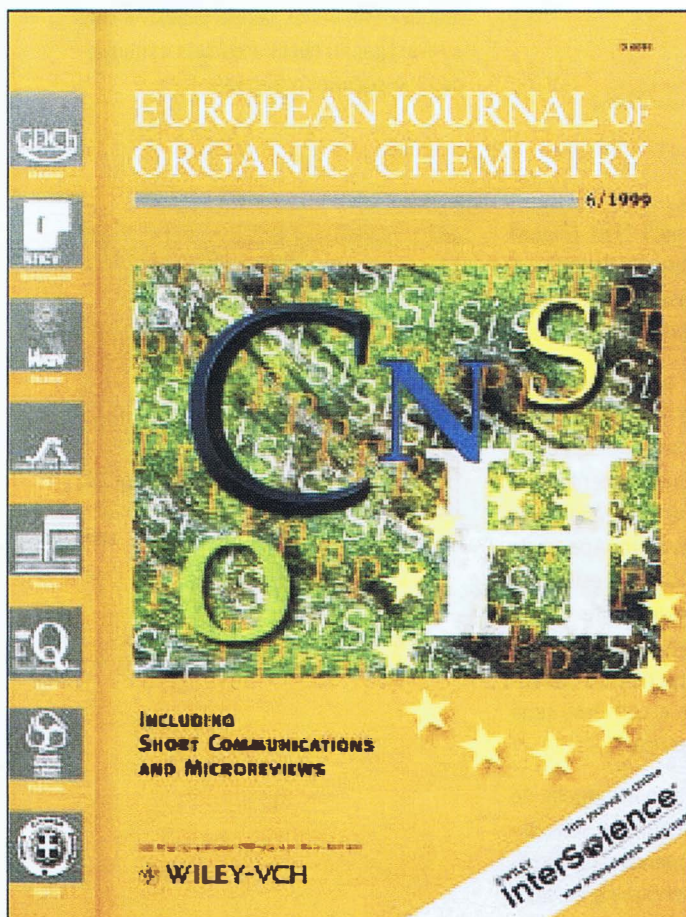
figura 2 (a) Ligando ciclopentadienilo ($R_1-R_5=H$) ou derivados do mesmo com alguns ou todos os hidrogénios substituídos, (b) Ligando polipirazolilborato em que um dos grupos R_1 ou R_2 pode ser substituído.



Referências

1. I. Santos, N. Marques *New J. Chem.* **1995**, *19*, 551.
2. M. Silva, A. Domingos, A. Pires de Matos, N. Marques, S. Trofimenko *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4628.
3. J. P. Leal, N. Marques, A. Pires de Matos, M. J. Calhorda, A. M. Galvão e J.A. Martinho Simões *Organometallics* **1992**, *11*, 1632.
4. J. P. Leal, J. A. Martinho Simões *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2687.
5. J. P. Leal, N. Marques, J. Takats, submetido para publicação.

European Journal of Organic Chemistry



Benefit from:

- Full-text available online for subscribers (www.interscience.wiley.com)
- strong international coverage
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- cutting-edge research and information
- low personal subscription rate for members of supporting societies

**doubled publication frequency:
24 issues from 2000**

supported and owned by Chemical Societies from

B • D • E • F • GR • I • NL • P

To order please contact your society
or EJIC-EJOC@wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**

A importância dos compostos intermetálicos de urânio para a Ciência

A. P. GONÇALVES, M. ALMEIDA (*)

NESTA COMUNICAÇÃO SERÃO APRESENTADOS sucintamente alguns exemplos de contribuições dadas pelos compostos intermetálicos de urânio para o avanço da Ciência em geral e para o estudo da matéria condensada em particular.

Ao contrário das ligas metálicas, que consistem numa solução sólida desordenada, com um ou mais elementos metálicos, sem composição química particular e muitas das vezes constituídas por misturas de fases, os compostos intermetálicos tem uma fórmula química bem determinada e são constituídos por dois ou mais elementos metálicos que ocupam posições cristalográficas distintas e bem definidas. Entre a grande família dos compostos intermetálicos existe um interesse especial no estudo dos compostos de urânio como se irá mostrar.

Uma primeira observação da Tabela Periódica podia levar a pensar que os actínídeos se comportam de maneira semelhante aos lantanídeos. Contudo, o comportamento duma propriedade tão simples como o volume molar, mostra que esta grandeza no caso dos metais de transição tem uma variação aproximadamente parabólica com o número atómico, reflectindo a contribuição dos electrões d para a ligação química, enquanto que nos lantanídeos se mantém aproximadamente constante, devido à não participação dos electrões $4f$ nas ligações. Já nos actínídeos esta variação é intermédia entre os dois casos anteriores, sendo parabólica para os actínídeos

leves e tomando um valor aproximadamente constante para maiores números atómicos. Esta natureza intermédia é devida à maior extensão das orbitais $5f$, quando comparadas com as orbitais $4f$, o que permite a participação dos electrões $5f$ nas ligações químicas dos actínídeos leves e cria uma enorme riqueza de comportamentos químicos e físicos dos seus compostos.

Uma contribuição importante dos compostos intermetálicos de urânio para o estudo da matéria condensada em geral e para a cristalochimica em particular, deriva do grande número de estruturas tipo com urânio. A classificação estrutural dos compostos intermetálicos, é importante para uma futura previsão e "desenho" de compostos com propriedades predeterminadas, mas requer a existência de estudos cristalochimicos aprofundados. O estudo sistemático de novas estruturas leva à descoberta de novos tipos de vizinhanças atómicas e ao estabelecimento de relações estrutura-propriedades, que tem já permitido a previsão e a síntese de novos compostos intermetálicos.

Além de existirem muitas estruturas tipo inicialmente identificadas em compostos com urânio, em geral com elevado número de coordenação por elementos mais leves, este elemento ocorre também num grande número de outros tipos de estruturas descritas inicialmente com outros elementos. Como exemplo, pode-se referir que apenas com a estrutura tipo Fe_2P ($ZrNiAl$) são conhecidas duas dezenas de compostos intermetá-

licos de urânio. O estudo sistemático das propriedades cristalográficas e físicas de compostos intermetálicos isoestruturais conduz também ao estabelecimento de novas relações estrutura-propriedades.

Um primeiro resultado da tentativa de estabelecer uma correlação entre as estruturas e as propriedades físicas de compostos intermetálicos de urânio foi o diagrama de Hill para compostos binários. Assim, Hill verificou que, em geral, o aparecimento de ordem magnética em compostos binários de urânio dependia fundamentalmente da distância urânio-urânio. O aparecimento de comportamento antiferro ou ferromagnético praticamente só ocorria para distâncias U-U acima de $3.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$, enquanto que abaixo deste valor os compostos eram normalmente paramagnéticos. Este tipo de comportamento foi depois explicado como devido à sobreposição das orbitais $5f$, favorecida abaixo do limite de Hill, que não permite o carácter localizado dos electrões $5f$ e, conseqüentemente, dificulta o estabelecimento da ordem magnética. Contudo, o aparecimento de um número cada vez maior de excepções, principalmente em compostos intermetálicos ternários, levou a que se tivessem de considerar outro tipo de interações para além da sobreposição directa $5f-5f$, nomeadamente a hibridação entre as orbitais $5f$ dos átomos de urânio e as orbitais d ou p dos seus vizinhos próximos.

O estudo de compostos intermetálicos de urânio também levou à descoberta

* Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, P-2686-953 Sacavem, Portugal

de novos comportamentos físicos. Referem-se de seguida, a título de exemplo, três casos de compostos ou famílias de compostos de urânio com comportamentos físicos particularmente interessantes.

O composto UFe_4Al_8 , de estrutura cristalográfica tetragonal, apresenta um comportamento ferromagnético abaixo da temperatura de 150 K com uma estrutura magnética complexa. A sua estrutura magnética, determinada por difracção de neutrões, revelou que os momentos magnéticos dos átomos de urânio e de ferro não estão alinhados paralelamente, mas sim aproximadamente perpendiculares, com os do urânio orientados ferromagneticamente segundo o eixo cristalográfico a (ou b) e os de ferro ordenados quase antiferromagneticamente segundo b (ou a), mas com um pequeno ângulo que os faz contribuir também para o ferromagnetismo. Um estudo pormenorizado das propriedades magnéticas, de transporte eléctrico e de espectroscopia de Mössbauer em monocristais deste composto mostrou que, em consequência das interacções magnéticas complexas, existe uma grande anisotropia magnética não só entre as direcções a e c , mas também no plano a - b . Esta anisotropia a

baixa temperatura provoca, quando da aplicação de um campo magnético, um comportamento inédito dos domínios magnéticos que ficam bloqueados num estado metaestável intermédio, orientados perpendicularmente ao campo aplicado, geometria esta que, *a priori*, seria uma das menos favoráveis energeticamente. O estudo das estruturas e do comportamento magnético neste tipo de compostos permite o desenvolvimento de modelos teóricos das interacções magnéticas e o avanço da compreensão de novos materiais como supermagnetes.

Outro exemplo de comportamento das propriedades físicas menos comum e relevante em estudos de matéria condensada é dado pelos sistemas ditos fermião pesado, em que os electrões de condução apresentam massas efectivas várias ordens de grandeza superior não só à dos electrões livres como mesmo à dos electrões nos sistemas metálicos habituais. Este comportamento deve-se à contribuição dos electrões f em bandas relativamente estreitas que podem dar origem a um grande pico na densidade de estados electrónicos junto ao nível de Fermi. Esta grande densidade de estados provoca um enorme aumento do coeficiente linear do calor específico, e os electrões comportam-se como

se a sua massa tivesse um valor entre 10 e 100 vezes superior ao dos metais simples. Além deste tipo de comportamento, existem sistemas de fermiões pesados com ordem antiferromagnética e com fases supercondutoras a baixa temperatura, o que tem atraído imenso interesse pelo estudo destes sistemas. Dos seis sistemas de fermiões pesados que apresentam superconductividade a baixas temperaturas cinco são compostos de urânio e destes, quatro apresentam a rara coexistência entre superconductividade e antiferromagnetismo. O estudo deste tipo de compostos tem produzido importantes avanços na compreensão da superconductividade e do magnetismo.

Por último, como exemplo também muito interessante, refere-se o composto intermetálico de UGe_2 recentemente reportado como um ferromagnete itinerante abaixo da temperatura de 52 K mas que se pode transformar num superconductor, desde que seja aplicada uma pressão acima de 1.0 GPa. Embora seja um trabalho muito recente, a descoberta deste fenómeno abre enormes perspectivas para o estudo da superconductividade e da sua relação com o magnetismo.

O Urânio em Fase Gasosa

JOAQUIM MARÇALO (*)

EM FASE CONDENSADA, SEJA EM SOLUÇÃO ou no estado sólido, os processos químicos são claramente influenciados pelo meio denso formado pelo solvente ou pela rede. Em fase gasosa, em particular num sistema funcionando a baixas pressões como um espectrómetro de massa, podem estudar-se as

propriedades químicas intrínsecas de espécies iónicas na ausência de factores de perturbação devidos ao meio.

No Departamento de Química do ITN temos vindo a utilizar a espectrometria de massa para estudar a reactividade em fase gasosa de iões das séries dos

lantânídeos e dos actínídeos com diferentes moléculas orgânicas, examinando os mecanismos, a cinética e a energética das reacções. O objectivo tem sido tentar compreender os padrões de reactividade dos iões metálicos do bloco f através da sua relação com as estruturas electrónicas dos iões. Simultanea-

* Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém

mente, temos estudado a química em fase gasosa de novas espécies organometálicas daqueles elementos, procurando diferenças e semelhanças com sistemas equivalentes em fase condensada.

A técnica experimental de que dispomos, a espectrometria de massa de ressonância ciclotrónica de iões com transformada de Fourier (FT-ICR/MS) [1], emprega um campo magnético e um campo eléctrico estáticos para confinar 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 ímã supercondutor. A armadilha ou célula de confinamento de iões é formada por três pares de pratos em oposição que têm funções específicas de confinamento ("trapping"), excitação e detecção dos iões a serem analisados. 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 com uma frequência que é função da respectiva razão massa/carga ($\omega_c = qB/m$), enquanto que o campo eléctrico gerado por um potencial electrostático aplicado aos pratos de "trapping" mantém o ião num fosso de potencial na direcção axial. Quando os iões presentes na célula são sujeitos a um campo eléctrico oscilante de radiofrequências transmitido através dos pratos de excitação, verifica-se ressonância com as frequências de ciclotrão dos iões, a que corresponde uma 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 con-

vertidas em massas e abundâncias iónicas.

Devido à sua capacidade de confinamento de iões e de realização de sequências complexas de manipulação desses mesmos iões, tais como ejeção, aceleração-excitação e colisão com espécies neutras, a técnica FT-ICR/MS é especialmente adequada para obter informação sobre a cinética, os mecanismos e a energética de reacções ião/molécula na fase gasosa.

Convém mencionar que numa reacção ião/molécula em solução, devido ao efeito da solvatação, haverá sempre uma barreira de activação inicial a ultrapassar. Em fase gasosa, na ausência de solvente, entre um ião e uma molécula neutra estabelece-se uma força atractiva a longa distância do tipo ião-dipolo induzido (a que pode acrescer uma interacção ião-dipolo permanente ou ião-quadrupolo, consoante o caso) que origina inicialmente um fosso na superfície de energia potencial. Essa energia pode ser superior a quaisquer barreiras de activação presentes e, assim, as reacções ião/molécula em fase gasosa podem ser até duas ordens de grandeza mais rápidas do que em solução.

Num espectrómetro de massa FT-ICR, devido às baixas pressões de trabalho, os processos reaccionais ião/molécula são bimoleculares e sequenciais. Além disso, devido ao grande excesso de moléculas neutras relativamente aos iões, as reacções seguem cinéticas de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidade k obtidas em estudos cinéticos são habitualmente comparadas com constantes teóricas de velocidade de colisão k_L (Langevin) ou k_{ADO} ("Average Dipole Orientation"), determinadas a partir do tipo de interacções presentes num dado sistema ião/molécula. Define-se assim uma eficiência de reacção k/k_L ou k/k_{ADO} que representa a fracção das colisões ião/molécula que são efectivas na formação dos produtos de reacção.

O espectrómetro de massa FT-ICR existente no Departamento de Química do ITN encontra-se em operação desde finais de 1991 e refira-se que as primei-

ras experiências realizadas envolveram precisamente a produção de iões de urânio por dessorção com laser a partir de urânio metálico e o estudo das reacções dos iões formados com benzeno. De então para cá, no que se refere ao urânio em fase gasosa ou, mais exactamente, à química de iões de urânio em fase gasosa, foram estudadas reacções de iões de urânio (U^+ e U^{2+}) e de óxidos de urânio (UO^+ e UO_2^+) com arenos [2], de iões de urânio (U^+) e óxidos de urânio (UO^+ e UO_2^+) com álcoois [3], clorobenzeno [4], ferroceno e pentacarbonilo de ferro [5], e a formação do ião uranilo UO_2^{2+} "nu" [6].

Este último trabalho com o ião uranilo constitui um bom exemplo do que pode ser um estudo de química de iões em fase gasosa, pondo também em evidência as potencialidades da técnica de FT-ICR/MS, pelo que descreveremos em seguida, sumariamente, os seus principais resultados.

O ião uranilo UO_2^{2+} é provavelmente a espécie mais comum ao nível da química de coordenação do urânio, tendo por isso sido amplamente estudado em solução e no estado sólido, desconhecendo-se, no entanto, ao tempo da realização deste trabalho, a existência e as propriedades termoquímicas básicas do ião isolado ou "nu", facto este que nos levou a tentar observá-lo experimentalmente em fase gasosa e a caracterizá-lo temoquimicamente. Assim, verificámos que era de facto possível gerar no espectrómetro de massa FT-ICR a espécie UO_2^{2+} isolada, por reacção com O_2 ou com N_2O de iões U^{2+} produzidos por dessorção/ionização com laser de urânio metálico. Na reacção com oxigénio observou-se a formação inicial de UO_2^{2+} com uma eficiência $k/k_L = 1,0$, espécie que por sua vez reagia com uma nova molécula de O_2 para dar então o ião UO_2^{2+} , desta vez com uma baixa eficiência $k/k_L = 0,04$; num terceiro passo, o ião UO_2^{2+} reagia por transferência electrónica com uma nova molécula de O_2 para dar UO_2^+ e O_2^+ , com uma eficiência $k/k_L = 0,35$. No caso da reacção com N_2O , verificou-se que no primeiro passo se formavam 80% de UO_2^{2+} e 20% de UN^+ com uma eficiência $k/k_{ADO} = 1,0$; o

ião UO_2^{2+} reagia então como uma nova molécula de N_2O para dar o ião uranilo UO_2^{2+} , de novo com uma eficiência $k/k_{ADO} = 1,0$, a que se seguia, tal como no caso do oxigénio, um processo de transferência electrónica para dar UO_2^+ e N_2O^+ , desta vez com uma baixa eficiência $k/k_{ADO} = 0,03$. Foi estudada também a oxidação de U^{2+} com CO_2 , mas neste caso observou-se que a reacção parava no passo inicial de formação de UO^{2+} ($k/k_t = 0,8$). A partir das reacções observadas, e considerando que nas condições experimentais utilizadas apenas podem ocorrer reacções exotérmicas ou atérmicas, foi possível obter uma estimativa da entalpia de formação do ião uranilo $\Delta H_f^\circ(UO_2^{2+}) = 1552 \pm 251$ kJ/mol e, conseqüentemente, da segunda energia de ionização do dióxido de urânio $2^\circ EI(UO_2) = 15,4 \pm 2,6$ eV. Atendendo aos erros relativamente elevados destas estimativas, o estudo incluiu também cálculos teóricos que se mostraram concordantes com os valores das estimativas. A obtenção do ião uranilo isolado foi também tentada e conseguida usando um espectrómetro de massa

de quatro sectores e configuração BEBE, usando a técnica de "charge-stripping" a partir de iões UO_2^+ .

O trabalho no Departamento de Química do ITN no domínio da química de iões em fase gasosa de lantanídeos, de urânio e outros actinídeos, usando a técnica FT-ICR/MS, prossegue procurando estudar sistemas, tais como "clusters" e complexos organometálicos, que se aproximem das espécies conhecidas em fases condensadas, usando novas técnicas de ionização como "electrospray" para aceder a espécies de partida menos estáveis e a estudos de especiação de actinídeos em solução, e expandindo os estudos até agora efectuados com iões simples de urânio e tório a outros elementos da série dos actinídeos, tais como protactínio, neptúnio, plutónio, amerício e cúrio.

Agradecimentos

Todo o trabalho com o urânio em fase gasosa no Departamento de Química do ITN foi ou continua a ser realizado com a participação de António Pires de

Matos, João Paulo Leal, José Manuel Carretas, Maria da Conceição Vieira e Marta Santos. Partes do trabalho foram efectuadas com a colaboração dos grupos do Prof. Helmut Schwarz da Technische Universität Berlin e do Prof. Alan G. Marshall do National High Magnetic Field Laboratory – Florida. O trabalho tem tido o apoio financeiro da JNICT/FCT e da NATO.

Referências

- [1] J. Marçalo, Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química) **1997**, 66, 32-41.
- [2] J. Marçalo, J. P. Leal, A. Pires de Matos, A. G. Marshall, Organometallics **1997**, 16, 4581-4588.
- [3] J. M. Carretas, J. Marçalo, A. Pires de Matos, A. G. Marshall, artigo em preparação.
- [4] M. Santos, J. Marçalo, A. Pires de Matos, resultados não publicados.
- [5] M. C. Vieira, J. Marçalo, A. Pires de Matos, J. Organomet. Chem. **2001**, no prelo.
- [6] H. H. Cornehl, C. Heinemann, J. Marçalo, A. Pires de Matos, H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1996**, 35, 891-894.

Urânio (VI):

Luminescência e fotoquímica em sólidos e em solução

M. EMÍLIA AZENHA, HUGH D. BURROWS E M. DA GRAÇA MIGUEL^(*)

A DESCOBERTA DE URÂNIO FOI ANUNCIADA em 1789 [1]. Só 16 anos depois, foi publicado o primeiro artigo sobre uma reacção fotoquímica de um composto de urânio, a transformação do sulfato ou nitrato de uranilo, na presença de etanol, a uma outra forma [2]. Hoje, sabemos que a reacção envolve a fotooxidação do etanol para formar acetaldeído, com formação de urânio U(IV). Em solução na presença do ar, o urânio(VI) é o estado de oxidação mais

estável, e a forma mais comum é o ião uranilo (UO_2^{2+}). Esta espécie tinha um papel importante no desenvolvimento das ideias sobre espectroscopia e a dispersão de luz no século XIX, e como indicado na introdução tais investigações pela família Becquerel resultaram na descoberta da radioactividade em 1896. Mais pormenores desses estudos são discutidos na introdução e num outro artigo [3]. A aplicação mais importante de urânio nesta altura era na coloração

de vidro [4]. É o urânio(VI) que é o estado de oxidação mais importante. A fotoquímica do ião uranilo também teve um papel importante no projecto Manhattan na separação de ^{235}U para efeitos nucleares [3,5].

Nesta comunicação focámos algumas áreas de estudo, como a luminescência e a fotoquímica de urânio(VI), realizadas pelo grupo de Coimbra nos últimos 28 anos. Começámos com uma discussão das propriedades fotofísicas em geral.

* Departamento de Química; Universidade de Coimbra; 3004-535 Coimbra

Em meio ácido na ausência de outros ligandos a espécie dominante é $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ que tem uma absorção relativamente fraca entre 400 e 500 nm, e absorções mais fortes no ultravioleta [6]. Com complexação com outros ligandos, a estrutura da banda no visível é função da simetria de coordenação [7]. Depois de absorção, o urânio(VI) mostra uma emissão nos comprimentos de onda acima de 500 nm. A cor e o espectro são dependentes no tipo de coordenação. No caso do ião urânio em solução, há uma emissão estruturada entre 500 e 650 nm, com espectro e rendimento quântico dependente dos ligandos coordenados e do solvente [3,7]. O tempo de vida da luminescência varia entre poucos microsegundos em água até ms em algumas matrizes sólidas. Na presença de compostos orgânicos, como álcoois, o tempo de vida é ainda mais curto devido à supressão dinâmica da luminescência [8].

O ião urânio excitado também tem uma absorção estruturada na zona de 570 nm, que tem aplicações potenciais como padrão de coeficientes de absorção molar das espécies transientes [6,9].

Considerámos seguidamente alguns aspectos do urânio(VI) no estado sólido.

Os compostos sólidos de urânio existem no meio ambiente, em rochas, minérios e águas subterrâneas.

Nos minérios as formas óxido são as mais abundantes. O estado de oxidação (VI), é como em solução, o mais importante e espécies sólidas com o grupo (O=U=O) na rede são as mais frequentes.

Podemos, no entanto, ter sólidos cristalinos onde o urânio (VI) substitui parcialmente outro ião na rede, existindo assim sob a forma de uranatos (UO_6^{6-} ; UO_4^{2-}), respectivamente em redes de perovskites ordenadas ou "rocklattices" e esquelites. Nestes sistemas as distâncias urânio-oxigénio são iguais ($\sim 2.0\text{\AA}$) e maiores que no ião urânio ($\sim 1.7\text{\AA}$).

Em perovskites ordenadas do tipo $\text{A}_2\text{B}'\text{B}'\text{O}_6$, B e B' ocupam posições perfeitamente octaédricas e assim o urânio

pode substituir alguns iões de raio iónico semelhante, na posição B'[10-12].

Em esquelites activadas com urânio ($\text{CaWO}_4:\text{U}$; $\text{SrWO}_4:\text{U}$; $\text{BaWO}_4:\text{U}$), o grupo uranato (UO_4^{2-}), tem coordenação tetraédrica.

A luminescência de compostos químicos é uma propriedade muito importante e assim, pela sua elevada sensibilidade pode ser usada como método analítico.

Em compostos de urânio, a luminescência permite não só detectar a sua existência, como também qual o grupo emissor existente na rede cristalina; e permite ainda a validação de um modelo de transições não radiativas através de um estado de transferência de carga (CT), para lantanídeos com carga efectiva na rede cristalina diferente de zero [12-16].

Existe uma relação entre o grupo com urânio e a cor de emissão. Emissão verde é característica do grupo urânio (UO_2^{2+}) e uranato (UO_6^{6-}), emissão vermelha do grupo UO_4^{2-} e emissão laranja existe em compostos do tipo volframite ($\text{MgWO}_4:\text{U}$), onde o urânio é coordenado por seis oxigénios, mas a coordenação é considerada (4+2), isto é, com quatro ligações iguais mais curtas ($\sim 1.8\text{-}1.9\text{\AA}$) e duas mais longas ($\sim 2.2\text{\AA}$) [13,14].

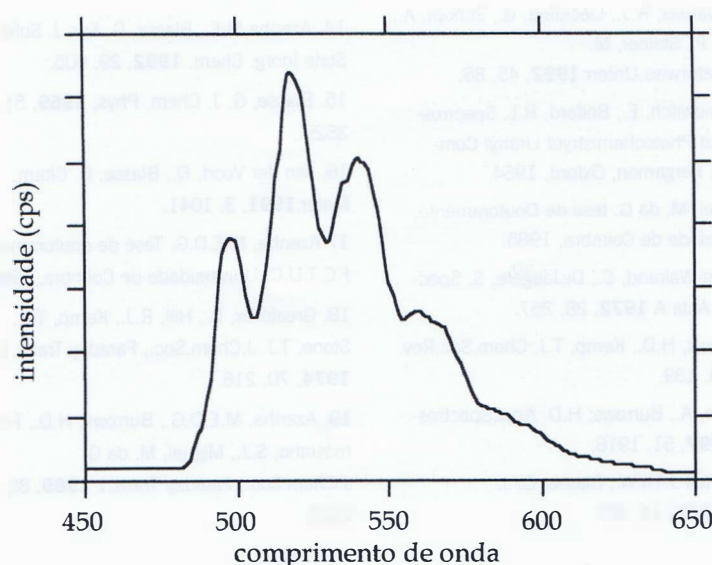
Apesar da emissão de UO_6^{6-} ser verde como em compostos de urânio, o espectro apresenta estrutura vibrónica diferente. Em uranatos o acoplamento vibrónico existe com diferentes fonões de rede, além do modo simétrico (O-U-O). No espectro de emissão do grupo urânio a progressão vibracional simétrica é a mais pronunciada no espectro.

O padrão da estrutura vibrónica do espectro de emissão permite determinar a natureza do centro emissor UO_x .

Com a síntese de perovskites $\text{SrLaMgNbO}_6:\text{U}^{6+}$; $\text{Sr}_2\text{MgWO}_6:\text{U}^{6+}$; $\text{NaSrMgIO}_6:\text{U}_{6+}$, onde urânio apresenta carga efectiva positiva ($\text{U}_{\text{Nb}^{+}}$), neutra ($\text{U}_{\text{W}^{0}}$) e negativa ($\text{U}_{\text{I}^{-}}$) respectivamente, foi possível validar o modelo de transições não radiativas para iões excitados em estados de transferência de carga (CT). O modelo prevê que Eu^{3+} ou outros iões lantanídeos excitados numa banda (CT) têm uma eficiência quântica menor quando apresentam carga efectiva positiva e eficiência quântica maior para carga efectiva negativa na rede; esta diferença foi atribuída à maior ou menor probabilidade de relaxação não radiativa através do estado CT [12,14,16].

O estudo com as referidas perovskites, e alargado a outras estruturas cristalinas, teve como base o cálculo da T^* (temperatura de supressão de lumines-

figura 1 Espectro de emissão de urânio(VI) no zeólito USY ($\lambda_{\text{exc}}=337\text{nm}$; $T=4.2\text{K}$)



cência de urânio VI), do deslocamento de Stokes, das frequências vibracionais simétricas de U-O e do factor de Huang-Rhys, que nos dá indicação dos factores de Franck-Condon.

Este estudo teve grande interesse prático na síntese de novos materiais fósforos usados na indústria (ex. fósforos usados na televisão).

Foram posteriormente apresentados estudos de urânio em cavidades de zeólitos (Y, ZSM-20). Este estudo foi movido pelo interesse na descontaminação de solos, conhecimento das espécies adsorvidas e sua estabilização em relação à migração para lençóis de água e ainda no possível uso em catálise [17].

No estado fundamental o ião urânio é oxidante fraco ($E^{\circ} +0,16$ V para o par UO_2^{2+}/UO_2^{+} em meio ácido), mas no estado excitado é oxidante forte ($E^{\circ} +2,6$ V) [3], e apresentando assim a capacidade de fotooxidar várias espécies. É conveniente distinguir fotooxidação de complexos, como o oxalato de urânio, e reacções bimoleculares de urânio excitado [8]. Dentro das reacções do estado

excitado do ião urânio, os mecanismos mais importantes de fotooxidação envolvem transferência de átomos de hidrogénio ou transferência de electrões [3,8]. Também existe a possibilidade de transferência de energia, sendo, contudo, um processo menos importante.

Em estudos de fotooxidação de alcoóis primários e secundários em solução aquosa pelo ião urânio, o envolvimento de um mecanismo de abstracção de hidrogénio foi indicado pela detecção de radicais correspondentes aos alcoóis por espectroscopia de RPE [18], pelo efeito de energia da ligação C-H na velocidade da reacção, e pela observação de um efeito isotópico [19]. Em termos de aplicações práticas esta reacção foi utilizada na presença dum campo magnético para separação isotópica [20]. Também no caso de um alcool polimérico, a reacção tem aplicação potencial aplicação em copolimerização de enxerto [21]. Uma outra aplicação importante que envolve a abstracção de hidrogénio pelo ião urânio excitado é a fotoclivagem de ácidos nucleicos, como ADN [22], processo que permite a determi-

nação da sequência de bases em matéria genética.

Foi observado que a fotooxidação pelo ião urânio excitado de muitos iões metálicos, como Mn(II) [23], e de haleto, e pseudohaleto, como Br^{-} e SCN^{-} [24,25], envolve a transferência de electrão. O passo inicial envolve a formação de um par radicalar, seguido pela transferência inversa ou por separação dos radicais, e por fim as reacções de formação dos produtos finais. A aplicação desta reacção no tratamento fotoquímico de poluentes utilizando luz visível foi confirmada no caso dos clorofenóis [26], e estudos em progresso mostram que o sistema também é efectivo no tratamento fotoquímico de herbicidas baseados nas 1,3,5-triazinas [27].

A história da fotoquímica do ião urânio começou há duzentos anos, mas continua a dar novidades em diversas áreas de natureza prática. Não podemos encobrir o elemento urânio. O urânio existe. A química pode ser utilizada para o bem ou para o mal. Está dentro das nossas mãos.

- Klaproth, M.H. *Krells. Ann.* **1789** ii 387.
- Bucholz, A. *Ann.Chim.Phys.* **1805** 56, 142.
- Burrows, H.D., Formosinho, S.J., Pinto Coelho, F., Miguel, M da G., Azenha, M.E.D.G. *Mem.Acad.Ciência Lisboa* **1989** XXX, 33.
- Schwanker, R.J., Lieckfeld, G., Schopf, A., Schoffl, P., Steiner, M. *Math.Naturwiss.Unterr.* **1992**, 45, 88.
- Rabinowitch, E., Belford, R.L. *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, Pergamon, Oxford, 1964.
- Miguel, M. da G. tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1985.
- Gortler-Walrand, C., DeJaegere, S. *Spectrochim.Acta A* **1972**, 28, 257.
- Burrows, H.D., Kemp, T.J. *Chem.Soc.Rev.* **1974**, 3, 139.
- Bakac, A., Burrows, H.D. *Appl.Spectroscopy* **1997**, 51, 1916.
- de Hair J.Th.W., Blasse, G. J. *Lumin.* **1976**, 14, 307.
- Bleijenberg, K.C. *Struct. Bonding* **1980**, 42, 97.
- Azenha, M.E., van der Voort, D., Blasse, G., J. *Solid State Chem.* **1992**, 101, 190.
- Blasse, G. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 129, 115; *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1280; **1968**, 115, 738.
- Azenha, M.E., Blasse, G. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 605.
- Blasse, G. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 3529.
- van der Voort, D., Blasse, G. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 1041.
- Azenha, M.E.D.G. Tese de doutoramento, F.C.T.U.C, Universidade de Coimbra, **1998**.
- Greatorex, D., Hill, R.J., Kemp, T.J., Stone, T.J. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1* **1974**, 70, 216.
- Azenha, M.E.D.G., Burrows, H.D., Formosinho, S.J., Miguel, M. da G. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1* **1989**, 85, 2625.
- Buchachenko, A.L., Khudyakov, I.. *Acc.Chem.Res.* **1991**, 24, 177.
- H.D. Burrows, H.D., S.J. Formosinho, S.J., Saraiva, P.M. *J.Photochem.Photobiol.:A Chemistry* **1992**, 63, 67.
- Nielsen, P., Hiort, C., Sonnichsen, S.H., Buchardt, O., Dahl, O., Nordén, B. *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, 114, 4967.
- Burrows, H.D., Formosinho, S.J., Miguel, M.da G., Pinto Coelho, F. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1* **1976**, 72, 163.
- Burrows H.D., Pedrosa de Jesus, J.D. *J.Photochem.* **1976**, 6, 265.
- Burrows, H.D. *Inorg.Chem.* **1990**, 29, 1549.
- Sarakha, M., Bolte, M., Burrows, H.D. *J.Phys.Chem.A* **2000**, 104, 3142.
- Azenha, M.E.D.G., Coimbra, R., Rodrigues, A.E., Burrows, H.D., Canle L., M., Fernández, M.I., García, M.V., Santaballa, J.A. *VI Encontro de Fotoquímica da SPQ, Monte de Caparica, Maio 2001*.

Interacção do ião uranilo com ácidos hidroxicarboxílicos de relevância biológica

VICTOR M. S. GIL (*)

Introdução

Nesta comunicação, registam-se os principais métodos e resultados da investigação realizada sobre complexos de urânio(VI) com a participação do autor [1-8]. Além do interesse científico, estes complexos têm relevância prática, quer no domínio ambiental (por exemplo, na remoção do elemento urânio de solos e, em particular, como modelos para a acção de ácidos húmicos), quer no âmbito biológico (por exemplo, no combate à intoxicação por urânio). O seu interesse químico decorre, desde logo, da geometria linear do oxoião uranilo, UO_2^{2+} , forma habitual do centro metálico nos complexos, com ligandos no plano equatorial, assim como da competição entre a complexação e reacções de hidrólise com formação de várias espécies (uranatos) em função do pH.

Os ligandos utilizados até agora foram os ácidos α -hidroxicarboxílicos mais conhecidos: ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico, ácido *meso*-tartárico e ácido cítrico. Presentemente, estende-se o estudo a ácidos derivados de açúcares e a outras espécies de interesse biológico como pequenos péptidos.

Os objectivos principais do estudo realizado foram: a especiação em solução aquosa, função das condições de concentração e pH; a determinação da estrutura e estabilidade relativa dos complexos formados; a caracterização dos equilíbrios de ácido-base relacionados com a desprotonação dos grupos -OH; a cinética de permuta intermolecular (envolvendo o ligando livre) e intramolecular (relativa às ligações U-ligando).

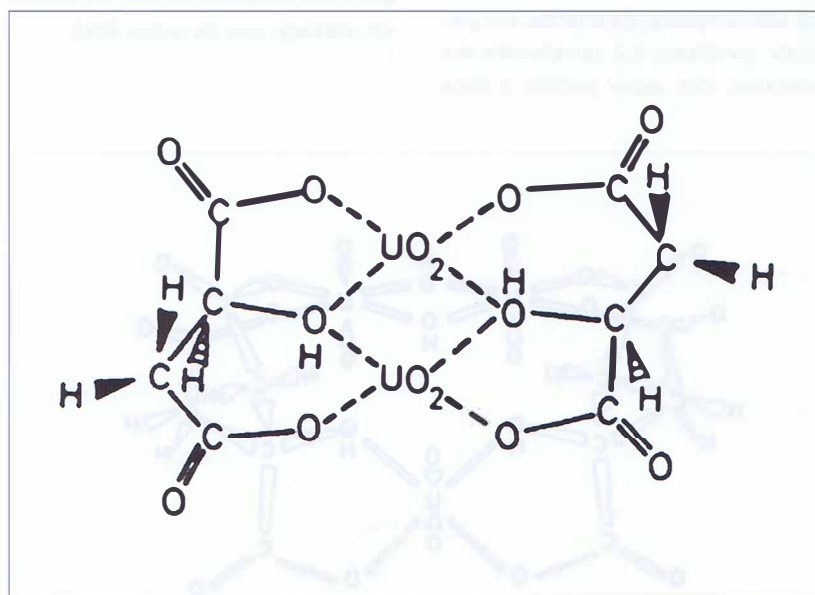
A técnica utilizada foi a espectroscopia RMN de ^{13}C e 1H , recorrendo-se também a ^{17}O nos estudos em curso. A eventual limitação aliada à utilização de uma só técnica é superada pela circunstância de os complexos em solução aquosa se encontrarem em troca lenta (na escala dos desvios químicos RMN), pelo que se obtêm espectros distintos para diferentes espécies, em oposição a técnicas centradas em grandezas médias como a potenciometria, a espectroscopia UV/V, a EXAFS (de aplicação mais recente [9]), etc. Deste modo, torna-se possível obter informação directa sobre a estequiometria e a estabilidade dos complexos através de medições de intensidade espectral.

Os locais de coordenação nos complexos são determinados a partir dos desvios químicos de ^{13}C e 1H devidos à com-

plexação. A conformação do ligando é estabelecida aproximadamente a partir das constantes de acoplamento vicinal HH. Os fenómenos de troca inter- e intramolecular foram caracterizados principalmente através do comportamento da largura dos sinais e poderão sê-lo melhor no futuro com recurso a técnicas de RMN bidimensional. A esfera de coordenação do urânio poderá vir a ser adicionalmente caracterizada através dos sinais de ^{17}O .

Resultados

Particular atenção mereceu o sistema UO_2^{2+} /malato L e o sistema UO_2^{2+} /malato D,L. Para pH inferior a 4, formam-se complexos de estequiometria 2:1 (metal:ligando) e complexos 2:2, sujeitos estes a rearranjo cis-trans favorecido por protonação de grupos carboxílicos:



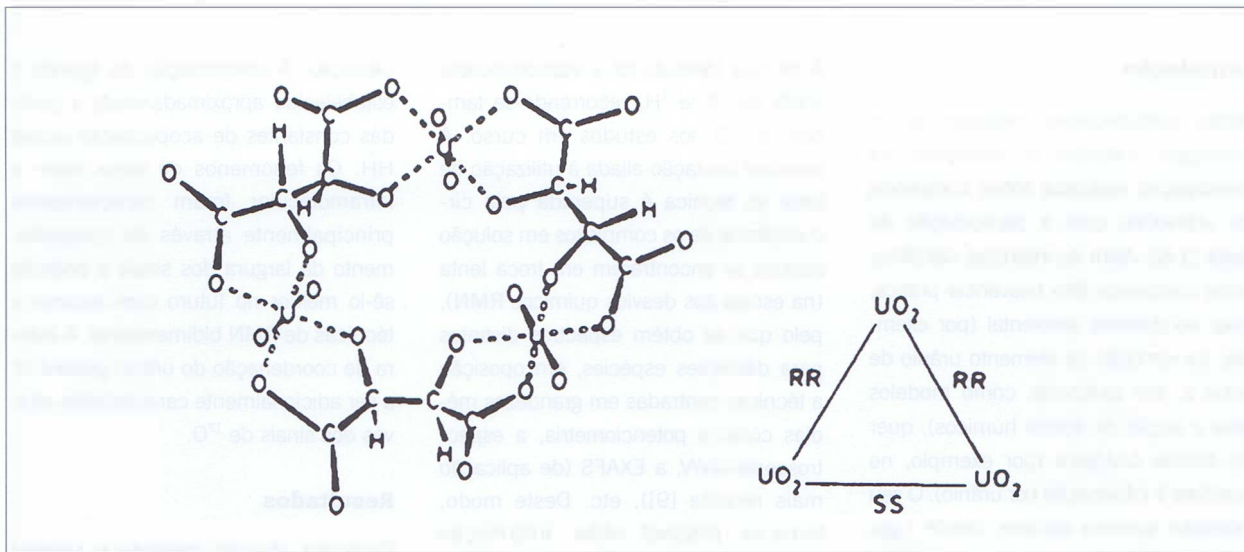
(*) Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra (Projecto PRAXIS QUI 63/96)

Por ionização de um grupo -OH, a pH entre 8 e 10, surgem as bases conjugadas destes complexos 2:2, e, a pH cerca de 11-12, novas formas por ionização de todos os grupos -OH. Para a gama de pH entre 8 e 10, encontra-se também evidência para um complexo 4:2 em

seus isómeros *cis-trans*, cuja estrutura proposta precisa de ser confirmada.

Um total de 12 complexos é detectado no sistema UO_2^{2+} /tartarato D, com concentrações relativas função do pH e das concentrações de partida. Os melhor caracterizados estruturalmente são semelhantes aos complexos 2:2 no siste-

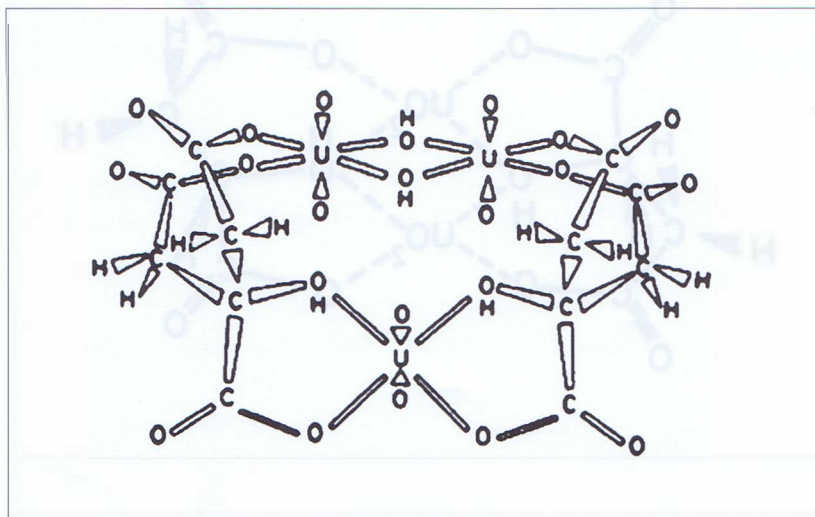
ma anterior. Quando se usa a mistura racémica como ligando, surge mais um complexo, dominante entre pH 5 e 8, em soluções 1:1. Possui três moléculas de ligando, duas em situação equivalente, originando um espectro AB (constante de acoplamento 8 Hz), e outra que mantém a simetria:



Este trímero não se forma com o tartarato meso, sistema com menos complexos, homólogos do sistema anterior e respeitando as relações de configuração esperadas para o ligando.

Com o sistema UO_2^{2+} /citrato, detectam-se seis complexos dominantes, em particular complexos 2:2 semelhantes aos anteriores mas agora sujeitos a troca

intramolecular (a pH baixo) com alternância na ligação dos grupos carboxílicos. Particular atenção mereceu a formação de um complexo muito estável (único a pH 8 numa solução 1,5:1) e que é um complexo 3:2 (um íão uranilo não alinhado com os outros dois):



Referências

1. J. Pedrosa and V.M.S.Gil, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1803 (1974).
2. M.T.Nunes, V.M.S.Gil and A.V.Xavier, Can. J. Chem. 60, 1007 (1982).
3. M.T.Nunes, V.M.S.Gil and A.V.Xavier, Inorg. Chim. Acta, 95, 13 (1984).
4. M.T.Nunes and V.M.S.Gil, Inorg. Chim. Acta, 115, 107(1986).
5. M.T.Nunes and V.M.S.Gil, Inorg. Chim. Acta, 129, 283 (1987).
6. M.T.Nunes and V.M.S.Gil, Inorg. Chim. Acta, 139, 309 (1987).
7. M.T.Nunes, Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa (1987).
8. M.T.Nunes and V.M.S.Gil, Inorg. Chim. Acta, 170, 59 (1990).
9. P.G.Allen, D.K.Shuh, J.J.Bucher, N.M.Edelstein, T.Reich, M.A.Denecke and H.Nitsche, Inorg.Chem., 35, 784 (1996).

Urânio e Catálise

JOAQUIM B. BRANCO (*)

A LIBERTAÇÃO DE POLUENTES QUÍMICOS para a atmosfera é um problema actual. Os óxidos de azoto (que se transformam em poluentes ácidos) e os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são componentes habituais destas descargas. Os processos de tratamento (destruição) mais comuns são a adsorção e a combustão térmica a alta temperatura (>1000°C), vulgarmente conhecida por incineração. Esta última, além de consumir muito combustível, apresenta como desvantagem a necessidade de um controlo rigoroso da temperatura, caso contrário formar-se-ão produtos secundários tóxicos, por exemplo dioxinas, mais nocivos para o ambiente que os próprios VOCs.

O urânio com os seus electrões 5f mais deslocalizados que os electrões 4f dos lantanídeos apresenta propriedades similares às do crómio, molibdénio ou tungsténio; as quais, em conjunto com a possibilidade de atingir altos estados de oxidação, lhe conferem propriedades catalíticas muito interessantes [1]. Por exemplo, os compostos intermetálicos de urânio (e.g. UNi₂) são activos nos processos de Fischer-Tropsch, além de armazenarem grandes quantidades de hidrogénio, e os óxidos binários de urânio são activos para a desidrogenação e desidratação de álcoois [2].

Recentemente, os óxidos de urânio demonstraram possuir potencialidades em reacções de oxidação catalítica. Estes estudos, realizados em condições experimentais apropriadas ao tratamento de efluentes industriais, mostram que os óxidos de urânio são fortes candidatos, quer para a redução de emissões NO_x, quer para a destruição de uma gama alargada de compostos orgânicos voláteis (VOCs). Os resultados obtidos mostram claramente que os catalisadores de urânio, considerados por muitos

como um fardo ambiental, podem ser muito úteis para a resolução deste problema. O urânio é também um promotor efectivo dos catalisadores multifuncionais usados nos automóveis, catalisadores de Rd e Pt, aumentando significativamente a sua resistência ao enxofre.

Resumindo:

1. Redução de emissões NO_x

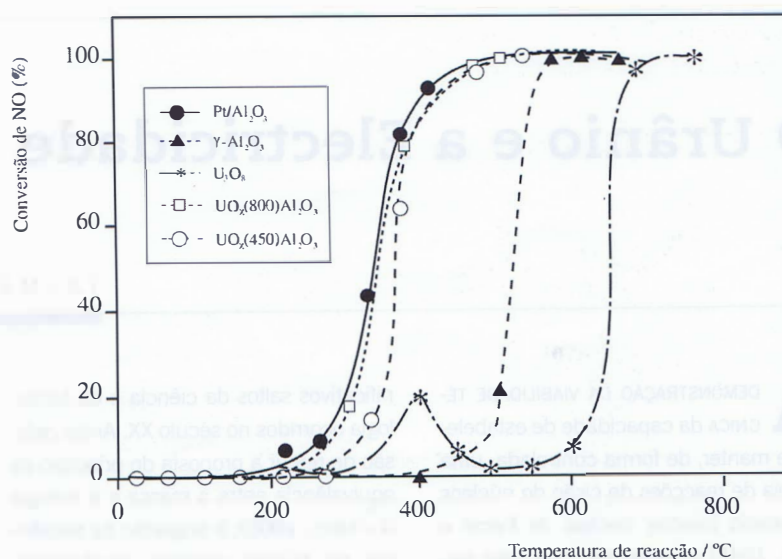
A redução catalítica de NO foi estudada sobre um novo tipo de catalisadores de óxido de urânio, UO_x (2 < x < 2.25), suportados em matrizes óxidas de elevada área superficial, os quais exibem actividades comparáveis, mas selectividades superiores às do catalisador comercial de platina, Pt/Al₂O₃, para redução dos óxidos de azoto [3]. Um dos aspectos mais relevantes é a diminuição substancial da temperatura de reacção. Por exemplo, a temperatura para uma conversão de 50% de NO diminui 300°C quando o óxido de urânio é disperso em alumina (Figura 1). O melhor catalisador

de urânio atinge 100% de conversão de NO a temperaturas inferiores a 400°C. Nestas condições a selectividade em N₂ é de 100%. Estudos de degradação dos catalisadores mostram que estes apresentam alta estabilidade térmica e uma tolerância ao enxofre muito superior à do catalisador comercial de platina.

2. Destruição de VOCs

Estudos realizados em condições experimentais apropriadas ao tratamento de efluentes industriais mostram que catalisadores à base de U₃O₈ são eficientes na destruição de uma gama alargada de compostos orgânicos voláteis (aromáticos, alcanos halogenados, alcanos) [4, 5]. As conversões obtidas são comparáveis às dos processos de combustão térmica (T > 1000 °C) e melhores que as do catalisador CuCl/KCl/SiO₂, o melhor até então descrito para a destruição de VOCs (Tabela 1). O processo de oxidação catalítica descrito opera a temperaturas muito baixas (T < 400°C) e os cata-

figura 1 Redução de NO. Influência da temperatura na actividade catalítica do catalisador [3].



* Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear; Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém; e mail: jbranco@itn.pt

lisadores de urânio são eficientes no tratamento de cargas muito diluídas de poluentes (<1%), sem suplemento adicional de combustível. A oxidação catalítica é um processo energeticamente menos intenso que a incineração, permitindo um melhor controlo dos produtos. Os únicos poluentes observados usando os óxidos de urânio são COx e HCl (este último, no caso dos compostos orgânicos clorados, facilmente removido à saída do reactor fazendo borbulhar o efluente gasoso em água). Não foram detectados outros produtos, nem mesmo ao nível de traços. Existem portanto vantagens económicas e ambientais importantes em relação a processos como a incineração, a qual mesmo nas melhores condições pode originar sub produtos tóxicos, por exemplo dioxinas. Mesmo para a destruição de alcanos de cadeia curta (os alcanos pertencem à classe de VOCs mais difícil de destruir: aromáticos > alcanos halogenados > alcanos), foi também recentemente demonstrada a eficiência de catalisadores de óxido de urânio, os quais são activos a temperaturas relativamente baixas (< 600°C). A sua actividade catalítica sofre um aumento significativo se suportados em sílica.

Estes resultados mostram claramente que os catalisadores à base de urânio, e em particular os óxidos de urânio,

podem ser a resposta para importantes problemas ambientais. Existindo processos bem estabelecidos para o manuseamento do urânio, dependentes basicamente de considerações de toxicidade química, e face a estes resultados, será a comercialização industrial deste tipo de catalisadores um objectivo utópico? Penso que não.

Referências

1. H. Collette, V. Deremince-Mathieu, Z. Gabelica, J. B. Nagy, E. G. Derouane and J.

J. Verbist, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **83** (1987) 1263-1271.

2. Ref. 6 a 12 citadas em 1.

3. S. D. Pollington, A. F. Lee, T. L. Overton, P. J. Sears, P. B. Wells, S. E. Hawley, I. D. Hudson, D. F. Lee and V. Ruddock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8** (1999) 725-726.

4. G. H. Hutchings, C. S. Heneghan, I. D. Hudson and S. H. Taylor, *Nature*, **384** (1996) 341-343.

5. S. H. Taylor and S. R. O'Leary, *Appl. Catal. B*, **25** (2000) 137-149.

tabela 1 Destruição de compostos orgânicos voláteis usando catalisadores de urânio [4].

Catalisador	VOC ^a	In (ppm) ^b	T (°C)	F (h ⁻¹) ^c	h (%) ^d
U ₃ O ₈	Clorobenzeno	10 000	350	70 000	99,7
U ₃ O ₈	Clorobutano	10 000	350	70 000	99,7
CuCl/KCl/SiO ₂	Diclorometano	10 000	350	300	98,4
U/SiO ₂	Clorobenzeno	10 000	400	70 000	99,9
0,1%Pt/Al ₂ O ₃	Clorobenzeno	398	530	30 000	92,0
U ₃ O ₈	Benzeno	10 000	400	70 000	99,9
U/SiO ₂	Benzeno	10 000	400	70 000	99,9
U/SiO ₂	Tolueno	10 000	400	70 000	99,9

a) Composto orgânico volátil.
 b) Carga à entrada do reactor.
 c) ml de VOC convertidos por ml de catalisador e por hora.
 d) Conversão.

O Urânio e a Electricidade

JAIME DA COSTA OLIVEIRA (*)

A DEMONSTRAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA da capacidade de estabelecer e manter, de forma controlada, uma cadeia de reacções de cisão de núcleos do urânio (reactor nuclear de Fermi e Zinn, 1942) constitui um dos mais sig-

nificativos saltos da ciência e da tecnologia ocorridos no século XX. Antes dele, são de referir a proposta do princípio da equivalência entre a massa e a energia (Einstein, 1905); a sugestão da existência do núcleo atómico (Rutherford,

1911); as descobertas das reacções nucleares (Rutherford, 1919), do neutrão (Chadwick, 1932) e da cisão dos núcleos do urânio em resultado da interacção com neutrões (Hahn e Strassmann, 1938); a determinação do núme-

* Investigador-coordenador do Instituto Tecnológico e Nuclear (e-mail: oliveira@itn.pt).

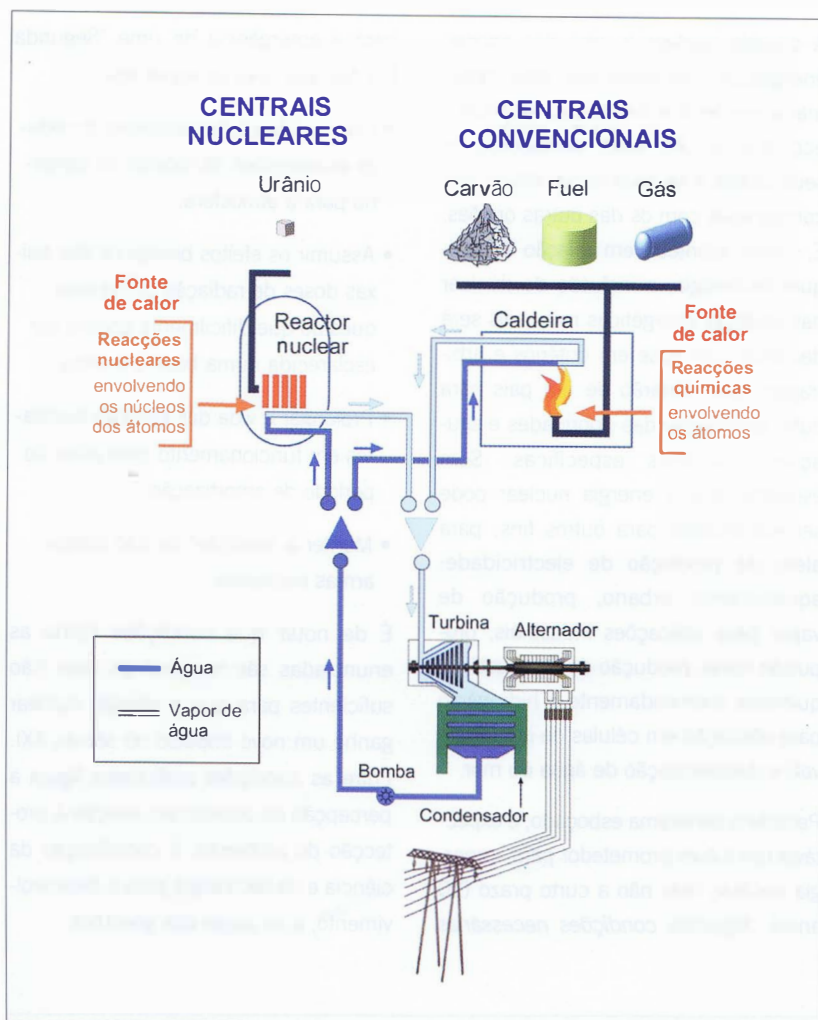


figura 1 As centrais nucleares convencionais diferem essencialmente na fonte de calor

ro de neutrões emitidos por cisão (Frédéric Joliot, Halban e Kowarski, 1939); e a transmutação do urânio-238 em plutônio-239 (Seaborg, Kennedy, Wahl e Segré, 1940).

O desenvolvimento da energia nuclear tem permitido alargar a base de recursos naturais (urânio) e artificiais (plutónio) utilizáveis para a produção de energia. No vasto conjunto de actividades englobadas na expressão "energia nuclear", avulta a concepção, construção e exploração de reactores e o fornecimento de serviços do ciclo do combustível. Este ciclo pode ser subdividido em três fases principais: (1) as operações que são realizadas a montante da utilização no reactor, desde a extracção e tratamento de minerais de urânio até à fabricação dos elementos de combustível, passando pela purificação, conversão e (eventualmente) enriquecimento do urânio no isótopo U-235; (2) a utilização no reactor; (3) as operações realizadas a

jusante da utilização, que compreendem a armazenagem do combustível usado e, no ciclo fechado, o reprocessamento deste combustível, o (eventual) reenriquecimento do urânio recuperado, a utilização do plutónio produzido para efeito da fabricação de elementos de combustível à base de óxidos mistos de urânio e plutónio e a armazenagem dos resíduos radioactivos.

Para fazer uma ideia do notável progresso verificado no aproveitamento do potencial energético do urânio – no sector onde tem tido maior impacto, que é a produção de electricidade –, é conveniente ter presente que a primeira ligação de um reactor nuclear a uma rede eléctrica (Obninsk, ex-URSS, 5 MWe) aconteceu doze anos após o funcionamento da "pilha" de Fermi. Em 1954, arrancou o primeiro dos quatro grupos electroprodutores (com uma potência unitária de 50 MWe) da central nuclear de Calder Hall, Reino Unido. Em 1 de

Janeiro de 2000, estavam em funcionamento 433 grupos nucleares em 30 países (a que correspondia uma potência instalada de 349 GWe, sendo mais de 80% nos países da OCDE) e estavam em construção outros 37 grupos (31 GWe). Em 1999, as centrais nucleares produziram 2401 TWh (16% da electricidade produzida no mundo, variando esta percentagem entre 4% e 75% nos países da OCDE, com um valor médio de 24%).

Entre as forças que configurarão o futuro da Humanidade, ocupam posição destacada o *crescimento demográfico* (prevê-se que o número de habitantes da Terra aumente de cerca de 6.000 milhões em 2000 para cerca de 10.000 milhões em 2050), o *desenvolvimento económico e social* e a *degradação do ambiente*. Os serviços energéticos são essenciais para o desenvolvimento económico, prevendo-se que, em 2020, as necessidades de energia primária

aumentem cerca de 10% nos países industrializados e dupliquem nos países em vias de desenvolvimento. Quanto à procura de electricidade, as previsões apontam para um aumento de 30% nos primeiros e para a triplicação dos consumos nos segundos. Isto implica a necessidade de duplicar, até 2020, a potência eléctrica instalada no mundo (que é, hoje, próxima de 3000 GWe), sem contar com a substituição de instalações obsoletas (com uma potência unitária de 600 GWe). Consequentemente, é recomendável:

- Manter todas as opções energéticas em aberto;
- Promover a competição entre as diversas opções energéticas.

Com efeito, o conceito de desenvolvimento sustentável corresponde mais ao itinerário de uma viagem do que a um destino. O objectivo imediato deve ser o de tomar as medidas convenientes para alargar o leque das opções disponíveis, em vez de suprimir nem que seja uma delas.

A energia nuclear é uma das opções energéticas cuja viabilidade está confirmada, em termos científicos, técnicos e económicos. As suas vantagens, os seus custos e os seus riscos devem ser comparados com os das outras opções. E, como acontece em relação a qualquer tecnologia, a inclusão do nuclear nas políticas energéticas nacionais será decidida com base em critérios e arbitragens que variarão de um país para outro em função das prioridades e situações nacionais específicas. Sem esquecer que a energia nuclear pode ser aproveitada para outros fins, para além da produção de electricidade: aquecimento urbano, produção de vapor para aplicações industriais, propulsão naval, produção de combustíveis químicos (nomeadamente o hidrogénio para utilização em células de combustível) e dessalinização de água do mar.

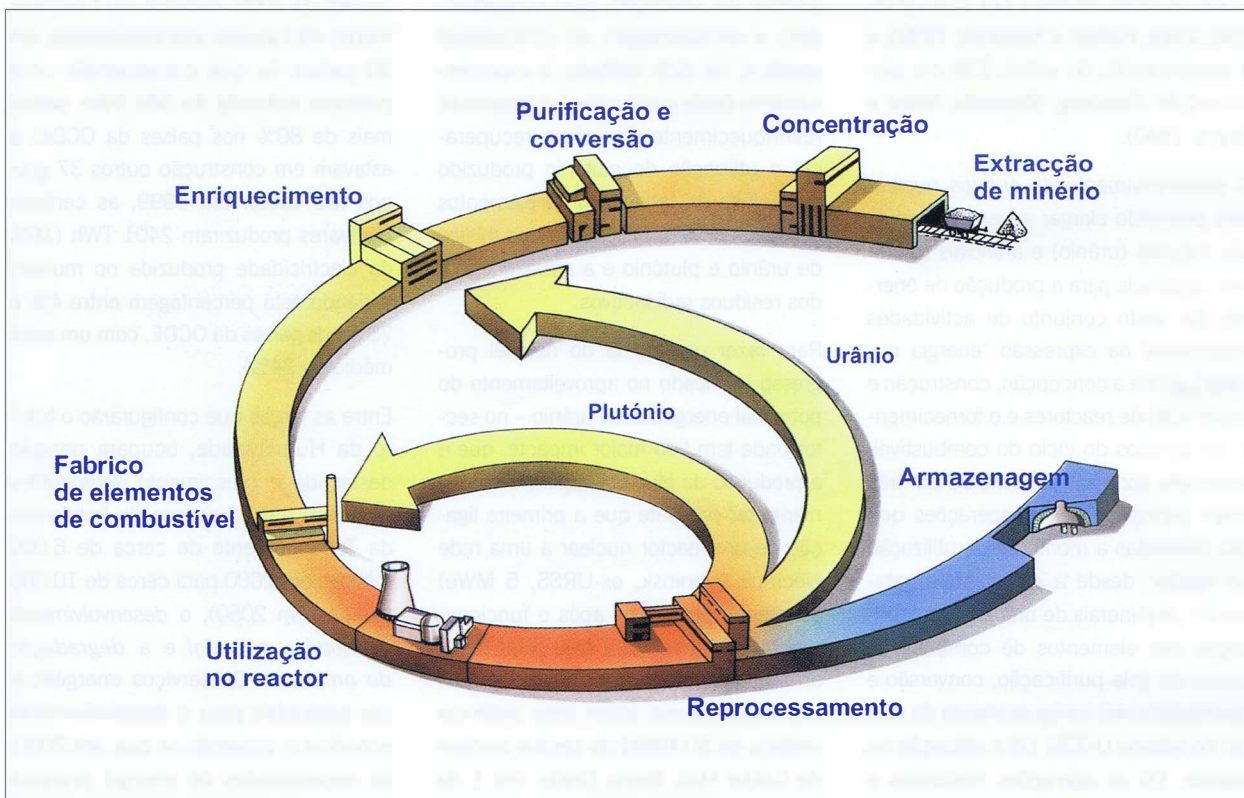
Perante o panorama esboçado, é expectável um futuro promissor para a energia nuclear, mas não a curto prazo (20 anos). Algumas *condições necessárias*

para a emergência de uma "Segunda Era Nuclear" são as seguintes:

- Levar a sério a necessidade de reduzir as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera;
- Assumir os efeitos biológicos das baixas doses de radiação como uma questão que dificilmente poderá ser esclarecida numa base científica;
- Prolongar a vida das centrais nucleares em funcionamento para além do período de amortização;
- Manter a "tradição" de não utilizar armas nucleares.

É de notar que condições como as enunciadas são necessárias mas não suficientes para que a energia nuclear ganhe um novo impulso no século XXI. Entre as *condições suficientes* figura a percepção do público em relação à protecção do ambiente, à contribuição da ciência e da tecnologia para o desenvolvimento, e ao papel dos governos.

figura 2 Ciclo do combustível nuclear.



Técnicas Laboratoriais de Química

Video Cassette



Com 7 blocos curtos e independentes, este trabalho foi concebido para apoiar as aulas de **Técnicas Laboratoriais de Química** destinadas a alunos do **Ensino Secundário** e das cadeiras introdutórias de Química do **Ensino Superior**. Os procedimentos apresentados são clássicos, simples e adequados para estes níveis de ensino, onde a transparência dos princípios químicos a ilustrar e a necessidade de adopção de **boas práticas laboratoriais** são da maior importância formativa.

Índice

Pesagem e Preparação de Soluções (11 minutos)

- Operação de balanças técnicas e de precisão
- Preparação de soluções rigorosas e não rigorosas

Análise Volumétrica Quantitativa (11 minutos)

- Operação com pipetas e buretas
- Titulações manuais

Recristalização e Filtração (24 minutos)

- Recristalização por dissolução e arrefecimento
- Filtração em papel e à trompa
- Filtração a quente

Extracção Líquido-Líquido (7 minutos)

- Operação com ampolas de decantação

Destilação (23 minutos)

- Destilações simples, fraccionada, a pressão reduzida e por arrastamento de vapor

TLC e Pontos de Fusão (9 minutos)

- Cromatografia de Camada Fina
- Enchimento de capilares para p.f.

Sopragem de Vidro (11 minutos)

- Esticar tubos capilares
- Cortar e dobrar tubos de vidro
- Demonstração do fabrico e reparação de material de vidro executada por sopradores de vidro profissionais do IST.

Ficha Técnica

Coordenação

- Carlos Romão
- Hermínio Diogo

Texto e Locução

- Carlos Romão

Execução Laboratorial

- Hermínio Diogo
- João Paulo Telo
- Conceição Mesquita
- João Ferreira
- Carlos Nuno
- José Luis Rodrigues

Filmagem e Montagem Vídeo

- Luís Raposo
- Anabela Martins
- Hermínio Costa
- Joaquim Pinto

Produção

- Núcleo de Audio Visuais do IST

Apresentação e Duração

- 1h 36min; Cassette VHS

Distribuição Exclusiva

- Sociedade Portuguesa de Química

Encomendas à SPQ, Av. da República 37, 4º, 1050 Lisboa

Tel: 217934637 / Fax: 217952349

Preço: Instituições e não sócios 7500\$00 + IVA + portes

Sócios 6000\$00 + IVA + portes

Aplicações do Urânio em datação

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL

EM 1896, BECQUEREL DESCOBRIU QUE os sais de urânio emitem espontaneamente radiações. No ano seguinte, Marie Sklodowska Curie pôs em evidência o mesmo fenómeno em sais de tório e, passado pouco tempo, de colaboração com Pierre Curie, descobriu o polónio e o rádio. Em 1899, Rutherford verificou que tais radiações são compostas pelo menos por dois tipos distintos, α e β . Além disso, ao realizar uma série de experiências com o tório, descobriu a "emanação" cuja natureza determinou mais tarde, juntamente com Soddy, identificando-a com um gás inerte — o torão (^{220}Rn). Esta descoberta acabou por resultar muitíssimo frutuosa, de tal modo que em 1903 Rutherford e Soddy conseguiram já traçar um esboço razoável das séries radioactivas do urânio e do tório. Entretanto, ambos os investigadores tinham reconhecido que as partículas α são átomos de hélio completamente ionizados, que há hélio em minérios de urânio e tório e que o decaimento radioactivo ocorre de acordo com uma lei exponencial.

Métodos do U/He e do U/Pb

Em 1905, Rutherford propôs um método para determinar a idade da Terra a partir da quantidade de hélio acumulada em minerais de urânio. Com base em resultados obtidos por discípulos seus, na análise duma amostra de fergusonite, chegou mesmo a anunciar uma idade de 40 milhões de anos (m.a.).

Por outro lado, ainda em 1905, Rutherford, tendo em conta a conclusão de Boltwood de que o chumbo era o produto final das referidas séries, propôs um novo método de datação baseado na quantidade de chumbo presente naqueles minerais. Servindo-se desta ideia, Boltwood analisou 26 minerais de urânio diferentes e conseguiu resul-

tados compreendidos entre 26 e 570 m.a..

Tanto o primeiro valor como os obtidos a seguir estavam errados, o primeiro devido sobretudo ao facto de o hélio não ser completamente retido pela maior parte dos minerais uraníferos e os outros em virtude de Boltwood só tomar em consideração a série do ^{238}U , de o período do rádio ainda não ter sido medido de modo correcto e de não se saber que a desintegração do tório conduzia igualmente à produção de chumbo. Apesar disso, os valores determinados por Boltwood não deixaram de ser importantes pois mostraram que a Terra era muito mais velha do que os cálculos de Lord Kelvin no último quartel do séc. XIX — baseados em considerações de natureza termodinâmica — faziam crer (20-40 m.a.).

Método do U,Th/Pb

Foi só em 1913 que se descobriu que o chumbo provinha também da desintegração do tório e se começou a considerar tal facto no método de datação. Mas foi sobretudo ao uso do espectrómetro de massa, desenvolvido por Aston e Dempster, que ficaram a dever-se os maiores progressos que vieram a fazer-se posteriormente.

Em 1931, Holmes, que se tornara o maior especialista em datação, concluiu com base em novas determinações que a idade da Terra "excedia 1460 m.a., não era provavelmente inferior a 1600 m.a. e era provavelmente muito menor que 3000 m.a.". Mas o erro cometido, embora mais pequeno do que antes, continuava a ser enorme devido sobretudo ao desconhecimento das quantidades de chumbo não radiogénico que poderiam estar presentes nos minerais de urânio e tório.

A primeira grande contribuição para o esclarecimento deste problema foi dada por Nier, no final dos anos 30, ao observar que as proporções de ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb (isótopos radiogénicos) em minerais de chumbo não radioactivos, relativamente ao ^{204}Pb (não radiogénico), são tanto menores quanto maior a idade dos minerais. Baseando-se nestes resultados e em certas hipóteses, vários autores procuraram determinar de novo a idade da Terra obtendo valores compreendidos entre 2900 e 3500 m.a..

A segunda grande contribuição deve-se a Patterson, nos anos 50, e a Ostic e Tilton, nos anos 60, ao medirem as composições isotópicas do chumbo em diversos meteoritos. Deste modo, combinando os resultados obtidos nas medições com dados relativos a rochas terrestres e atendendo a certas teorias sobre a evolução das razões isotópicas do chumbo, alguns investigadores chegaram a um valor para a idade da Terra de c. 4500 m.a.. Este é o valor ainda hoje aceite.

Método do $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$

O urânio aplica-se também na datação de artefactos arqueológicos. Aqui, o método mais corrente tem sido o do $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ usado para datar materiais calcários designadamente estalagmites, travertinos, corais, etc..

Este método fundamenta-se no facto de a água conter normalmente urânio mas não tório. Assim, quando o carbonato dissolvido nas águas precipita, os cristais de calcite produzidos retêm urânio. Nos cristais, começa então a acumular-se ^{230}Th em resultado da desintegração do ^{234}U retido, ou seja, a razão entre as quantidades de ^{230}Th e ^{234}U passa a aumentar com o tempo, de acordo com as leis do decaimento e do crescimento radioactivos, até se atingir o equilíbrio

entre os dois radionuclídeos o que acontece ao fim de c. 500 mil anos (k.a.). A medição daquela razão na calcite permite, portanto, determinar a data da sua formação. Fazendo uso da espectrome-

tria de massa, os limites de aplicação do método são 1 k.a. - 500 k.a..

Ultimamente, o método do $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ tem sido também usado na construção da curva de calibração de datas de ^{14}C

desde o limite permitido pela dendrocronologia (11,9 k.a. BP) até c. 40 k.a. BP. Para isso, tem-se recorrido a corais com idades maiores que o referido limite, aos quais se aplicam ambos os métodos de datação.

O Urânio na Mundovisão Científica

ANTÔNIO MANUEL BAPTISTA (*)

Introdução

Embora reconhecendo toda a importância científica da descoberta dos raios X (em Novembro de 1896, por Wilhelm Conrad Roentgen) talvez não se exagere dizendo que a sua consequência mais importante foi, ainda que inivavelmente, a descoberta (em Fevereiro de 1896, por Henri Becquerel) da radioactividade. E tudo se deveu à maneira como Roentgen cuidou da sua glória enviando para cientistas estrategicamente colocados na Europa notícias do seu trabalho com imagens obtidas com a "nova espécie de raios". Assim, na Academia das Ciências de Paris, Poincaré apresenta o trabalho. O que aconteceu depois continua em muitas narrações mal contadas. Parece, com efeito, que não foi uma sugestão de Poincaré mas de um dos assistentes, Becquerel, que relacionou a fluorescência no tubo de Crookes emissor dos novos raios com a produção destes. De todas as formas, o elemento de *serendipity* na descoberta tem sido exagerado ainda que a selecção de sais de urânio se devesse à casualidade do interesse de gerações da família Becquerel pois que já o avô de Henri tinha mostrado que a fluorescência dos sais de urânio era intensa em sais urânicos e nula em sais uranosos, o que

virá a ter uma importância óbvia na descoberta. Verdadeiramente, a *serendipity* intervém no episódio final quando o sal duplo de urânio e potássio foi colocado sobre uma lâmina de cobre em forma de cruz de Malta, com a espessura de dois milímetros, sobreposta a uma chapa fotográfica protegida da luz por um papel espesso, ficou dentro de um gaveta dias seguidos, por falta de Sol para excitar a fluorescência e, mesmo assim, Becquerel ter revelado a chapa. Desta forma, o urânio fica ligado não por si mesmo mas, como se veria depois, pela sua descendência, à descoberta da radioactividade, nome dado ao fenómeno por Marie Curie, anos depois. Como é óbvio, não foram as radiações do urânio as responsáveis pela exposição da película. Com efeito, os raios que emitia o urânio não ultrapassavam mais do que 0,004 milímetros de alumínio. É difícil dizer quem verdadeiramente descobriu a radioactividade do urânio (melhor, dos urânios) ainda que o meu candidato seja Ernest Rutherford, em 1898, com as suas experiências sobre a absorção das radiações do urânio em lâminas de alumínio, onde se revelou a presença de raios a que chamou *raios alfa*. A Becquerel se devem estudos iniciais que iriam balizar o caminho de muitas descobertas futuras. Já com um electroscó-

pio, e não com chapas fotográficas, mostra que a temperatura (de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) não influi na radioactividade da amostra do sal de urânio (mais um dos muitos casos em que a insensibilidade dos instrumentos facilitou o progresso inicial do estudo científico). Seguindo essa radioactividade durante quatro anos conclui pela persistência do fenómeno com a mesma intensidade (outro caso de insensibilidade favorável). É aqui que se questiona o "princípio da conservação da energia", que é imprudente ignorar como muitos físicos aprenderam duramente à sua custa. Seguem-se os estudos da proveniência da energia que "alimentava a radioactividade" (Da luz? Do ar? Do vácuo?) que mostra que a fantasia não é apenas privilégio dos criadores literários a quem, infelizmente (ou talvez não), falta a "polícia" da experiência para os encaminhar para a "verdade", a que se chama científica. Esquece-se muitas vezes que se deve a Becquerel, principalmente, o reconhecimento de que os raios catódicos eram electrões (descobertos oficialmente por J. J. Thomson em 1898), e que os electrões eram uma das partículas emitidas por alguns elementos radioactivos (os raios beta de Rutherford). Os raios gama, os responsáveis verdadeiros pela descoberta da radioactivida-

*Professor Jubilado de Física da Academia Militar

de, foram só "descobertos" por P. Villard em 1900. O conceito de isótopos é estabelecido em 1913 (o meu candidato é Fajans), pela revelação da existência de mais do que uma espécie de chumbo como produto final das séries radioactivas então conhecidas além da do urânio. Nessa altura havia já, perturbadoramente, dezenas de candidatos a poucos lugares na Tabela Periódica de Mendeleev. O conceito de semi-vida (ou período de semi-transformação) é estabelecido por Rutherford em 1904, e mostra ser uma característica fundamental dos elementos radioactivos (a que se chamariam radionúclidos, em 1950) independente da pressão, da temperatura ou das ligações químicas dos elementos (em geral). Brevemente se recordam os padrões fundamentais erguidos por esses estudos, desde a descoberta do núcleo atómico e sua constituição por neutrões e protões que inicia um dos ramos científicos mais vigorosos do nosso tempo, a física das partículas. Assim, a teoria da relatividade (de 1905 e 1915) e a mecânica quântica (de 1899-1900 e cerca de 1930) as duas balizas da física moderna, encontram aqui o seu terreno natural. Brevemente se refere a energia nuclear (vislumbrada logo pelos Curie quando faziam ferver água com rádio nela mergulhado) e a energia de fusão. Acentua-se a importância da radioactividade e das reacções nucleares no problema da existência na Terra de um meio favorável à vida e na explicação da energia das estrelas, em especial a luz emitida pelo Sol, o grande reactor nuclear do Sistema Solar. Num outro trabalho foi relatado o papel dos radionúclidos, em particular do urânio, na datação em geral. Continuam a ter uma importância particular nos problemas cosmológicos, como notou George Gamow quando, na década de 1940 considerou, pela primeira vez cientificamente, a criação do Universo e seu desenvolvimento. Eis um dos seus primeiros raciocínios, com números actualizados sobre as semi-vidas.

Conhecendo-se a secção eficaz dos neutrões rápidos para o urânio é natural supôr que todos os isótopos do urânio tivessem sido formados ao mesmo

tempo. Desta forma, tanto o urânio 238 (semi-vida $4,51 \times 10^9$ a) como o urânio 235 ($7,1 \times 10^8$ a) foram formados ao mesmo tempo numa supernova (o que Gamow não sabia mas que aqui não importa). Assim designando por U_5 o urânio 235 e por U_8 o urânio 238 e por N o número original de átomos de ambos os isótopos:

$$U_8 = N e^{-(0,693/78) \Delta t}$$

$$U_5 = N e^{-(0,693/15) \Delta t}$$

Donde

$$U_8 / U_5 = 139 = e^{[(0,693/15) - (0,693/78)] \Delta t}$$

$$\Delta t = \ln 139 / [(0,693/15) - (0,693/78)]$$

$$\Delta t = 6 \times 10^9 \text{ a}$$

Assim, a data da formação do "nosso" sistema solar a partir da explosão de uma supernova é superior a este valor (a Terra formou-se há cerca de 4,6 mil milhões de anos) e os elementos químicos do nosso corpo, por exemplo, foram criados nessa supernova. Mais recentemente, R. Cayret *et al.* (*Measurements of Stellar Age from Uranium Decay*, Nature, 438, 691-2, 2001) conseguiram, pela primeira vez, numa estrela galáctica detectar no espectro óptico radiações emitidas por estados excitados do urânio 238 e calcular a sua abundância relativa a outros elementos. Anteriormente apenas se tinham detectado riscas do Th 232 (semi-vida 14 Ga). Durante a vida do Universo, a radioactividade do Th 232 ter-se-ia reduzido apenas a metade. Neste particular, a semi-vida do urânio 238 (semi-vida 4,51 Ga) será muito mais conveniente para uma datação. Admite-se que todos

os elementos pesados foram formados num pequeno intervalo de tempo nos primeiros tempos da história da Galáxia. Se Th_{obs} e Th_o forem as quantidades observadas (obs) e originais (o) (abundâncias relativas) do Th 232 quando este se formou, e U_{obs} e U_o , essas quantidades para o urânio 238, teremos

$$Th_{obs} = Th_o e^{-\lambda_{Th} \Delta t}$$

$$U_{obs} = U_o e^{-\lambda_U \Delta t}$$

e

$$(Th/U)_{obs} = (Th/U)_o e^{(\lambda_U - \lambda_{Th}) \Delta t}$$

Se r for a abundância relativa de um elemento estável com números atómicos próximos do urânio e tório, como o ósmio (Os) e o irídio (Ir), com riscas visíveis no espectro óptico da mesma estrela, pode-se escrever

$$\Delta t = 21,8 [\log(U/Th)_o - \log(U/Th)_{obs}] Ga$$

$$\Delta t = 46 [\log(Th/r)_o - \log(Th/r)_{obs}] Ga$$

$$\Delta t = 14 [\log(U/r)_o - \log(U/r)_{obs}] Ga$$

Claro que os valores das abundâncias relativas iniciais dependem do conhecimento teórico dos processos de nucleossíntese e de se supor que serão os mesmos na estrela e no Sistema Solar.

Os resultados finais obtidos foram (trabalho citado) (*ver tabela*)

Valor Médio = 12,5 Ga

Idade da Galáxia 12,5 +(0,1-0,3) Ga

(A Idade do Universo tem de ser superior, evidentemente)

Tabela

Idades derivadas para o Cs31082-001 em função das taxas de produção dos elementos

Par de elementos	log (taxa de prod.)	log (relação obs.)	Idade calculada (Ga)
U/Th	-0,258	-0,74 ± 0,15	10,6 ± 3,3
U/Th	-0,10	-0,74 ± 0,15	14,0 ± 3,3
U/Os	-1,27	-2,19 ± 0,18	3,6 ± 2,7
U/Ir	-1,30	-2,10 ± 0,17	11,8 ± 2,5

Partilha, Reconhecimento, Prioridade e Envelopes selados

A. M. NUNES DOS SANTOS (*)

NOS TEMPOS DE HOJE, TEM-SE A IDEIA que a ciência privilegia sobretudo a partilha do conhecimento quer através das comunicações, das palestras e dos artigos (tão vulgarmente designados por "papers") publicados nos *proceedings* das numerosas Conferências e no elevado número de periódicos. Também o jovem iniciado aspira e sente-se honrado quando publica não só porque toma consciência da sua participação na construção do conhecimento como se sente reconhecido pelos seus pares. Imagina que tem a liberdade para publicar os resultados do seu árduo labor experimental ou para formular propostas teóricas ousadas, e atreve-se (ingenuamente) a pensar que se o fizer em primeira mão adquire prioridade e tal reconhecimento poderá repercutir-se na sua vida académica e na obtenção de prémios entre os quais o Nobel é o galardão máximo. Ora actualmente a actividade científica é bem mais complexa do que a simples satisfação da curiosidade e plenitude intelectual dos cientistas na sua tentativa de uma melhor compreensão do mundo que os rodeia e de si mesmos. Sociologicamente, a actividade científica depende não só da sobrevivência e rivalidade dos grupos para alterar ou incrementarem o saber conhecido mas também da complexidade do sistema em estudo. Ela, por vezes, envolve enormes recursos humanos, tecnológicos e investimentos. E, se estes últimos forem provenientes de instituições privadas, então a designada "propriedade intelectual" é privilegiada em detrimento do cariz universalista do conhecimento. As patentes, tão vulgares nas indústrias química e farmacêutica, generalizam-se

a muitas áreas científicas e constituem hoje uma prática corrente de publicação.

A complexidade do sistema em análise alterou também a organização da comunidade científica – originariamente centrada no investigador, mais tarde, no grupo de investigação socialmente bem definido e, posteriormente, no Séc. XX, passou a ser constituída por um grande número de investigadores, verdadeiros centros de investigação (a designada "big science" na terminologia anglo-saxónica) como, por exemplo, no Projecto Manhattan (criação de uma verdadeira cidade secreta, Los Alamos), o CERN, ou a HUGO (Human Genome Organization), uma organização subsidiada com fundos públicos, necessária para coordenar os esforços internacionais com objectivos de descodificação da sequência do genoma humano (para o mesmo estudo há ainda a empresa privada Celera Genomics Corp., dirigida por Craig Venter) e cujos resultados da investigação tiveram, em 13 de Fevereiro de 2001, notoriedade não só através dos canais usuais de publicação – as prestigiadas revistas *Science* e *Nature* – mas de uma apresentação pública inédita na presença do então Presidente dos Estados Unidos da América, Bill Clinton.

Curiosamente, se a patente já em si constitui uma restrição à difusão clara e absoluta do conhecimento, que dizer de cientistas de elevado mérito, membros de academias científicas de renome, utilizar, através de um processo legitimizado por tais instituições, a selagem de documentos – como os designados *plis cachetés* da Académie des Sciences de Paris –

contendo resultados das suas investigações? Poder-se-ia pensar que seriam atitudes do passado, mas não.

O estudioso da obra Lavoisieriana facilmente toma conhecimento da existência de um manuscrito pertencente ao espólio de Lavoisier depositado na Académie Royale des Sciences, datado de 1 de Novembro de 1772, que, sendo selado nessa data na presença do Secretário da Academia, foi posteriormente aberto na Sessão de 5 de Maio de 1773.

Este documento (que pode ser consultado), designado por *pli cacheté*, recebeu o número 152 e, nele, Lavoisier começa por referir que há cerca de oito dias descobrira que "o enxofre ao ser queimado, longe de perder o seu peso, [pelo contrário] adquire-o; ou seja, que de uma libra de enxofre se pode retirar muito mais do que uma libra de ácido vitriólico, se se abstrair a humidade do ar".

Em seguida, menciona que o mesmo acontece ao fósforo e que tal aumento de peso se deve a uma quantidade prodigiosa de ar que se fixa durante a combustão e que "se combina com os vapores". Contudo, Lavoisier não se limita a reconhecer e a explicar os resultados experimentais obtidos com esses dois elementos, já que afirma o seguinte: "estou persuadido que o aumento de peso dos metais ("chaux metalliques") se deve à mesma causa" e que a experiência "confirma plenamente as minhas conjecturas".

Poderia ter ficado por aqui, mas não: Lavoisier pretende realizar mais experiências e tem consciência que tal descobrir-

*Secção de História e Filosofia da Ciência da SACSA, Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

ta lhe parece "uma das mais interessantes feitas após Stahl". Nesta base, o erudito historiador da ciência, Henry Guerlac, considera o ano de 1772 como o ano crucial para a "nova" química. Aliás é assim que intitula um livro – *Lavoisier - The Crucial Year* – publicado sobre a obra deste químico do Séc. XVIII; nele, Guerlac referencia o *pli* em causa, dá a afirmação inicial quanto à facilidade com que se conhece a existência desse documento. Na parte final do manuscrito, encontra-se justificado o motivo da entrega e selagem do documento: "como, nas conversas, é difícil não deixar de referir aos amigos algo que os possa conduzir à via desta verdade", Lavoisier prefere colocar nas mãos do Secretário da Academia tal documento, numa data precisa e sem revelar o seu conteúdo, até que torne públicas as suas experiências e proposta explicativa subjacente.

Sem dúvida, a questão da prioridade está presente no seu espírito e, decerto, Lavoisier começa a ter percepção da profunda mudança que irá sofrer a Química pelas suas mãos através da formulação de uma nova teoria explanatória dos fenómenos químicos – uma consciência tão bem traduzida na frase *elle est la mienne*, e não uma teoria dos químicos franceses, quando, nas suas *Mémoires de Chimie* (os dois volumes publicados postumamente por Marie-Anne Paulze, sua mulher), se refere à teoria do oxigénio, uma teoria que ele reclama "como prioridade sua, quer *après de mes contemporains*, quer para a posteridade".

Curiosamente esta não era a primeira vez que Lavoisier utilizava este processo de manter secretos os resultados dos seus trabalhos: em 14 de Maio de 1768, havia depositado, em condições idênticas, a "Mémoire sur la manière de composer des feux d'artifice colorés en bleu et en jaune, auquel on joint quelques expériences sur des nouvelles matières qu'on peut employer dans les artifices non colorés", inscrito como *pli* n.º 133, e que actualmente se encontra no *carton* 21 do arquivo de Lavoisier.

Ao constatar a existência deste tipo de documentos selados, o historiador da química poderia pensar – erradamente – que eles seriam característicos da época

do Séc. XVIII, que a atitude de um autor em não revelar e não divulgar e disseminar os resultados obtidos seria justificável face ao seu isolamento, e, consequentemente, receio de usurpação das suas ideias e ainda à dificuldade e morosidade de publicação em periódicos de reconhecido mérito. Em França, os periódicos existentes nessa altura eram apenas o *Observations sur la physique, sur l'Histoire Naturelle et sur les arts*, vulgarmente designado por *Journal de Physique* e as *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*: o primeiro era muito dependente das opiniões do seu editor e o segundo, extremamente moroso.

Mas, se por um mero acaso, como foi o nosso, se se analisar a obra completa de Frédéric Joliot, o físico de quem Madame Curie dizia que "as suas ideias eram foguetes luminosos", encontramos um artigo intitulado "Sur la possibilité de produire dans un milieu uranifère des réactions nucléaires en chaîne illimitée", escrito em co-autoria com Hans Halban (colaborador de origem austríaca) e Lew Kowarski (colaborador de origem russa) e publicado no volume 229 dos *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, em 7 de Novembro de 1949, que, antes da sua publicação oficial, era o *pli cacheté* n.º 11620. Joliot, membro da Academia, entregara o artigo em envelope selado na Sessão da Academia em 30 de Outubro de 1939, documento que foi aberto posteriormente, na Sessão de 18 de Agosto de 1948, a pedido dos seus autores, para finalmente ser publicado.

O número atribuído a este documento selado é verdadeiramente surpreendente. Além disso, pode-se intuir que, muito provavelmente, as razões que levaram Joliot e os seus colaboradores a adoptar tal atitude seriam assaz diferentes das de Lavoisier, já que nessa altura, na Europa, se viviam tempos conturbados face à ameaça (bélica e rática) constante da Alemanha e o tema do artigo dizia respeito à reacção nuclear em cadeia, na sequência de trabalhos de investigação realizados pelo grupo de Joliot no Collège de France e no Laboratório de Ivry, após a descoberta da cisão nuclear por Otto Hahn e Fritz Strassmann (a explicação teórica da cisão foi dada por Lise Meitner

e Otto Frisch), com objectivos de evidenciar a libertação de energia (nuclear) utilizável e de fabricar a primeira pilha atómica.

O primeiro *pli cacheté* data de 10 de Dezembro de 1735 e o último registado tem o número 17.523. Contudo, apesar desse número tão elevado, não existe qualquer estatuto explícito que regule tais documentos e provavelmente eles surgiram dado que a Academia tinha a seu cargo o interesse económico das invenções e, consequentemente, os autores tentavam evitar a divulgação ou a imitação das suas descobertas. Sabe-se hoje que a maioria dos *plis cachetés* iniciais descreviam máquinas, pois em 1976, mais propriamente a 27 de Outubro, houve a decisão de se abrirem todos os que tinham sido depositados há mais de cem anos. Esta resolução punha em prática a já anteriormente estipulada em 18 de Julho de 1860 e não cumprida: "a Academia reservava-se o direito de abrir os *plis cachetés*, de os publicar, conservar ou destruir, desde que estivessem na sua posse há mais de cem anos".

Até então, a abertura desses documentos era efectuada apenas a pedido do autor durante o tempo de vida deste ou por sua vontade expressa através de uma data fixa que era anexada ao registo; no caso de haver mais do que um autor, a abertura só podia ser feita de acordo entre todos os co-autores. Após a morte do autor, o acesso ao conteúdo destes documentos podia (e pode) ser efectuada a pedido de um familiar; neste caso, o acto de abertura é realizado na presença desse familiar, que adquire o original do *pli* e na Academia fica uma cópia do referido documento destinada aos arquivos. Hoje em dia, os historiadores da ciência podem também pedir a abertura deste tipo de documento, fonte primária, sempre que devidamente justificada, o que aconteceu pela primeira vez, se bem que a título excepcional, com René Frick: este investigador pediu a abertura do *pli cacheté* n.º 23 selado em 23 de Abril de 1749, de autoria do químico Pierre Joseph Macquer, a qual foi efectuada na Sessão da Academia em 27 de Outubro de 1954.

Até 1976, altura da referida resolução, poucos foram os pedidos de abertura destes documentos. A partir de então, a Comissão dos *plis cachetés*, que tem a seu cargo a tarefa de abrir e examinar os seus conteúdos, toma efectivamente uma das seguintes decisões:

- (1) os documentos sem qualquer interesse são imediatamente arquivados;
- (2) os restantes são submetidos à apreciação de um membro da Comissão nomeado para o efeito, que tem por obrigação elaborar um Relatório.

Face ao resultado do Relatório, aqueles que têm interesse para a história das ciências e das técnicas são, a partir de 1983, publicados na "Chronique des plis cachetés", uma secção do periódico *La Vie des Sciences*; no período anterior, entre 1977 e 1983, esses documentos eram publicados no periódico *La Vie académique*.

A importância histórica destes documentos só pode ser considerada depois de analisado o seu teor, ou seja depois da sua abertura. Na realidade no acto de inscrição apenas fica registado o nome do autor, a morada deste e a data da Sessão da Academia em que foi entregue o documento.

Vejamos agora o que se conhece após terem sido abertos os primeiros documentos. Em 1976, o primeiro ano de actividade da Comissão dos *plis cachetés*, examinaram-se 134 documentos; a maioria referia-se a descrições de máquinas, como já referido anteriormente, projectos de motores, desenhos e propostas de fabrico de diversos tipos de relógios. A Química estava representada através dos depósitos de Antoine Lavoisier (*pli* n.º 133), de Gabriel François Venel (*pli* n.º 39), apresentado à Academia por D' Alembert e posteriormente publicado na *Vie académique* (vol. 284), em Janeiro de 1977, de Pierre Macquer (*plis* n.º 23 e n.º 119) e de Le B. de Bormes; em 1977, foram abertos 218 documentos dos quais apenas 25 foram considerados de interesse e sujeitos a uma análise posterior, e entre estes dezassete pertencem à área da Química; nos anos seguintes, a situação manteve-se idêntica, ou seja cerca

de dez por cento dos documentos abertos revelavam algum valor.

Os relatórios finais demoram bastante tempo a ser apreciados, pelo que as publicações dos *plis* surgem com três a quatro anos de atraso.

E se é verdade que a maioria dos *plis cachetés* são considerados sem interesse, é certo que vemos cientistas de renome como Henri Becquerel, Louis Pasteur, Henri Poincaré e Paul Sabatier, entre outros, a utilizá-los. Talvez o mais inesperado é descobrir que ainda hoje é entregue nas Sessões da Academia esta espécie de documentos. As listas de inscrição estão consignadas em três grandes volumes, e cada inscrição contém, como já referido, a data de entrega do *pli cacheté* bem como a numeração, o nome e morada do autor; o primeiro volume constituído por três partes, cobre o período de 1735 a 1896; o primeiro caderno tem uma numeração de 1 a 288 e abrange os documentos entregues na Académie Royale des Sciences entre 1735 e 1792, antes da sua extinção em 1793; o segundo caderno contém as inscrições da 1.ª Classe do Institut, desde o ano IV a 1836 e tem a numeração de 1 a 329; a terceira parte inicia-se com uma nova numeração de 1 a 5.269 e cobre o período de 1837 a 1896. O segundo volume contém os *plis cachetés* numerados de 5.270 a 12.630, abrangendo o período de 1897 a 1949. Os registos contém um erro de numeração superior a 600 números; o terceiro volume, em curso, inicia-se no número 12.631 e encontra-se sempre na Sala das Sessões da Académie, pois em qualquer Sessão pode ser entregue um destes documentos. O último depositado a 26 de Março de 2001 contém o número 17.523, já anteriormente mencionado.

Vejamos a evolução do número de *plis* depositados na Académie nos últimos sessenta anos:

1940-1950	990
1950-1960	1 400
1960-1970	1 224
1970-1980	800
1980-1990	815
1990-2000	634

Rapidamente se nos afigura que, neste período, a média annual de inscrição de *plis* é cerca de 100. Ora este número tão elevado, mesmo considerando a notoriedade da Académie, não pode facilmente ser justificado. É muito difícil conhecer as influências conducentes a estes actos de "secretismo".

Na nossa opinião, a prioridade não pode certamente ser uma razão suficiente na medida que poucos desses documentos são abertos durante a vida dos seus autores e a maioria destes, até agora, não expressa o desejo de uma data para revelar o seu conteúdo; também não nos devemos esquecer que o cientista, como qualquer outro ser humano, deleita-se com o reconhecimento dos seus pares ou da sociedade relativamente ao seu trabalho; compreende-se que em caso de guerra (e o Séc. XX foi pródigo delas) possa, por motivos de segurança, haver estímulos que leve o cientista a optar por esta solução; desconfiança nos regimes políticos e receios de má utilização das suas propostas (e o Séc. XX tem vários exemplos que dão suportes a tais posturas) podem igualmente justificar estas acções; contudo, já é menos compreensível que o faça com o pretexto de ultrapassar o limiar de uma ética (hoje, por exemplo, a genética, aliciante para jovens investigadores ambiciosos e para países, como a Índia que pretende criar o *Genetic valley* do Séc. XXI, é uma área em revolução, em que os contornos — âmbito e objectivo — do que deve ser investigado não estão estabelecidos em códigos de procedimento) que lhe deve ser intrínseca.

As razões individuais que actualmente incitam os cientistas a depositarem *plis cachetés* na Académie des Sciences ficarão decerto incógnitas; uma coisa, porém, é certa: hoje, ao entregar e registar um destes documentos, o académico sabe de antemão que passados cem anos, o seu pensamento, materializado pela sua escrita, será revelado como saído de uma caixa de mágica, que em vez de conter segredos para o futuro (tão do agrado dos seres humanos) apenas patenteia confidências e, quem sabe, mistérios valiosos do passado.

Actualidade do Ciclo de Krebs

APARECIDO JUNIOR DE MENEZES¹, ROBSON VALENTIM PEREIRA²,
J.A.L. DA SILVA^{3,*} E FERNANDO SEIJI YONEHARA²

Introdução

No dia de 25 de Agosto de 2000 completaram-se cem anos do nascimento de Hans Krebs¹, cujo nome está associado ao ciclo de Krebs (do ácido cítrico ou do ácido tricarbóxico), tradicionalmente matéria de estudo na Bioquímica. A sua importância ultrapassa os domínios clássicos da Bioquímica e os mais recentes conhecimentos sobre o ciclo permitem uma abordagem mais interdisciplinar, mais acessível para pessoas vindas de áreas fronteiriças à Bioquímica. Estes desenvolvimentos têm permitido uma melhor compreensão dos mecanismos de algumas enzimas e tornam possíveis novas aplicações em diversos domínios (por exemplo em biotecnologia e em medicina).

Ciclo de Krebs: aspectos históricos

Durante a segunda década do século XX alguns investigadores detectaram a transferência de átomos de hidrogénio em alguns ácidos orgânicos em suspensões de tecidos animais moídos. Estas experiências foram feitas em condições anaeróbias e usaram como indicador o azul de metileno. Com estas experiências foi possível concluir a existência de

desidrogenases naqueles tecidos. Nos anos 30 determinou-se a velocidade de consumo de oxigénio molecular através de medições com manómetros em suspensões de tecidos moídos. Verificou-se a oxidação de alguns ácidos orgânicos a dióxido de carbono e foi mesmo possível detectar a sequência de oxidação do succinato. Em 1937, Krebs e o seu assistente W. A. Johnson concluíram que existia uma sequência de reacções organizadas de forma cíclica. Esta conclusão foi atingida a partir de trabalhos com suspensões de músculos utilizados pelos pombos durante o voo (tecidos sujeitos a elevado gasto energético, quando em acção). Para tal nem sequer utilizaram a técnica de marcação isotópica que começou a ser experimentada

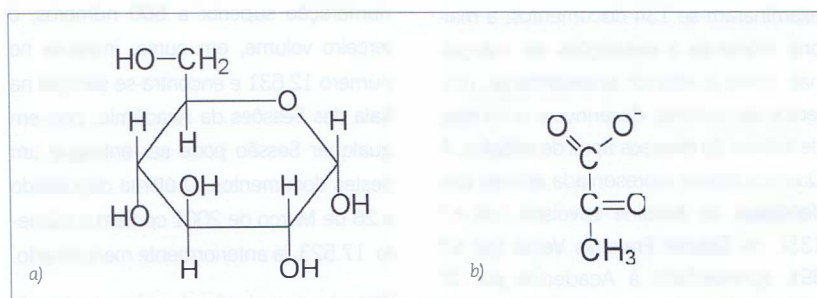
na mesma altura. É este ciclo que hoje é conhecido pelo nome de Krebs [1,2].

Ciclo de Krebs: aspectos metabólicos gerais

O ciclo de Krebs está presente, com pequenas variantes, tanto nos microrganismos – como por exemplo a *Escherichia coli* – como em animais superiores – caso do homem. Porém, para ser mais bem compreendido, é preciso mencionar a fonte principal de energia do organismo – a glicose (fig. 1a) – e os seus processos de degradação.

A glicóliseⁱⁱ é o processo através do qual a molécula de glicose (fig. 1a) é degradada numa sequência de dez reacções

figura 1 estrutura da glicose(a) e do piruvato(b)



Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá – PR BR-Brasil

¹Endereço actual: Coordenadoria de Pós-Graduação, Instituto de Química – UFScar, C. P. 676, 13565-905 – São Carlos – SP; e-mail: aparecido@dq.ufscar.br

²Endereço actual: Coordenadoria de Pós-graduação, Instituto de Química – UNICAMP, C.P. 6154, CEP 13083-970 – Campinas – SP; e-mail: RVP: robvalentim@zipmail.com.br e FSY: fseiiji@hotmail.com

³Endereço permanente: Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa P-Portugal; e-mail: pcd1950@popsrv.ist.utl.pt

em duas moléculas de piruvato (fig. 1b). Durante este processo muita da energia livre libertada é armazenada sob a forma de ATP (do inglês, Adenosine Tri-Phosphate).

A glicólise é a via central de degradação da glicose na maioria dos organismos vivos. Existem três vias importantes que podem ser seguidas pelo piruvato (ver fig. 2). Todavia, nem todos os organismos utilizam as três formas.

Numa das vias, como acontece em alguns microrganismos em anaerobiose, o piruvato formado a partir da glicose pela via glicolítica é convertido em etanol e dióxido de carbono, através de um processo chamado fermentação alcoólica (sem a qual não seria possível a produção do vinho ou da cerveja).

A segunda via possível de consumo do piruvato é a sua redução a lactato. Esse processo ocorre em alguns tecidos ani-

mais quando funcionam anaerobiamente, em especial, o músculo esquelético durante um processo envolvendo actividade física intensa. A formação do ácido láctico por acção de bactérias pode originar o leite fermentado (sem esta actividade não seria possível produzir o iogurte) e, ainda, o chucrute (tão de agrado dos apreciadores da cozinha alemã) obtido pela fermentação do repolho.

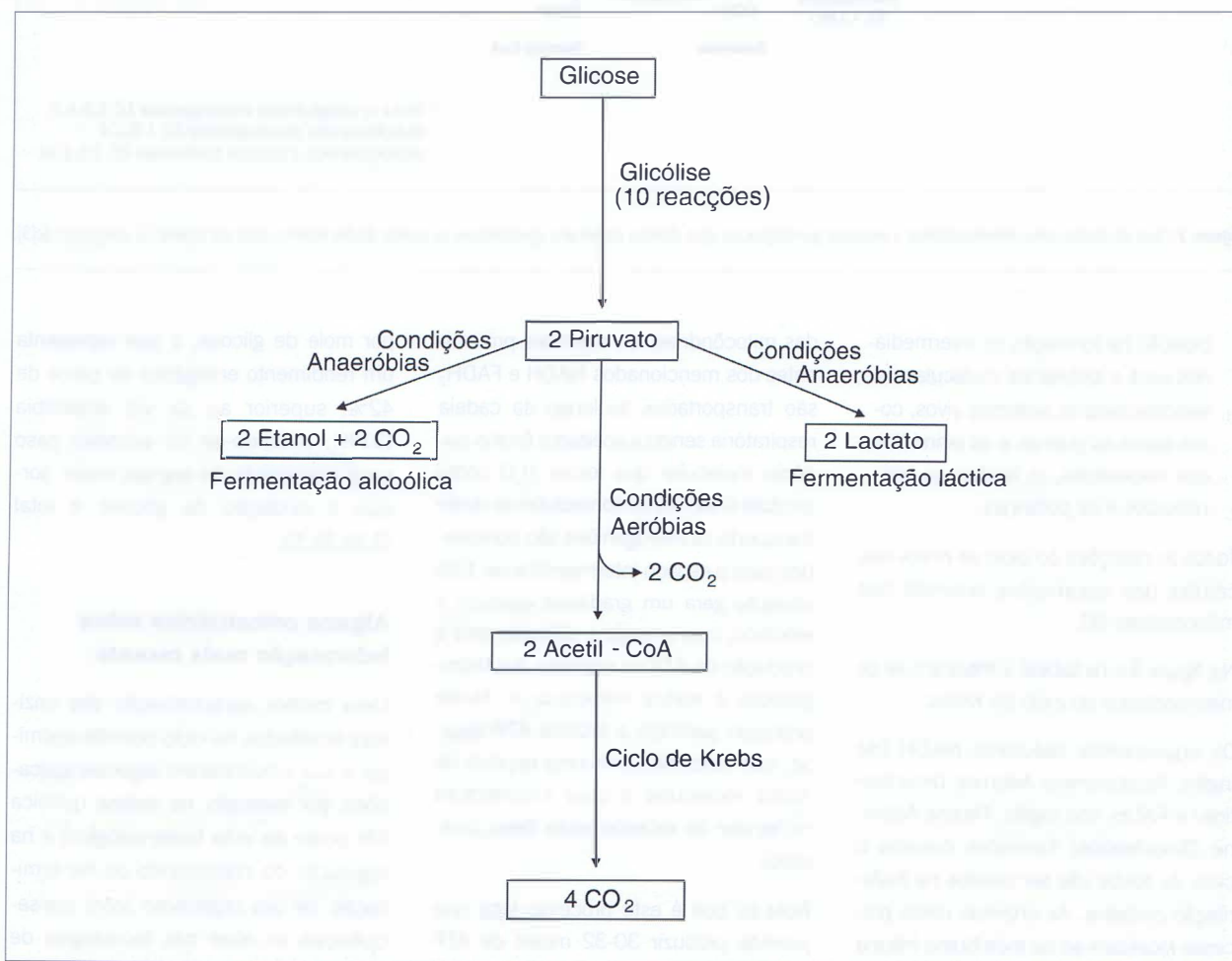
Nos organismos aeróbios o piruvato formado a partir da glicólise é oxidado, perde o seu grupo carboxílico, libertado na forma de dióxido de carbono, e forma o grupo acetilo da acetil coenzima A. Esta é a via de degradação do piruvato nas células aeróbias animais e vegetais [3a].

Ao longo da sua vida, os organismos omnívoros consomem uma grande variedade de alimentos complexos, tanto de origem animal, como vegetal. No seu

corpo, esses alimentos são transformados em substâncias mais simples, tais como os monossacáridos. Entre os estágios terminais da oxidação dessas substâncias salienta-se um ciclo de reacções enzimaticamente assistidas, onde o ácido cítricoⁱⁱⁱ (daí o nome alternativo do ciclo de Krebs) é um intermediário importante desse processo. O ciclo, embora seja mencionado na literatura por si só por assim ser mais fácil a sua compreensão, não surge isoladamente no organismo. Está associado a outros processos de uma forma muitas vezes complexa, o que o torna relevante em diversas funções metabólicas. As principais funções às quais o ciclo de Krebs está associado são:

- 1) Produção da maior parte do dióxido de carbono formado nos tecidos;
- 2) Fornecimento de grande parte das coenzimas reduzidas que são utilizadas na cadeia respiratória e parti-

figura 2 Vias de degradação do piruvato (adaptado de[3])



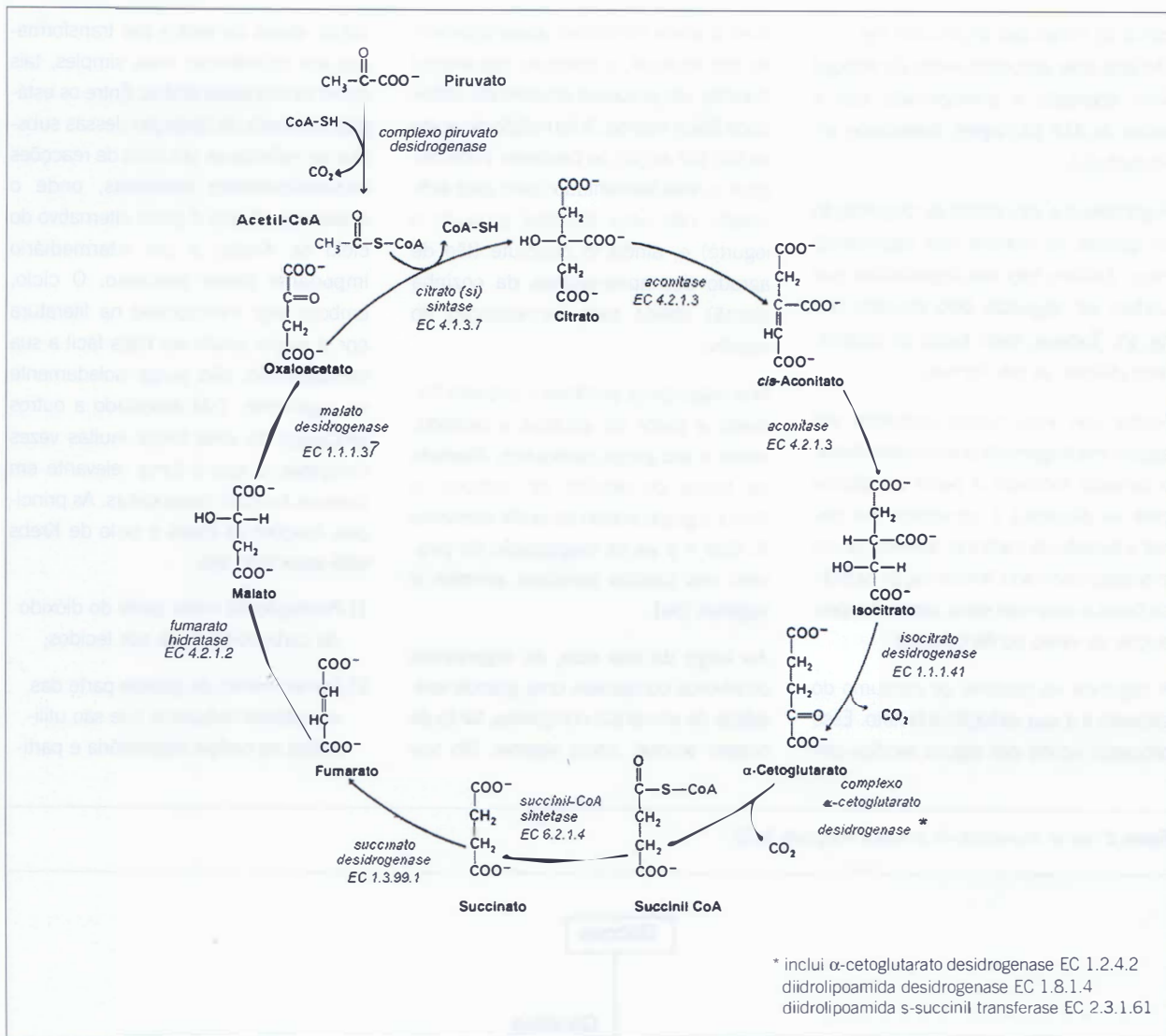


figura 3 Ciclo de Krebs: seus intermediários e enzimas participantes (por clareza de leitura apresentam-se outros dados sobre o ciclo na tabela 1); adaptado de[3].

cipação na formação de intermediários para a síntese de moléculas essenciais para os sistemas vivos, como sejam as purinas e as pirimidinas dos nucleótidos, os lípidos, os aminoácidos e as porfirinas.

Todas as reações do ciclo de Krebs nas células dos eucariontes ocorrem nas mitocôndrias [4].

Na figura 3 e na tabela 1 mostram-se os intermediários do ciclo de Krebs.

Os equivalentes redutores NADH (do inglês, Nicotinamide Adenine Dinucleotide) e FADH_2 (do inglês, Flavine Adenine Dinucleotide) formados durante o ciclo de Krebs vão ser usados na fosforilação oxidativa. As enzimas deste processo localizam-se na membrana interna

das mitocôndrias. Os electrões provenientes dos mencionados NADH e FADH_2 são transportados ao longo da cadeia respiratória sendo o aceitador final o oxigénio molecular que forma H_2O como produto final. Como consequência deste transporte os hidrogeniões são bombeados para o espaço intermembranar. Esta situação gera um gradiente químico e eléctrico, cuja energia é utilizada para a produção de ATP no regresso dos hidrogeniões à matriz mitocondrial. Neste processo participa a enzima ATP-sintase, que funciona como uma espécie de motor molecular e cuja arquitectura molecular foi recentemente determinada[6].

Note-se que é este processo total que permite produzir 30-32 moles de ATP

por mole de glicose, o que representa um rendimento energético de cerca de 42%, superior ao da via anaeróbia (31%); obtendo-se no primeiro caso uma quantidade de energia maior porque a oxidação da glicose é total [2,3a,3b,5].

Alguns comentários sobre informação mais recente

Uma melhor caracterização das enzimas envolvidas no ciclo permite otimizar a sua actividade em algumas aplicações, por exemplo, na síntese química (do ponto de vista biotecnológico) e na regulação do crescimento ou na eliminação de um organismo (com consequências ao nível das tecnologias de

produção animal, medicina, etc.). Um melhor conhecimento das funções das enzimas passa pelo entendimento dos mecanismos durante a sua acção e uma das ferramentas importantes é a determinação das suas estruturas. Na década de 90 do século XX os conhecimentos sobre os centros activos das enzimas aumentaram consideravelmente. Actualmente, já foram determinadas as estruturas de praticamente todas as enzimas participantes no ciclo de Krebs^{iv} através das técnicas de difracção de raios-X e espectrometria de RMN, técnicas que não estavam acessíveis aos investigadores na primeira metade do século XX. Algumas dessas estruturas contêm os substratos ou os produtos das reacções (outras ainda inibidores) coordenados ao centro activo das enzimas, o que torna, assim, possível "visualizar" as etapas da catálise. Todavia não se conhece o conjunto completo de

tais etapas para o mesmo organismo^v, embora a generalização dos conhecimentos possa ser feita devido à consistência encontrada entre muitos dados experimentais provenientes de diferentes sistemas vivos.

Adiante apresentar-se-á resumidamente alguns aspectos importantes das enzimas activas no ciclo de Krebs, salientando a lógica da sua escolha para a função que desempenham.

As funções nos iões metálicos no ciclo de Krebs

Muitas enzimas têm iões metálicos no centro activo, isto é, são metaloenzimas. Nestes casos alguns conhecimentos sobre estes elementos, isto é, das suas propriedades específicas do ponto de vista químico associadas à sua disponibilidade, permitem entender as razões

da sua escolha em biologia [7]. Sobre estas características dos elementos metálicos refiram-se, por exemplo, o tipo de complexos que formam, a sua geometria de coordenação e a existência ou não de vários estados de oxidação.

Algumas das enzimas envolvidas no ciclo de Krebs não contêm nenhum metal no seu centro activo (ver tabela 1) embora noutras os iões metálicos tenham um papel determinante. Como exemplo, refira-se o Mg^{2+} , o qual tem uma densidade de carga elevada (consequência do seu pequeno raio iónico $\approx 0,6\text{Å}$) o que lhe permite estabilizar muitas espécies aniónicas também com elevada densidade de carga, como por exemplo os fosfatos [7] (importantes no ciclo de Krebs). Também é atribuído ao Mg^{2+} o papel de activador ou interruptor de reacções enzimáticas [7]. Estas ca-

tabela 1 Características das reacções e das enzimas participantes no ciclo de Krebs; adaptado de [5].

Reacção	Tipo de reacção	Enzima	Cofactor ou grupo prostético
$\text{acetil CoA} + \text{oxaloacetato} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{citrato} + \text{CoA} + \text{H}^+$	Condensação	citrato (si) sintase	
$\text{citrato} \rightleftharpoons \text{cis-aconitato} + \text{H}_2\text{O}$	Desidratação	Aconitase	"cluster" Fe-S
$\text{cis-aconitato} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{isocitrato}$	Hidratação	Aconitase	"cluster" Fe-S
$\text{Isocitrato} + \text{NAD}^+ \rightleftharpoons \alpha\text{-cetogluturato} + \text{CO}_2 + \text{NADH}$	Descarboxilação e oxidação	isocitrato desidrogenase	M^{2+}
$\alpha\text{-cetogluturato} + \text{NAD}^+ + \text{CoA} \rightleftharpoons \text{succinil-CoA} + \text{CO}_2 + \text{NADH}$	Descarboxilação e oxidação	Complexo α -cetogluturato desidrogenase	*
$\text{succinil-CoA} + \text{P}_i^{\S} + \text{GDP}^{\&} \rightleftharpoons \text{succinato} + \text{GTP}^{\&} + \text{CoA}$	Fosforilação	succinil-CoA sintetase	
$\text{succinato} + \text{FAD} \rightleftharpoons \text{fumarato} + \text{FADH}_2$	Oxidação	succinato desidrogenase	FAD, "cluster" Fe-S e Fe hémico
$\text{fumarato} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{L-malato}$	Hidratação	fumarato hidratase	
$\text{L-malato} + \text{NAD}^+ \rightleftharpoons \text{Oxaloacetato} + \text{NADH} + \text{H}^+$	Oxidação	malato desidrogenase	

* EC 1.2.4.2, TPP (do inglês Thiamine PyroPhosphate); EC 1.8.1.4, FAD; EC 2.3.1.61, lipoamida

[§] Fosfato inorgânico

[&] do inglês Guanosine TriPhosphate = GTP; do inglês Guanosine DiPhosphate = GDP

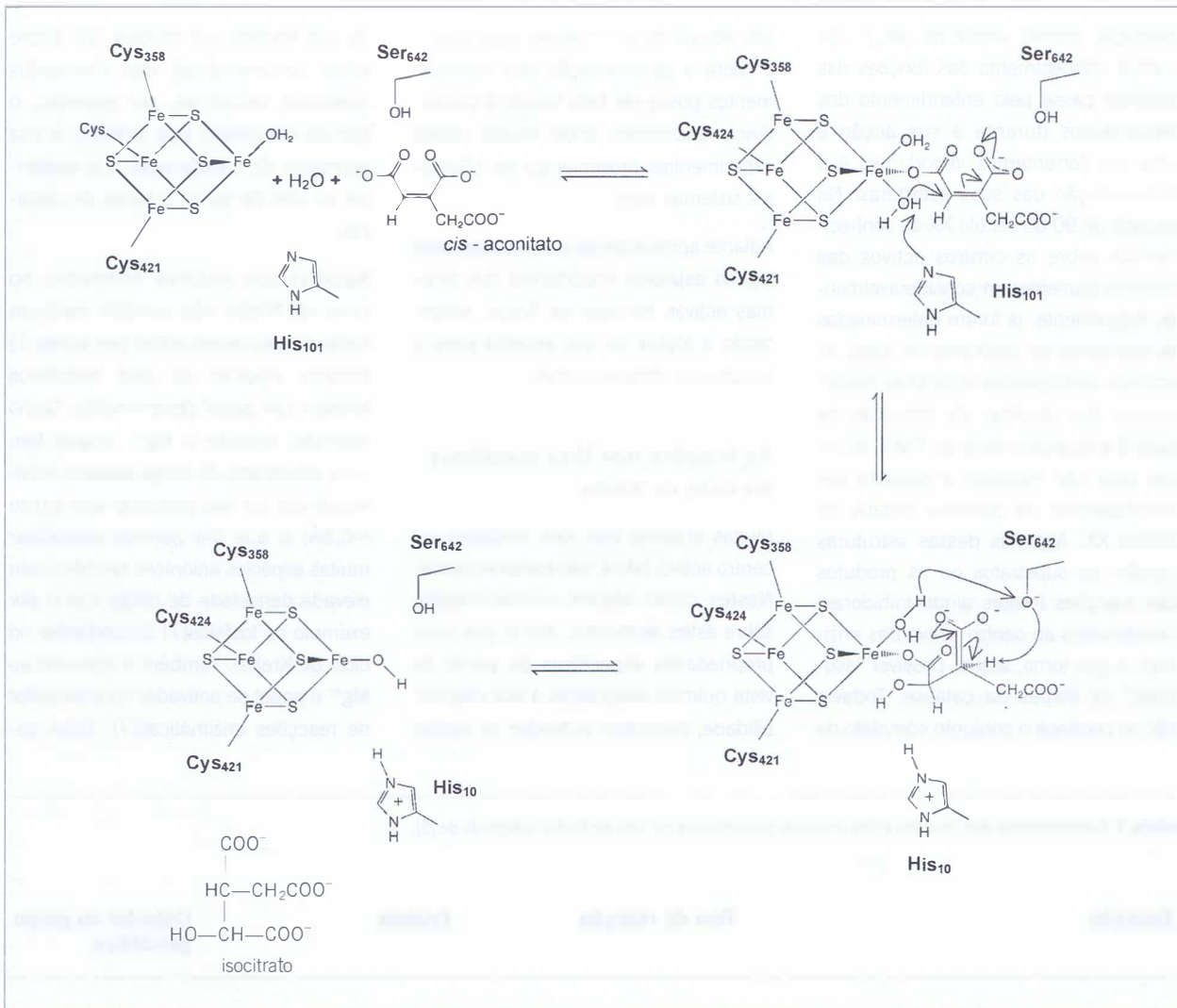


figura 4 Mecanismo simplificado de conversão do cis-aconitato em isocitrato por ação da enzima aconitase (desta só se apresenta o centro activo por questão de simplicidade de representação); adaptado de [14].

racterísticas resultam da formação de complexos com componentes proteicos com constantes de estabilidade baixa ou moderada. Deste facto resulta, por exemplo, para pequenas variações de pH ou de concentração de outros iões a coordenação (ou descoordenação) do ião Mg^{2+} à enzima e daí a alteração da sua actividade. No ciclo de Krebs é, por exemplo, reconhecida a importância do ião Mg^{2+} no complexo α -cetoglutarato desidrogenase[4].

Neste trabalho, a ênfase dada aos metais, resulta da menor divulgação do papel destes no ciclo do ácido cítrico. Não se pretende tratar o assunto duma forma exaustiva, mas apenas referir alguns aspectos estudados mais recentemente. Deve notar-se que a função

dos iões metálicos não se restringe apenas a funções estruturais ou catalíticas. Um outro aspecto importante sobre o papel dos iões metálicos relaciona-se com a expressão dos genes associados às enzimas do ciclo de Krebs. Actualmente, têm-se muitas informações sobre o importante papel dos iões dos metais de transição nos processos associados com a biologia molecular. Para mais informações, ver por exemplo [8].

Metaloenzimas no ciclo de Krebs

O ferro é um dos metais que se sabe com segurança que participa no ciclo de Krebs. Este metal está envolvido em diversos mecanismos biológicos (é o metal de transição mais abundante nos

organismos vivos e com funções bem diferenciadas) e, no caso do ciclo de Krebs, é referida a sua acção em quatro sistemas enzimáticos: na aconitase, na citrato sintase, na isocitrato desidrogenase e na succinato desidrogenase [9]. Na aconitase, o ferro possui características muito especiais, porque está envolvido num "cluster" de ferro-enxofre (é o metal imprescindível para este tipo de sistemas em biologia, embora possa estar associado com outros metais^{vi}); tem uma função que apenas recentemente foi conhecida (em hidrolases), sendo o caso da aconitase o mais bem estudado. Nestas enzimas o ferro está envolvido em reacções de hidratação ou desidratação de substratos e não varia o seu estado de oxidação. Mais conhecidos são os "clusters" de Fe-S que estão

envolvidos em processos de transferência electrónica, como acontece na enzima do ciclo de Krebs succinato desidrogenase^{vii}.

Aconitase

A aconitase^{viii} está envolvida em dois passos do ciclo de Krebs: o primeiro é a conversão do citrato em cis-aconitato e no segundo é a conversão deste em isocitrato (ver fig. 3). Na sua forma inactiva, o "cluster" de ferro-enxofre é um sistema Fe_3S_4 , enquanto que, na forma activa, é um sistema Fe_4S_4 (ver fig. 4) ligado covalentemente à proteína por três resíduos de cisteína, sendo o quarto átomo de Fe fundamental para o processo catalítico. As reacções envolvendo a eliminação de água para formar uma dupla ligação (como é o caso da formação do cis-aconitato a partir do citrato) são favorecidas pela presença de bons electrófilos, como é o caso dos catiões metálicos (os quais têm comportamento de ácidos de Lewis). A aconitase na sua forma activa neste sistema comporta-se como ácido de Lewis, análogo à função mais conhecida do Zn em biologia [7].

Na fig. 4 esquematiza-se apenas um dos passos da aconitase no ciclo de Krebs, na formação do isocitrato a partir do cis-aconitato. Como consequência da coordenação ao ferro, a molécula de água fica activada (o resíduo de histidi-

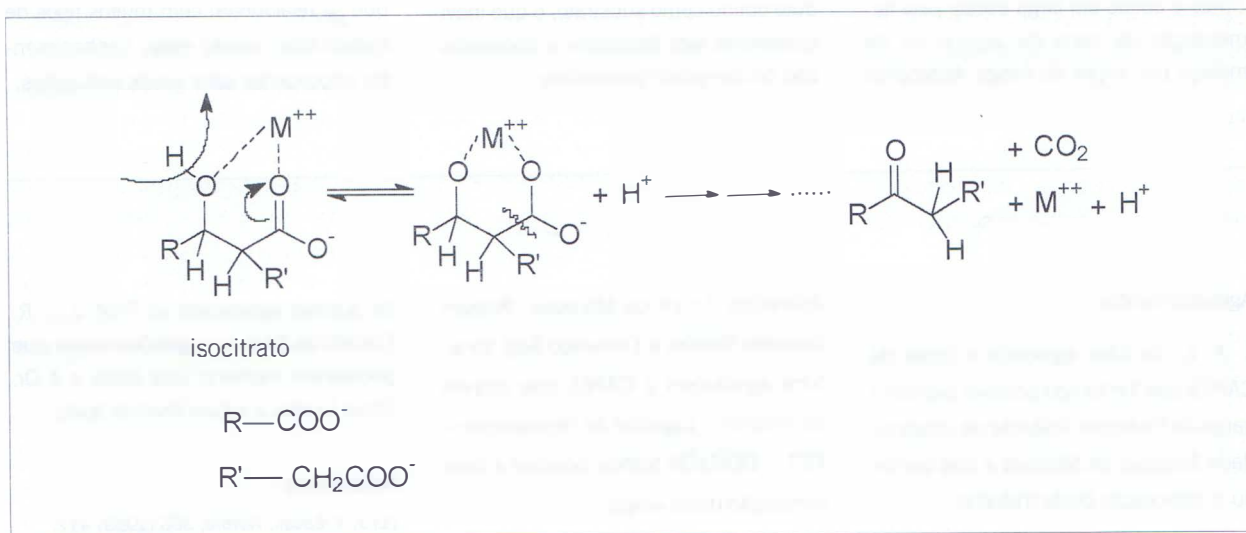
na participa na reacção ácido-base aceitando um hidrogenião) e permite que o grupo resultante efectue um ataque electrófilo a um carbono do substrato também activado pela sua coordenação ao ferro. Durante as várias etapas da reacção, a geometria de coordenação do ferro altera-se. Esta é uma das razões da utilização dos metais de transição em biologia: por terem orbitais "d" disponíveis podem apresentar geometrias variáveis, as quais são úteis em processos catalíticos. Por outro lado, os centros metálicos associam-se favoravelmente a moléculas pequenas – O_2 , NO, CO, H_2O .

Isocitrato desidrogenase

Uma outra enzima para a qual é atribuído papel fundamental a um ião metálico é a isocitrato desidrogenase que catalisa em duas etapas a descarboxilação oxidativa do isocitrato a α -cetoglutarato. Duas enzimas catalisam esta reacção sendo cada uma referida pelo cofactor: uma usa o NAD^+ (EC 1.1.1.41)^{ix} e a outra o $NADP^+$ (do inglês Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate) (EC 1.1.1.42). A primeira está normalmente associada com reacções de degradação e a segunda com reacções de biossíntese. Ambas precisam de um ião divalente, normalmente referido como o ião manganês ou ião magnésio [15,16]. A primeira participa no ciclo de Krebs, mas ainda não é

conhecida a sua estrutura. Da segunda enzima já foram determinadas algumas estruturas, e consultando as apresentadas no endereço electrónico referido na nota v é possível encontrar a enzima coordenada ao Mg^{2+} , ao Ca^{2+} , ao Mn^{2+} e sem qualquer ião metálico. O ião metálico está coordenado com uma geometria tipo octaédrica ao isocitrato pelos grupos carboxílico e hidróxilo, ver fig. 5, a duas cadeias laterais de resíduos de ácido aspártico que estão no centro activo da enzima, e ainda a duas moléculas de água [17]. O ião metálico funcionando como ácido de Lewis permite a activação da molécula do substrato. No mecanismo reaccional dá-se a oxidação do grupo hidróxilo no isocitrato, obtendo-se uma cetona, e depois a descarboxilação (ver fig.5). A formação de um carbanião intermediário durante a quebra da ligação C-C necessita de uma entidade química estabilizadora (um grupo electrófilo, um ácido de Lewis). O Mn^{2+} tem essas características químicas e quase todas as suas funções metabólicas são intracelulares, embora seja mais lábil do que o Mg^{2+} [7] e essa pode ser uma das razões pela qual durante o processo de cristalização é mais fácil a apoenzima coordenar-se com o último ião. O Ca^{2+} , pelas suas dimensões maiores que as dos outros dois, é entre os iões divalentes o que mais dificilmente activaria o substrato. A determinação inequívoca do ião envolvido pode ser

figura 5 Interação (apresentada numa forma muito simplificada) entre um ião divalente com características de ácido de Lewis activador e o isocitrato (são omitidas as outras entidades do centro activo da enzima).



complexa e eventualmente pode depender das concentrações relativas para cada caso específico.

Algumas particularidades das metaloenzimas do ciclo de krebs

Embora se tenha dado ênfase ao papel activador dos iões metálicos como ácidos de Lewis, é bom recordar que cada uma das reacções mencionadas tem especificidade própria (ver tabela 1). Cada enzima está envolvida em reacções com características diferentes. A aconitase está envolvida em reacções de desidratação e hidratação, a isocitrato desidrogenase em reacções de descarboxilação e oxidação e a succinato desidrogenase em reacções de oxidação. Isto significa que a escolha dos iões está também dependente de outras características, tais como: os seus vários estados de oxidação, a estabilidade das entidades nas quais eles participam ao longo do processo catalítico, etc..

Alguns aspectos dos mecanismos de algumas enzimas do ciclo de Krebs

A relevância do ciclo de Krebs estende-se a diferentes áreas das ciências biológicas. Torna-se agora possível referir numa forma sumária a importância de algumas das suas reacções, entre outros exemplos, na produção industrial por via biotecnológica de ácido cítrico ou em medicina.

Desde o final do século XIX que o ácido cítrico é obtido em larga escala pela fermentação de cana de açúcar ou de melação por acção do fungo *Aspergillus*

niger. Estas aplicações têm sido estudadas para várias estirpes desta espécie e também de outras espécies do mesmo género, como seja o *A. wentii*. Neste caso foi possível concluir que a adição de ferro ao meio prejudica a produção do ácido cítrico [18]. No ciclo de Krebs (ver fig.3) a aconitase actua sobre o ácido cítrico. Um teor baixo de ferro faz com que a aconitase fique na sua forma inactiva e por isso não actua sobre o ácido cítrico, isto é, ele não é consumido, causando um aumento na sua concentração em solução. Este exemplo permite entender que um melhor conhecimento das reacções do ciclo de Krebs (o que passa naturalmente pela compreensão dos mecanismos de acção das enzimas) torna possível, entre outros aspectos, otimizar de um ponto de vista biotecnológico a produção de qualquer outro produto obtido num passo intermediário do ciclo. É portanto fundamental o conhecimento do metabolismo do organismo que se pretende utilizar para escolher as condições de actividade óptimas (podem envolver diversos parâmetros como a concentração, a temperatura, o pH, etc.) para a enzima que participa na reacção de formação do produto pretendido e que em simultâneo seja inibida a actividade da enzima do passo seguinte do ciclo, o que impediria o consumo do produto anteriormente obtido. Cada enzima tem um intervalo dos seus parâmetros de actividade adequado para a sua utilização. Pode acontecer que alguns desses valores sejam comuns aos de outra enzima que recorra ao produto obtido como substrato, o que inevitavelmente fará decrescer a concentração do composto pretendido.

A um outro nível, refere-se a aplicação destes conhecimentos em medicina. É sabido que a próstata dos seres humanos e de outros animais acumula e segrega quantidades elevadas de citrato. Concomitantemente a este facto está associado um elevado teor de ião zinco no mesmo órgão. Este em teor elevado inibe a actividade da aconitase mitocondrial, o que impede as reacções posteriores do citrato e provoca o decréscimo de produção de energia celular na forma de ATP. No caso do cancro da próstata o teor do ião zinco diminui e, desta forma, aumenta a actividade das enzimas dos passos seguintes do ciclo de Krebs. Consequentemente aumenta a produção de ATP necessária ao desenvolvimento e propagação das células cancerosas. É compreensível que um melhor conhecimento das interacções dos iões dos metais com as enzimas do ciclo de Krebs nos dará informações, que neste caso permitirão novas estratégias na prevenção e no tratamento do cancro da próstata[19].

Comentário final

No centenário do nascimento de Hans Krebs e mais de sessenta anos após os seus estudos sobre o ciclo, que tem o seu nome, é possível verificar a importância que o mesmo tem no domínio das ciências biológicas e em campos tecnológicos. Na realidade, o ciclo de Krebs e as suas reacções estão envolvidos numa teia complexa de interacções que se relacionam com muitos tipos de metabolitos, sendo estes conhecimentos importantes para novas aplicações.

Agradecimentos

J. A. L. da Silva agradece a bolsa da CAPES que lhe tornou possível exercer o cargo de Professor Visitante na Universidade Estadual de Maringá e que permitiu a elaboração deste trabalho.

Aparecido Junior de Menezes, Robson Valentim Pereira e Fernando Seiji Yonehara agradecem a CAPES que através do Programa Especial de Treinamento – PET – DQI/UEM tornou possível a concretização deste artigo.

Os autores agradecem ao Prof. J. J. R. Fraústo da Silva as sugestões dadas que permitiram melhorar este texto; e à Dr. Sónia Cunha a leitura final do texto.

Referências

[1] J. T. Edsall, *Nature*, 366 (1993) 417.

A química de mãos nuas: tingir com corantes naturais

O uso de corantes remonta à antiguidade. A civilização Egípcia deixou-nos vermelhos de cor belíssima, obtidos a partir da alizarina (corante) e alúmen (mordente). A alizarina foi obtida, durante séculos, por extracção das raízes de uma planta. Na Europa, a variedade mais comum foi a *Rubia Tinctorum*. O tingimento com mordentes vários tinha já atingido um elevado grau de sofisticação no antigo Egipto, existindo mesmo registos escritos (*Papyrus Graecus Holmiensis*) onde se encontram descritas várias receitas [1].

As propriedades tintureiras de compostos naturais como frutos silvestres, foram provavelmente descobertas quando roupas foram acidentalmente manchadas. Júlio César no seu "De bello Gallico" descreve as pinturas guerreiras dos seus adversários,

obtidas a partir do tingimento com um suco azul, as suas caras eram assustadoras, e para além disso os gauleses acreditavam que este tingimento os protegia, tornando-os invulneráveis (a poção mágica de Astérix?).

A maior parte dos corantes obtidos a partir de fontes naturais como plantas, animais e minerais tendem a produzir cores que desbotam facilmente. Com muitos corantes naturais pode-se utilizar um composto mordente que fixa a cor de forma mais permanente. No tingimento com mordente a fibra é previamente tratada com uma solução de um sal metálico (por exemplo, alumínio, ferro, cobre, estanho, ou crómio). Os iões metálicos formam ligações fortes entre os grupos aniónicos da fibra e do corante, fixando-o de forma mais permanente à fibra.

Interesse da actividade

A obtenção e uso de corantes é uma aplicação prática de Química. Tecidos tingidos nas mais variadas cores marcam presença na vida de todos os dias. A pesquisa do uso destes corantes conduz a episódios históricos que ligam naturalmente a química ao passado. Um estudo das estruturas das moléculas corantes pode ser facilmente integrado numa aula de Química Orgânica quando da discussão dos grupos funcionais. A absorção de luz no Visível

destes compostos pode ser utilizada numa aula de espectroscopia. Muitos destes corantes naturais são indicadores ácido-base e o seu uso pode facilmente ser integrado num capítulo dedicado a reacções ácido-base. A discussão da função e acção dos mordentes pode com vantagem ser utilizada numa introdução a complexos metálicos.

Acerca da actividade

Esta actividade pode ser desenvolvida num laboratório de química, ou em alternativa, como um projecto a realizar em casa, na cozinha. O aquecimento pode facilmente ser efectuado num tacho, que deixará de ser utilizado para cozinhar alimentos.

Existem muitas experiências deste género, utilizando outras matérias primas, publicadas em revistas de educação em Química, das quais seleccionamos algumas referências [2-6].

Os estudantes deverão observar que o corante é mais facilmente fixado no tecido através do uso de um mordente. A adição de um ácido ou de uma base muda a cor do tecido tingido directamente com alizarina, mas tem pouca influência no tecido previamente tratado com mordente. Se por acaso, os alunos desejarem experimentar o tingimento com frutos silvestres, como p.e., a framboesa ou a amora, o efeito do pH na cor será ainda mais espectacular.

Será interessante tingir com e sem lavagem do tecido. No tecido não lavado o tingimento não é tão eficiente, resultando numa cor mais tênue e menos resistente. Actualmente a maior parte dos

tecidos postos à venda têm um acabamento com branqueador óptico, que enquanto existir vai dificultar a interacção da fibra com outros compostos, como o mordente e o corante. Para retirar o branqueador é conveniente deixar o tecido de molho numa barreira básica, obtida por exemplo, por dissolução de cinzas em água.

Os materiais utilizados, com excepção das raízes de garança, são facilmente obtidos numa boa drogaria. A alizarina pode ser obtida através de um revendedor como a firma Vaz Pereira, José Gomes dos Santos, ou outros. As raízes de garança podem ser obtidas na loja alemã Kremer Pigments (<http://www.kremer-pigmente.de>).

Outros corantes naturais podem ser obtidos a partir de materiais muito diversos, como flores (giesta), frutos (amora, sabugueiro), vegetais (cascas de cebola), especiarias (curcuma), animais parasitas (cochinilha, kermes). Será interessante que o estudante prosiga a sua investigação, procurando perto de si quais as melhores fontes tintureiras.

Resposta às perguntas

- 1) Um mordente é utilizado para tornar a cor mais resistente à lavagem.
- 2) A alizarina é uma molécula que pode existir numa forma neutra, AH_2 , que perdendo um protão dá origem a uma base carre-

gada negativamente, AH^- ; e ainda a A^{2-} . Cada uma destas formas apresenta uma cor diferente: amarela, vermelha e roxa, respectivamente. ($pK_{a1} = 7.2$; $pK_{a2} = 12.7$).

Outras experiências e referências

- [1] E. R. Caley, *The Stocholm papyrus, an english translation with brief notes*, J. Chem. Ed., 4 (1927) 979.
- [2] *Colors to dye for: preparation of natural dyes*, J. Chem. Ed., 76 (1999) 1688A-1688B.
- [3] R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, M. A. M. Daniels, R. Withnall, *Indigo-red, white and blue*, Educ. Chem., 1 (1996) 16.

- [4] R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, M. A. M. Daniels, R. Withnall, *Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present*, Endeavour, 17 (1993)191.
- [5] D. Epp, *A world of color: investigating the chemistry of vat dyes*, J. Chem. Ed., 72 (1995) 726.
- [6] E. M. de Melo e Castro, *Arte têxtil e química: transformadores da realidade*, Química, 28 (1987) 33

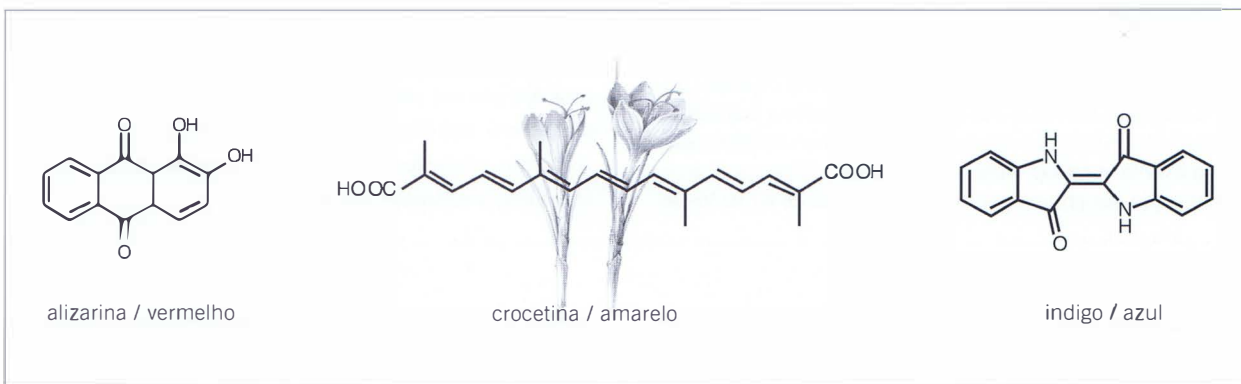
A química de mãos nuas: tingir com corantes naturais

O gosto do homem pela cor perde-se na noite dos tempos, sendo as pinturas parietais rupestres disso um magnífico exemplo. Assim como pintou, também desde muito cedo o homem tingiu. Tingiu provavelmente com as cores mais bonitas que a Natureza semeia e constatou que essas são cores fugidias, difíceis de agarrar. Estranhamente as mais belas cores, e também as mais resistentes, são invisíveis, encontram-se escondidas no castanho de uma raiz ou no verde de uma folha. Ou seja, faltava um pouco de Química para que da raiz da garança (*Rubia tinctorum*) se tingisse com os mais belos vermelhos, ou para que a partir das folhas do pastel-dos-tintureiros (*Isatis tinctoria*) se tingisse com o azul. As moléculas químicas responsáveis pela cor vermelha são a alizarina

na e outras antraquinonas substituídas, como a purpurina, e pela cor azul o indigo.

Temos pois vermelho e azul, para nos completar a paleta falta-nos um amarelo, na Natureza existem muitos, a maior parte não escondidos, como por exemplo, o açafraão.

São 3 cores, com identidades químicas muito diferentes, e que também tingem de 3 formas diversas. O indigo é um corante de tina, o açafraão um corante directo, e a alizarina um corante de mordente. Experimente extrair outros corantes naturais, utilize-os para tingir e investigue como pode obter cores diferentes a partir dum mesmo composto.



Experimente

Para estas experiências necessita do seguinte material: placa de aquecimento, copos de pirex de 100 ml, espátulas e pinças. Os produtos necessários são: alúmen, sumo de limão (ou vinagre), bicarbonato de sódio, framboesas, amoras, estigmas de açafraão, raízes de garança (ou em alternativa alizarina), indigo (anil); pano (ou fios) de lã e algodão, previamente lavados com lixívia, ou barrela de cinzas. Utilize a lã para a alizarina e/ou raízes de garança e o algodão para os restantes corantes. Tenha o cuidado de anotar todas as suas observações, prestando especial atenção às cores obtidas.

tingir com açafraão:

- 1) coloque no copo de vidro açafraão em pó ou fio e adicione a quantidade de água necessária para dissolver a maior parte, aqueça a cerca de 80-90°C.
- 2) mergulhe tiras de tecido nesta solução e mantenha o aquecimento por alguns minutos; deixe arrefecer a solução à temperatura ambiente.
- 3) retire as amostras de tecido e passe por água fria até que a solução que sai do tecido não traga corante. Deixe as amostras a secar.

Para obter diferentes tonalidades de amarelo, adicione à solução tintureira um pouco de bicarbonato, ou sumo de limão.

tingir com indigo:

(ver artigo neste número)

tingir com alizarina:

para 1g de lã utilize cerca de 0,25g de raízes de garança (ou 0,025 g de alizarina) e 0,2g de alúmen, cada em cerca de 50 ml de água.

1) prepare a solução de mordente (alúmen), aqueça a cerca de 90°C, espere que todo o alúmen se dissolva e coloque os panos a tingir, mantenha o aquecimento durante 1 h. Deixe arrefecer a solução antes de retirar o tecido.

2) prepare a solução com o corante, aqueça a 60-70°C, coloque os tecidos a tingir, mexendo durante os primeiros 10 minutos, com ajuda de pinça. Mantenha o aquecimento durante 2 h. Deixe a solução arrefecer, antes de retirar o tecido.

3) passe o tecido tingido por água corrente e deixe secar. Em alternativa experimente tingir a partir de uma solução de alizarina, mais concentrada, em etanol.

Para responder

1) A solução de alúmen que preparou para tingir com alizarina é uma solução de mordente. Com base nos seus resultados explique a função do mordente e o seu modo de acção.

2) Explique porque razão o tingimento com alizarina na presença e ausência de mordente dá origem a cores diferentes.

- [2] A. L. Lehninger, *Biochemistry*; 2nd ed., Worth Publishers Inc.; New York, 1975; p 444-449.
- [3a] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Principles of Biochemistry*; 2nd ed., Worth Publishers; New York, 1993; p 400-404; [3b] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Principles of Biochemistry*; 3rd ed., Worth Publishers; New York, 2000; p 582.
- [4] R. Montgomery, T. W. Conway, A. E. Spector, *Bioquímica – Uma Abordagem Dirigida por Casos 5.ª ed.*, Artes Médicas, 1994; p116-118.
- [5] L. Stryer, *Biochemistry*; 3rd ed., W. H. Freeman and Company; New York, 1988; p 377-382.
- [6] D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Science*, 286 (1999) 1700.
- [7] J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements – the inorganic chemistry of life*; Clarendon Press; Oxford, 1991.
- [8] R. J. P. Williams, J. J. R. Fraústo da Silva, *Bringing Chemistry to Life – From Matter to Man*; Oxford University Press; 1999.
- [9] H. Oexle, E. Gnaiger, G. Weiss, *Biochim. Biophys. Acta – Bioenergetics*, 1413 (1999) 99.
- [10] A. G. Tielens, J. J. Van Hellemond, *Biochim. Biophys. Acta*, 1365 (1998) 71.
- [11] C. R. D. Lancaster, A. Kroeger, M. Auer, H. Michel, *Nature*, 402 (1999) 377.
- [12] D. Leys, A. S. Tsapin, K. H. Neelson, T. E. Meyer, M. A. Cusanovich, J. J. Van Beeumen, *Nature Structural Biology*, 6 (1999) 1113.
- [13] P. Taylor, S. L. Pealing, G. A. Reid, S. K. Chapman, M. D. Walkinshaw, *Nature Structural Biology*, 6 (1999) 1108.
- [14] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*; University Science Books; Mill Valley, Califórnia, 1994; p.352-355.
- [15] P. F. Cohen, R. F. Colman, *Eur. J. Biochem.*, 47 (1974) 35.
- [16] S. Shikata, K. Ozaki, S. Kawai, S. Ito, K. Okamoto, *Biochim. Biophys. Acta*, 952 (1988) 282.
- [17] J. H. Hurley, A. M. Dean, D. E. Jr. Kosland, R. M. Stroud, *Biochemistry*, 30 (1991) 8671.
- [18] M. V. Majolli, S. N. Aguirre, *Rev. Argent Microbiol.*, 31 (1999) 65.
- [19] L. C. Costello, R. B. Franklin, *Prostate*, 35 (1998) 285.

Notas

ⁱ Nasceu na Alemanha, mas morreu britânico. Viveu entre 1900 e 1981. Recebeu o Prémio Nobel de Fisiologia e Medicina em 1953 partilhado com Lipmann, embora este o tenha recebido por trabalho independente. Krebs descobriu em 1931 o ciclo da ureia. Para mais informações biográficas ver, por exemplo, o trabalho de Edsall[1].

ⁱⁱ No grego o segundo étimo significa quebra, no sentido de degradação, e o primeiro açúcar, isto é, poder-se-ia traduzir o termo por: a quebra da molécula de açúcar.

ⁱⁱⁱ Na realidade como citrato devido ao pH fisiológico; no texto será mantida a designação ácido cítrico quando é referido o nome do ciclo ou no caso da sua produção.

^{iv} Desconhece-se ainda a estrutura da enzima EC 1.2.4.2 do complexo a-cetoglutarato desidrogenase.

^v Para encontrar informação actualizada, incluindo referências bibliográficas, deve consultar-se o endereço electrónico: www.biochem.ucl.ac.uk/bsm/pdbsum/, em seguida escolha, por exemplo, a opção enzymes e depois com base no número EC procure a informação desejada.

^{vi} Para mais informações ver por exemplo o endereço electrónico: bmbgs11.leeds.ac.uk/promise/FESMAIN.html

^{vii} Esta enzima é estruturalmente muito semelhante à fumarato redutase[10]; foi com esta última designação que foi publicada recentemente a estrutura das enzimas por difracção de raios-X das bactérias anae-

róbias *Wolinella succinogenes*[11] e *Shewanella putrefaciens* MR-1[12]. Neste caso o ferro actua como centro de transferência electrónica e o mecanismo global é muito mais complexo do que na aconitase. A enzima é constituída por três sub-unidades que permitem a rápida condução de electrões numa distância de 40Å. O múltiplo sistema redox é constituído por vários "clusters"

ferro-enxofre e também por ferro na forma de hémica[11,13].

^{viii} Existe também uma aconitase citoplasmática que está associada à IRP-1 (do inglês, Iron Regulator Protein) a qual regula o teor de ferro na célula.

^{ix} Para entender o significado desta simbologia, ver por exemplo, o endereço electrónico: <http://www.chem.qmw.ac.uk/iubmb/enzyme/index.html>



Equipamento de Laboratório
Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Condutímetros - 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

Síntese, Espectroscopia e Tingimento com Corantes: o Índigo

J. SEIXAS DE MELO^{1*} E MÓNICA BARROSO¹

O ESTIMULAR DO ALUNO NA REALIZAÇÃO prática de um trabalho laboratorial é, cada vez mais, uma situação comum com que um docente de química se depara. O presente trabalho, pretende introduzir interdisciplinaridade e incentivar na realização prática do mesmo.

O trabalho encontra-se dividido em três partes segmentadas da seguinte forma:

1) Síntese do corante Índigo. Identificação do mesmo por espectroscopia de IV, UV/Vis e por cromatografia de camada fina (TLC). A identificação espectroscópica é realizada por comparação com os existentes na literatura, fazendo-se a atribuição das bandas fundamentais. A identificação por TLC é realizada por comparação directa com o corante extraído, de um tecido de ganga azul.

2) Identificação do Índigo e das suas formas cetónica e enólica

Em solução, o Índigo possui uma forma cetónica e uma forma leuco. Esta última pode ser obtida por redução da primeira com ditionito de sódio em meio básico. As cores de uma e de outra forma são diferentes e, consequentemente, o isomerismo cetó-enólico pode também ser observado por absorção UV/Vis.

3) Tingimento, com os corantes obtidos, de tecidos de seda, lã e algodão.

Uma aplicação prática final dos produtos sintetizados consiste no tingimento de alguns tecidos com os corantes sintetizados.

O tingimento resulta de uma aplicação directa do ponto anterior, uma vez que apenas a forma leuco é solúvel em meio aquoso, necessário ao processo de tin-

gimento. Desta forma, o isomerismo pode também ser observado em tecidos (de lã, algodão, seda, etc), no próprio processo de tingimento, pela observação da passagem da cor amarela (forma leuco) para azul (forma cetó) por oxidação induzida pelo oxigénio atmosférico.

Introdução

Breve Nota Histórica

O Índigo é, dos corantes importantes da antiguidade, talvez o único que ainda possui aplicações visíveis, nos dias de hoje.

O Índigo, tal como o nome deixa entender, tem as suas origens na Índia antiga. Nas antigas civilizações do Egipto, Grécia e Roma, era enobrecido pela sua qualidade como corante. Este corante ou a sua forma natural, a Índigotina, era extraído directamente de plantas; nos países tropicais, das espécies *Índigofera* e em países temperados das espécies *Isatis tinctoria* e *Polygonum tinctorum*. O extracto resultante, consistia numa solução aquosa do glucósido de indoxi-

lo, que era hidrolisado por via fermentativa para dar origem ao Indoxilo, sendo seguidamente oxidado ao ar dando origem ao Índigo, ver esquema 1. [1,2]

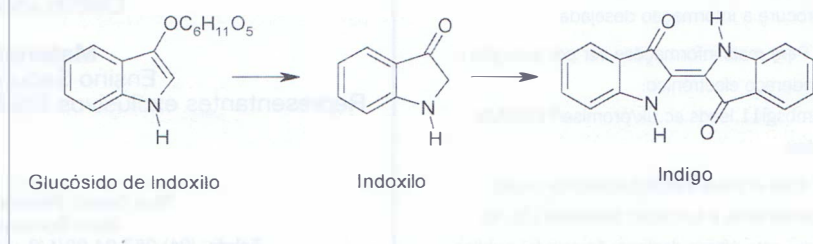
A indústria do Índigo conheceu o seu apogeu no início do século XII, com a expansão e colonização promovida pelas nações europeias. No entanto, nos finais do século XIX, esta mesma indústria, baseada na extracção do corante, tornou-se obsoleta, não conseguindo responder ao desafio do Índigo sintético. Em 1897, a firma BASF iniciou a comercialização do produto sintético a um preço inferior ao produto de extracção natural. Actualmente, são produzidas cerca de 20,000 toneladas/ano de Índigo sintético, utilizado essencialmente como agente corante dos "blue jeans". [1,2,3]

Sistemas Tautoméricos

O tautomerismo traduz, em parte, o número de estruturas contributivas para a representação de uma dada molécula.

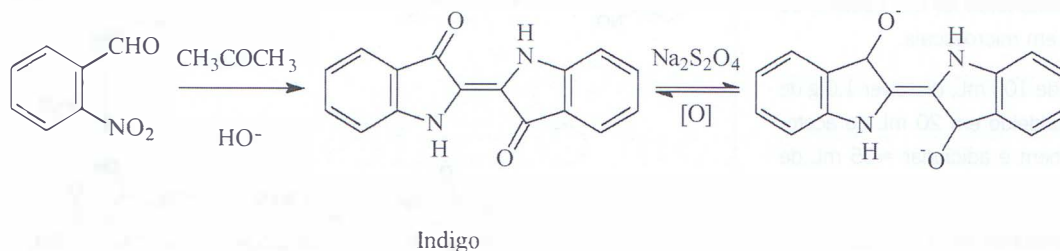
O Índigo pode ser facilmente reduzido com uma solução alcalina de ditionito

Esquema 1



(¹) Departamento de Química da Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra. e-mail: sseixas@ci.uc.pt

Esquema 2



de sódio, dando origem a uma estrutura que se pode considerar como uma forma enólica, ver esquema 2.

No caso presente, o tautomerismo traduz-se no equilíbrio entre duas estruturas isoméricas, de um composto, que diferem na localização de um átomo de hidrogénio e de uma dupla ligação. O exemplo mais conhecido e comum é o da interconversão entre as formas cetónica e enólica de um composto carbonílico, chamado de tautomerismo ceto-enólico. Exemplos concretos deste tipo de equilíbrio são encontrados em diversos compostos orgânicos como sejam o caso da 4-metilumbeliferona, da 2-hidroxi-flavona, do ácido acetilsalicílico, do 7-azindole, etc. [4]

Estando o equilíbrio fortemente deslocado para a forma cetónica, a observação da forma enólica é extremamente difícil.



No caso do índigo, dado que as duas espécies podem ser diferenciadas por espectroscopia de UV/Vis, esta técnica constitui um bom instrumento para a observação das mesmas.

Tingimento com o Índigo

O processo de tingimento de um tecido com o Índigo necessita de ser efectuado em meio básico e fortemente redutor. As técnicas tradicionais dependiam dos ritmos lentos da natureza, tanto na formação do Índigo (fermentação), como na obtenção do meio básico (a urina por

hidrólise enzimática liberta amoníaco).

Em Arraiolos, no início do século XX, tingia-se a lã de azul seguindo uma receita onde a urina humana era um constituinte fundamental. O leitor pode deliciar-se com um pequeno trecho de D. José Pessanha, intitulado Tapetes de arraiolos [5].

Azul

Deita-se o anil (na proporção abaixo declarada) de molho, na véspera, numa tigela ou alguidarinho com agua. No dia seguinte áquelle, se urina num tacho, e vão-se juntando as diferentes tachadas, depois de quentes, numa tarefa, asado, ou outro grande vaso de barro, tendo atenção a que seja líquido suficiente para lhe caber folgadamente a lã que se quer tingir. Nesta urina assim junta e quente, se vae a pouco e pouco lançando a tinta acima, do anil, esmagando a pedra ou massa do anil no alguidarinho com uma mão de almofariz até de todo se desfazer, para o que se lhe vae acrescentando a agua, se tanto é preciso. Mexe-se todo o líquido até ficar nelle a tinta toda distribuida por igual, e conserva-se ao pé do lume, sempre morno. Mette-se-lhe a lã suja, e como vem da costa da ovelha, mas bem aberta e escolhida, a qual todos os dias se tira para fóra, se espreme, e se põe um pouco ao ar; aquece-se novamente a calda e torna-

se-lhe a metter a lã; e isto se repete por tantos dias, quantos sejam suficientes para a lã tomar aquelle azul que se quer. Três dias são de ordinário suficiente; e, se o anil é bom, bastam dois. O bom anil é em pedra e côr de cobre, e tanto melhor quanto mais côr de cobre. Estando a lã tinta, espreme-se, lava-se em agua limpa, e põe-se a enxugar á sombra, porque o sol faz a lã aspera, e só o amarello e talvez o verde se não resentem da influência do sol. E assim fica a lã pronta para se cardar¹, fiar, desengredar² e fabricar, etc.

Será interessante que o próprio aluno constate a morosidade do processo descrito (dois a três dias), com a celeridade que obtem neste trabalho. Antes da química tínhamos mesmo de esperar pelos recursos fisiológicos...da urina (meio básico que ajuda a dissolução da forma leuco).

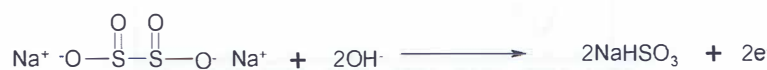
O processo de efectuar a redução do Índigo, faz uso do ditionito de sódio (Hidrosulfito de sódio, Na₂S₂O₄) em meio básico de acordo com o esquema 3 [6].

Procedimento Experimental

Síntese do Índigo

Embora existindo diversos procedimentos de síntese para este composto, o processo seguinte pareceu-nos simples e efectuable num só passo. [7-10]. As

Esquema 3



quantidades utilizadas podem obviamente ser proporcionalmente reduzidas, se o pretendido for um trabalho de laboratório em microescala.

Num copo de 100 mL, dissolver 1,0 g de 2-nitrobenzaldeído em 20 mL de acetona. Agitar bem e adicionar ≈ 35 mL de água.

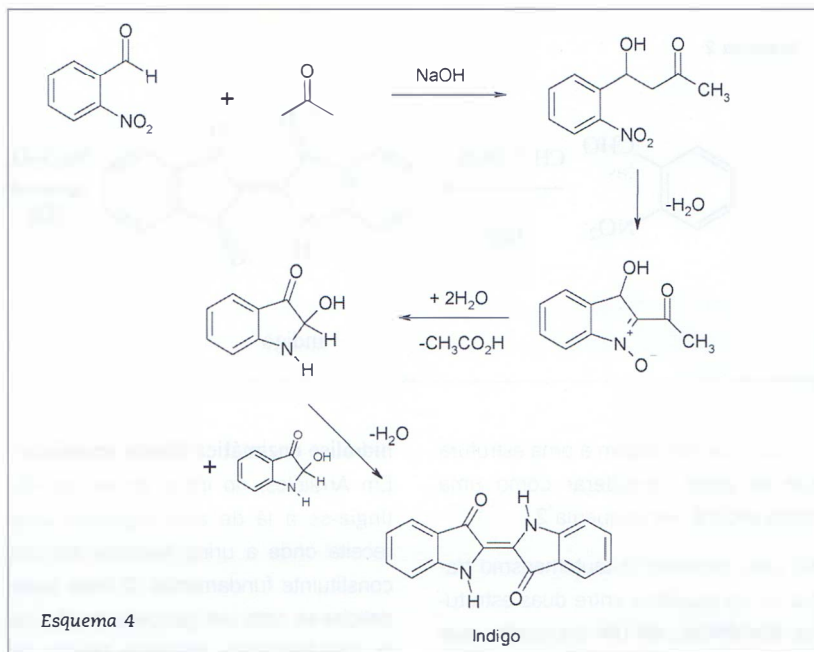
Agitar vigorosamente a solução, com agitador magnético ou simplesmente com uma vareta de agitação, adicionando, gota a gota, 5 mL de uma solução de NaOH (2 M). A solução passa de amarelo pálido para escuro, formando-se passados cerca de 30 s um precipitado escuro, o Índigo.

Continuar a agitar a mistura durante 5 minutos e, seguidamente, filtrar o precipitado por sucção. Lavar o produto com água, até que as águas de lavagem saiam incolores, e seguidamente com 20 mL de etanol. Manter o precipitado a secar na trompa durante 10-15 minutos, embrulhar em papel de filtro e levar a uma estufa que esteja a 100-120 °C, durante 30-45 minutos. Pesear o produto e calcular o rendimento.

O mecanismo de síntese do Índigo encontra-se descrito na literatura [3,7], apresentando-se resumidamente descrito no esquema 4.

Identificação do Índigo em tecidos

1) Preparar uma solução aquosa, contendo 1g de NaOH e 1g de ditionito de sódio para um volume total de 50 mL.



2) Dentro de um tubo de ensaio, colocar algumas tiras de fibras de calças de ganga azul.

3) Adicionar 1 mL (esta quantidade depende obviamente da quantidade de fibras que introduzir) de solução efectuada em 1). Rolhar o tubo de ensaio. Aquecer, em banho de água, agitando-o, à temperatura de 50-60 °C, durante 5-10 minutos, ou até que a cor azul desapareça.

4) Retirar o tubo de ensaio do banho de água e adicionar 1 mL de etanoato de etilo. Mudar de rolha. Agitar o tubo de ensaio durante alguns minutos. Observar a cor da fase superior (etanoato de

etilo). Se esta for claramente azul, é sinal de que o Índigo está presente.

Estudos Espectroscópicos

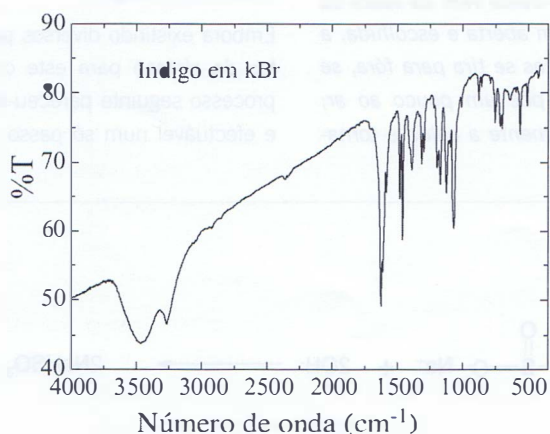
Traçar o espectro de IV dos corantes, que sintetizou, em KBr. Na figura 1 apresenta-se um espectro de FTIR obtido por um aluno após a realização do protocolo anterior.

Para evitar a presença de água em quantidades que mascarem bandas do próprio composto, é aconselhável que na parte final, após ter pesado o composto para determinação do η , retire um pouco de composto, que deve ser lavado com água, seguido de lavagem com acetona e de éter dietílico. A correcta atribuição dos modos vibracionais do espectro de IV pode ser encontrada na ref. [11].

O espectro do Índigo pode ser encontrado por simples consulta da base de dados existente na ref. [12], apresentando-se na figura 2, o espectro daí retirado, podendo o aluno efectuar a comparação com o seu espectro.

Traçar os espectros UV/Vis, das duas formas do Índigo em dimetilformamida, na região dos 650-250 nm. Se os valores de absorvância no máximo forem superiores a 0,8, dilua a solução. Para obter a forma leuco, desareje primeiro, por borbulhamento com Argon ou Azoto, a solução contendo o índigo.

figura 1 Espectro de IV do índigo em KBr obtido por um aluno. Note-se a elevada quantidade de água presente.



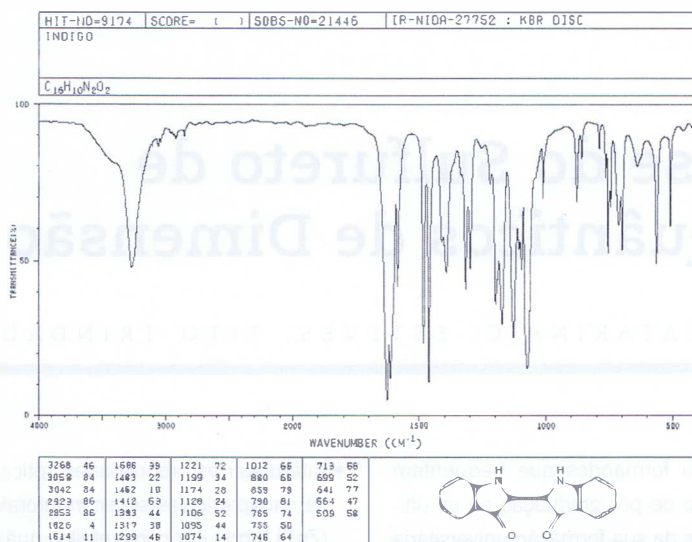


figura 2 Espectro de IV do índigo em KBr de acordo com a ref. [12].

Seguidamente, com a solução de ditionito de sódio em meio básico, preparada no ponto anterior, adicione gota a gota (normalmente uma gota da solução anterior é suficiente) até observar o aparecimento de uma cor amarela.

Os espectros de absorção UV/Vis das formas ceto e leuco do Índigo encontram-se representados na figura 3.

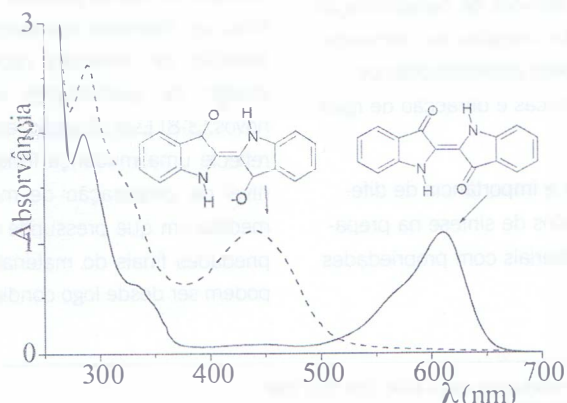
O reaparecimento da cor azul característica da forma ceto do Índigo pode ser observado pelo simples traçar do espectro de absorção da forma leuco ao longo do tempo, deixando para isso aberta a cubete de absorção.

Tingimento

O tingimento de um tecido, por exemplo de algodão, pode ser efectuado por um processo semelhante ao efectuado na identificação do Índigo em tecidos.

A 10 mL de uma solução aquosa 1 M de NaOH adicione 0,15 g de ditionito de sódio e agite para dissolver. Seguidamente adicione 5-10 mg índigo, rolhe o tubo de ensaio, aqueça a mistura (banho de água) a 40-60 °C e agite o tempo necessário à dissolução do Índigo. Se não conseguir dissolver todo o Índigo, ou caso a cor azul se mantenha adicione um pouco mais de ditionito de sódio até obter uma solução amarela.

figura 3 Espectros de absorção UV/Vis das formas ceto e leuco do índigo



Mergulhe, nesta solução, o pano de algodão que pretende tingir. Faça-o rapidamente e rolhe de imediato o tubo de ensaio. Aqueça a 50-60 °C durante alguns minutos, 2 a 15 min, consoante a intensidade de azul desejado. Retire o pano de algodão e deixe-o secar ao ar. A cor azul, aparecerá gradualmente, como por magia. Um procedimento mais detalhado pode ser encontrado na ref. [13].

Agradecimentos

Aos alunos da licenciatura em Química da FCTUC, disciplina de Laboratórios de Química IV (ano de 2000/2001), pela motivação e gosto com que realizaram este trabalho. Em parte foi por eles que decidimos publicar este trabalho. À Doutora Maria João Melo pela leitura e sugestões críticas e generosas para com este trabalho.

Bibliografia

- [1] R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, M. A. M. Daniels e R. Withnall, *Endeavour* (1993), 17(4), 191.
- [2] N. Torimoto, *J. Chem. Educ.* (1987), **64**(4), 332.
- [3] R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, M. A. M. Daniels e R. Withnall, *Educ. Chem.* **1996**, 16.
- [4] J. Seixas de Melo, Tese de Doutoramento, Lisboa, 1996.
- [5] José Pessanha, Separata d' "O Archeologo Português", XI, n.ºs 5 a 8 de 1906.
- [6] *Modern Organic Chemistry*, J. D. Roberts e M. C. Caserio, W. A. Benjamin Inc., 1967.
- [7] <http://schools.wcpss.net/EastWakeHigh/Departments/Science/synthesis.htm>
- [8] B. T. Golding e C. Pierpoint, *Educ. Chem.* (1986) 71.
- [9] A. Bayer, *Ber.* 11 (1878) 2128.
- [10] J. R. McKee e M. Zanger, *J. Chem. Educ.* (1991) 68, A242.
- [11] E. Tatsch e B. Schrader, *J. Raman Spectrosc.*, (1995) 26, 467
- [12] <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>
- [13] D. W. Boykin, *J. Chem. Educ.* 75, 769 (1998)

Estudos de Síntese do Sulfureto de Zinco e Efeitos Quânticos de Dimensão

ANA CATARINA C. ESTEVES, TITO TRINDADE*

1. Introdução

1.1 Contexto pedagógico e objectivos

Apresenta-se um caso de estudo na área da Química Inorgânica e de Materiais com recurso à realização de trabalho laboratorial, nomeadamente a técnicas de caracterização frequentemente utilizadas pelo Químico. Este caso de estudo foi apresentado a alunos de mestrado após terem frequentado aulas sobre técnicas de caracterização de materiais leccionadas por investigadores especialistas nessas técnicas. Neste trabalho, estas técnicas foram integradas em componentes experimentais realizadas por diferentes grupos de alunos, com formações de base distintas, mas pertencentes a uma só equipa de investigação. Optou-se por distinguir a aplicabilidade das técnicas a situações práticas com graus de dificuldade distintos. A opção por esta metodologia justificou-se essencialmente por duas situações indissociáveis: I) o trabalho foi apresentado no âmbito da disciplina de Caracterização Química do curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, frequentado por alunos com preparação química laboratorial muito diversa; II) possibilidade de fomentar o trabalho de equipa inter-disciplinar, recorrendo às competências diversas dos alunos que decorrem da sua própria formação de licenciatura. O trabalho pode ser facilmente adaptado a outras situações menos atípicas, por exemplo, quando se verifique uma maior uniformidade na formação de base dos alunos. Sugere-se no entanto que este trabalho seja

dirigido a formandos que frequentem um curso de pós-graduação ou os últimos anos da sua formação universitária inicial. O tempo para a realização do trabalho experimental, com distribuição de tarefas pelos vários grupos de alunos, foi de 6 horas. O relatório global de trabalho com recurso a pesquisa bibliográfica foi entregue 2 semanas depois da aula laboratorial.

Neste caso de estudo pretende-se integrar um conjunto de conceitos actuais ao nível da síntese química e caracterização de materiais. Na primeira parte do trabalho é proposta a preparação de pós de um semicondutor de importância tecnológica actual, o sulfureto de zinco, recorrendo ao método dos precursores moleculares e à precipitação directa em solução aquosa. A segunda parte do trabalho laboratorial consiste na preparação de nanopartículas de ZnS, cujas propriedades ópticas poderão ser comparadas com as propriedades do ZnS macrocristalino.

Os objectivos específicos do trabalho são:

- Saber utilizar e adequar a um caso de estudo, técnicas de caracterização de compostos inorgânicos, nomeadamente métodos espectroscópicos, análises térmicas e difracção de raios X do pó.
- Reconhecer a importância de diferentes métodos de síntese na preparação de materiais com propriedades distintas.

- Interpretar as propriedades ópticas de nanopartículas semicondutoras (ZnS) tendo em conta efeitos quânticos de dimensão.

Segue-se um resumo dos tópicos que os alunos deveriam abordar no relatório escrito, contextualizando cientificamente o trabalho prático realizado. Ter-se adoptado como estratégia de trabalho a formação de uma equipa de investigação pluri-disciplinar, permitiu que fossem abordados por intermédio da discussão crítica, conceitos fundamentais de Química, e de algum modo também de Física e Ciência dos Materiais, que se supunha estarem presentes de um modo diferenciado.

1.2 Preparação de sólidos a partir de precursores moleculares

O recurso a compostos químicos de natureza molecular para preparar materiais é um processo utilizado já há algum tempo, nomeadamente na preparação de materiais cerâmicos [1,2]. Refira-se, por exemplo, a preparação de óxidos metálicos de pureza elevada pela calcinação dos respectivos oxalatos ou acetilacetatos. Foi no entanto nas últimas décadas do século passado que se verificou um interesse acentuado pela preparação de materiais recorrendo ao design de precursores moleculares novos. [3-8] Esta situação, em particular, reflecte uma mudança fundamental ao nível da preparação de materiais, na medida em que pressupõe que as propriedades finais do material a produzir podem ser desde logo condicionadas na

*Autor a quem deve ser endereçada a correspondência Email: ttrindade@dq.ua.pt FAX: 234 370 084 Departamento de Química Universidade de Aveiro 3810-193 AVEIRO Portugal

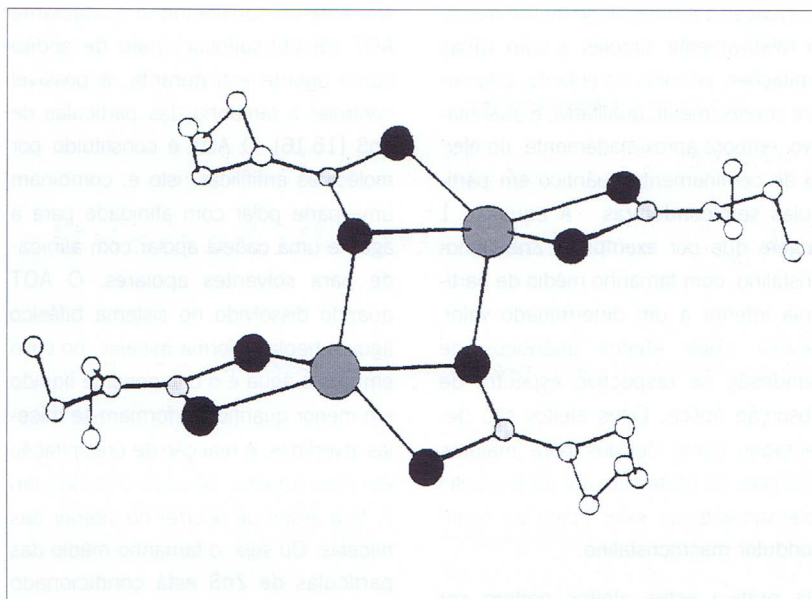


figura 1 Estrutura molecular do composto $[Zn(S_2CN(C_2H_5)_2)_2]_2$ [7].

fase da síntese química. A investigação química neste domínio tem sido notável, permitindo não só otimizar processos tradicionais de preparação de materiais bem como levar ao aparecimento de novos produtos.

O trabalho proposto envolve a preparação do semicondutor ZnS por decomposição térmica do complexo dimérico $[Zn(S_2CN(C_2H_5)_2)_2]_2 : Zn(Et_2DTC)_2$ (Figura 1). As moléculas deste precursor têm a particularidade de conter quimicamente ligados os elementos que constituem o semicondutor final, neste caso, o zinco e o enxofre. Por esta razão, designam-se estes precursores por unimoleculares (*single-molecule precursors*) para os distinguir dos precursores moleculares convencionais, em que os elementos constituintes do material final são obtidos a partir de compostos distintos. O composto $Zn(Et_2DTC)_2$ será caracterizado recorrendo a técnicas instrumentais frequentemente utilizadas pelo químico, como sejam a espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Uma vez que se pretende obter o ZnS por decomposição térmica do $Zn(Et_2DTC)_2$, torna-se relevante o estudo do comportamento térmico do precursor, nomeadamente por termogravimetria (TG).

O ZnS cristaliza com uma estrutura cúbica (β -ZnS: esfalerite ou blenda de zinco) ou com uma estrutura hexagonal (α -ZnS:wurtzite). [9,10] Ambas as estruturas baseiam-se em redes derivadas de um empacotamento compacto de aniões com metade dos interstícios tetraédricos ocupados, sendo portanto a geometria de coordenação dos iões tetraédrica e o número de coordenação 4:4 [9,10]. Trata-se de um semicondutor directo com um valor de E_g igual a 3,8 eV (fase hexagonal) ou 3,6 eV (fase cúbica), à temperatura ambiente. A fase hexagonal é obtida geralmente a temperatura elevada enquanto em condições ambiente a fase cúbica é mais estável. As condições experimentais utilizadas na preparação do ZnS podem no entanto condicionar o tipo de fase cristalina presente na amostra em condições ambiente [7].

O ZnS policristalino é um composto que no estado puro ou dopado tem aplicações tecnológicas diversas, distinguindo-se a sua utilização como pigmento luminescente em tubos de raios catódicos. O desempenho deste pigmento depende de propriedades físico-químicas, como por exemplo a pureza química, tipo de estrutura e grau de cristalinidade. Estas por sua vez dependem do

método envolvido na preparação do ZnS. Em aplicações para opto-electrónica, o ZnS é um dos materiais investigados na deposição de hetero-estruturas epitaxiais, como por exemplo a representada na Figura 2. [11] Estas hetero-estruturas têm interesse para o fabrico de laser de semicondutores, um dispositivo utilizado nas impressoras laser ou nos leitores de CD. Os laser de semicondutores utilizados nestas aplicações operam na região do visível a maiores comprimentos de onda. O fabrico de um laser de semicondutor a operar na região do verde/azul possibilitaria a comunicação a longa distância por fibras ópticas submarinas ou o fabrico de dispositivos de memória com elevada

1,5 μm	n-ZnS _x Se _{x-1} :Cl
75Å/100Å	Peço-quantico
2,0 μm	p-ZnS _x Se _{x-1} :N
1,5 μm	tampão de p-GaAs
	substrato de p-GaAs

figura 2 Esquema de uma hetero-estrutura epitaxial [11].

densidade de informação. Os métodos de deposição química de hetero-estruturas contendo ZnS poderão desempenhar um papel relevante nesse sentido.

1.3 Efeitos quânticos de dimensão em semicondutores nanocristalinos

Nos últimos anos, houve um interesse grande na investigação em nanomateriais, nomeadamente pelo impacto tecnológico que esse tipo de materiais terá num futuro próximo. Um dos aspectos mais interessantes neste tipo de sólidos, é o facto de apresentarem propriedades físicas distintas dos materiais macrocris-

talinos análogos, devido a um efeito de dimensão de partícula [12,13]. A dimensão de nanocristais é intermédia entre as dimensões típicas de moléculas e do composto macrocristalino (Figura 3). Investigação recente demonstrou que ocorrem alterações significativas nas propriedades ópticas, electrónicas e mecânicas de um material quando este passa da forma macrocristalina a um material constituído por partículas de dimensões nanométricas (1-10 nm) [12,13]. Neste trabalho focam-se aspectos relacionados com a síntese e propriedades ópticas de nanopartículas de ZnS, tornando-se evidente a importância do controlo do tamanho de partícula por via química ao nível das propriedades finais do ZnS. De facto, com a diminuição do tamanho médio de partícula de um semiconductor observa-se um aumento do hiato óptico (E_g) (Figura 3). [12-14] Este comportamento é um exemplo de efeito quântico de dimensão num semiconductor. O aumento de E_g para partículas semicondutoras de dimensões nanométricas resulta do confinamento quântico tridimensional dos transportadores de carga, devido às dimensões das nanopartículas. Utilizando o modelo da partícula numa caixa, Brus deduziu a equação 1 que relaciona o E_g do semiconductor nanocristalino com o tamanho de partícula [12,14]:

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

em que

ΔE = desvio relativamente ao valor de E_g do material macrocristalino

\hbar = constante de Planck

R = dimensão característica do nanocristal (raio)

m_e^* = massa efectiva do electrão;

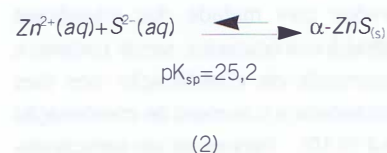
m_h^* = massa efectiva da lacuna

e = carga elementar

ϵ = permitividade.

A equação 1 é o resultado de um modelo relativamente simples e com várias limitações, permite, no entanto, adquirir um conhecimento qualitativo e quantitativo, embora aproximadamente, do efeito de confinamento quântico em partículas semicondutoras. A equação 1 sugere que por exemplo o ZnS nanocristalino, com tamanho médio de partícula inferior a um determinado valor, deverá exibir efeitos quânticos de dimensão no respectivo espectro de absorção óptica. Estes efeitos são detectados como desvios para maiores energias, do limite superior de absorção relativamente ao valor típico do semiconductor macrocristalino.

Na prática estes efeitos podem ser demonstrados preparando ZnS de dimensões nanométricas por um método de precipitação na presença de sistemas anfífilicos. Para efeitos de comparação será preparado primeiramente ZnS em pó, com propriedades morfológicas não controladas, pela simples mistura de soluções aquosas dos sais $Zn(NO_3)_2$ e Na_2S :



No entanto, utilizando o surfactante AOT (dioctil-sulfosuccinato de sódio) como agente estruturante, é possível controlar o tamanho das partículas de ZnS [15,16]. O AOT é constituído por moléculas anfífilicas, isto é, combinam uma parte polar com afinidade para a água e uma cadeia apolar com afinidade para solventes apolares. O AOT quando dissolvido no sistema bifásico água/n-heptano forma micelas, no caso em que a água é o componente líquido em menor quantidade formam-se micelas invertidas. A reacção de precipitação em meio aquoso, tal como indicada em 2, terá assim de ocorrer no interior das micelas. Ou seja, o tamanho médio das partículas de ZnS está condicionado pelas dimensões da gota de água no interior das micelas [15,16], podendo esta ser controlada pela razão R:

$$R = [\text{água}] / [\text{AOT}]$$

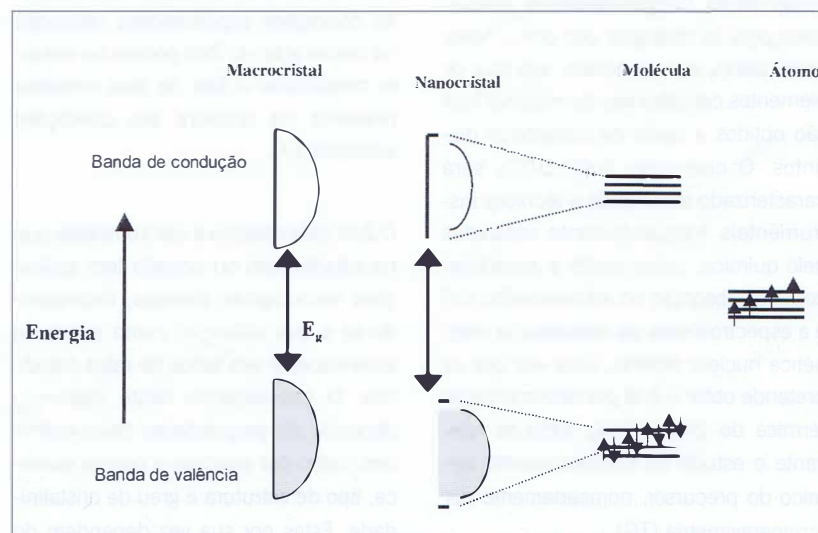
2. Experimental

Os pontos 2.1 a 2.3 referem-se à parte experimental deste trabalho e estão disponíveis na versão on-line da Química em <http://www.spq.pt>:

2.1 Normas de segurança específicas

2.2. Caracterização de ZnS macrocristalino sintetizado por decomposição térmica de um precursor uni-molecular

figura 3 Diagrama de níveis de energia evidenciando a evolução de E_g num semiconductor.



2.2.1 Síntese do complexo dietiloditio-carbamato de zinco: $Zn(Et_2DTC)_2$

2.2.2 Caracterização do composto $Zn(Et_2DTC)_2$

2.2.3 Caracterização de ZnS macrocristalino obtido a partir de $Zn(Et_2DTC)_2$

2.3 Preparação e caracterização de ZnS nanocristalino: estudo de efeitos quânticos de dimensão

de massa obtida e estequiométrica. Critique o resultado obtido.

4. O que entende por polimorfismo? Comente a importância da técnica de difracção de raios X do pó no contexto deste trabalho.

5. Utilizando o espectro de reflectância no visível do ZnS macrocristalino, faça uma estimativa do valor do hiato óptico deste semiconductor, à temperatura ambiente.

dados espectroscópicos e a análise térmica efectuada. Na Tabela 1 resumem-se os resultados pertinentes.

Os picos no espectro de RMN do Zn ($Et_2DTC)_2$ foram atribuídos aos grupos etilo do composto. O espectro de infravermelho do composto $Zn(Et_2DTC)_2$ evidencia uma banda forte a 1498 cm^{-1} , sugerindo um carácter intermédio de ligação dupla e polar da ligação C—N [17]. O composto $Zn(Et_2DTC)_2$ apresenta

tabela 1

1H RMN ($CDCl_3+TMS$)	IV	Termogravimetria
1,27 ppm; 3H; tripleto: (CH_3)	1498 cm^{-1} v(C--N)	$\Delta m_{\text{estequiométrica}} = 73\%$
3,81 ppm; 2H; quadrupeto: (CH_2)	994 cm^{-1} v(C--S)	$\Delta m_{\text{observada}} = 81\%$
		$\Delta T = 316-362\text{ }^\circ\text{C}$

2.3.1 Preparação de pós de ZnS por precipitação directa em solução aquosa.

2.3.2 Preparação de nanopartículas de ZnS.

2.3.3 Estudo de efeitos quânticos de tamanho no espectro óptico do ZnS

3. Tratamento e interpretação dos resultados experimentais.

Foram colocadas aos mestrados questões que lhes permitissem reflectir sobre os resultados obtidos durante a realização do relatório do trabalho prático. Exemplificam-se algumas dessas questões.

1. Identifique no espectro de infravermelho do $Zn(Et_2DTC)_2$ as bandas características dos modos de elongação dos grupos C=S e C=N. Comente os resultados obtidos.

2. Interprete o espectro de RMN de próton do composto $Zn(Et_2DTC)_2$.

3. Com base no termograma do composto $Zn(Et_2DTC)_2$ proponha um esquema químico para a reacção de decomposição térmica. Indique as variações

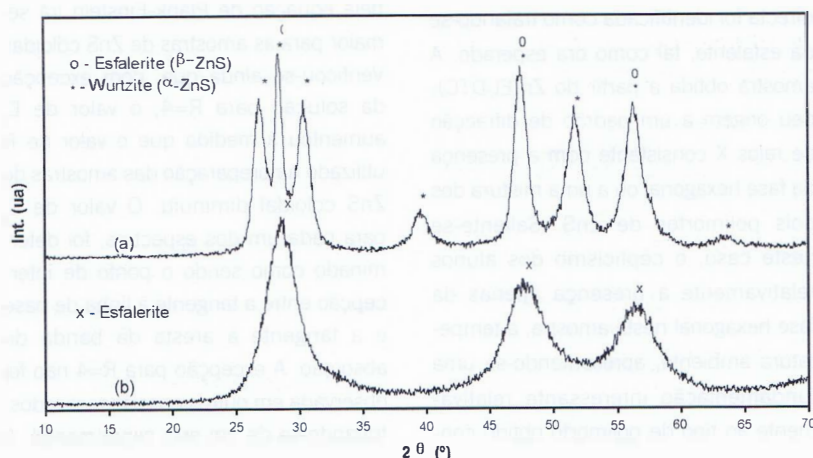
6. Tendo em conta a equação de Brus e o valor de E_g obtido para o pó de ZnS, interprete os espectros do visível do ZnS coloidal.

Apresentam-se seguidamente alguns dos resultados mais relevantes obtidos pelos mestrados e respectivos comentários.

O $Zn(Et_2DTC)_2$ de zinco utilizado como precursor molecular na preparação de ZnS foi identificado tendo em conta

uma banda forte a 994 cm^{-1} atribuída ao modo v(CS), confirmando que o composto $Zn(Et_2DTC)_2$ é um quelato, por oposição à forma éster que deveria originar duas bandas à volta de 1000 cm^{-1} . [17] Foi identificada uma banda a 379 cm^{-1} atribuída ao modo v(Zn--S), confirmando a coordenação do ditiocarbamato ao catião zinco. Os resultados obtidos por termogravimetria concordam razoavelmente com a decomposição térmica num único passo, do

figura 4 Padrões de difracção de raios X do pó de ZnS obtido por : a) por decomposição térmica do $Zn(Et_2DTC)_2$ e b) precipitação.



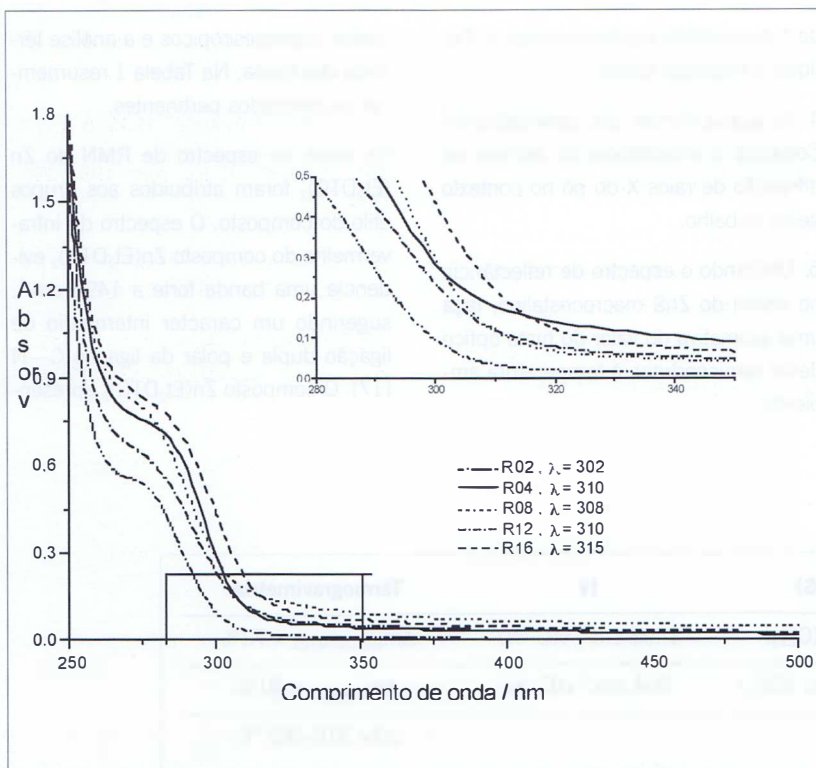


figura 5 espectros UV/vis para os colóides de ZnS nanocristalino

Zn(Et₂DTC)₂ no sólido ZnS. O ZnS obtido após calcinação pode apresentar uma coloração acinzentada devido a carbono residual presente na amostra. Este facto permite que os alunos critiquem o método utilizado na preparação do semiconductor e sugiram soluções que permitam eliminar este tipo de contaminação do ZnS [7,8].

As amostras de ZnS macrocristalino obtidas por decomposição térmica do Zn(Et₂DTC)₂ e pelo método de precipitação directa foram caracterizadas por difracção de raios X do pó (Figura 4). A amostra de ZnS obtida por precipitação directa foi identificada como tratando-se da esfalerite, tal como era esperado. A amostra obtida a partir do Zn(Et₂DTC)₂ deu origem a um padrão de difracção de raios X consistente com a presença da fase hexagonal ou a uma mistura dos dois polimorfos de ZnS. Saliente-se neste caso, o cepticismo dos alunos relativamente à presença apenas da fase hexagonal nesta amostra, à temperatura ambiente, apresentando-se uma fundamentação interessante relativamente ao tipo de polimorfo obtido con-

soante os parâmetros experimentais envolvidos [7].

A Figura 5 mostra os espectros UV/vis para os colóides de ZnS nanocristalino. A comparação dos valores de λ_{onset} do ZnS nanocristalino obtido para diferentes valores de R, com o $\lambda_{\text{onset}} = 370$ nm no espectro de reflectância difusa do ZnS obtido por precipitação directa, levou os alunos a concluírem que o ZnS nanocristalino exhibe efeitos quânticos de dimensão no espectro óptico. De facto, o λ_{onset} das amostras de ZnS coloidal encontra-se desviado para menores valores relativamente ao λ_{onset} do ZnS em pó, consequentemente, o E_g obtido pela equação de Plank-Einstein irá ser maior para as amostras de ZnS coloidal. Verificou-se ainda que, com excepção da solução para R=4, o valor de E_g aumentou à medida que o valor de R utilizado na preparação das amostras de ZnS coloidal diminuiu. O valor de E_g para cada um dos espectros, foi determinado como sendo o ponto de intercepção entre a tangente à linha de base e a tangente à aresta da banda de absorção. A excepção para R=4 não foi observada em outros ensaios realizados, tratando-se de um erro experimental. A

variação de E_g com o valor de R, e por conseguinte com o tamanho médio de partícula, foi explicada tendo em conta efeitos quânticos de dimensão no ZnS nanocristalino, tal como sugerido pela Figura 3. A aplicação da equação de Brus permitiu que os alunos confirmassem quantitativamente esta interpretação, estimando as dimensões de partícula (tipicamente à volta de 3 nm de diâmetro) e utilizando os valores pertinentes obtidos da bibliografia [14,15] para as constantes que figuram na equação de Brus.

4. Conclusão

O trabalho apresentado permitiu que alunos de mestrado com formação de licenciatura diversa, nomeadamente de Física, Química, Mecânica e Materiais, tomassem contacto com técnicas de síntese e caracterização de compostos inorgânicos. O tópico proposto como caso de estudo foi de interesse geral para os mestrandos nomeadamente pela sua actualidade. Os objectivos propostos para o trabalho foram de um modo geral atingidos, quer na componente de síntese química quer na com-

ponente de caracterização. O trabalho experimental proposto pode ser facilmente adaptado à preparação de CdS em vez de ZnS [6,15]. Esta alteração implica cuidados acrescidos no manuseamento de soluções e compostos contendo cádmio, um metal tóxico. A utilização deste semiconductor apresenta, no entanto, a vantagem de ser mais fácil a monitorização das propriedades ópticas por espectroscopia no visível, uma vez que tem o E_g (CdS macrocristalino) igual a 2,4 eV. Refira-se que a natureza da superfície de materiais nanocristalinos não foi abordada neste caso de estudo. Dada a sua importância, o estudo das propriedades de superfície de nanomateriais é uma possibilidade de desenvolvimento futuro deste trabalho.

Agradecimentos

Agradece-se a contribuição prestada pelos alunos do Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (Edição 2000) da Universidade de Aveiro.

A. C. C. Esteves agradece uma bolsa de investigação da Universidade de Aveiro.

Referências

- [1] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press.
- [2] M. T. Weller, *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, **1994**, p.26.
- [3] P. O'Brien, *Precursors for Electronic Materials in Inorganic Materials*, (ed. D. W. Bruce, D- O'Hare), John Wiley & Sons, **1992**, p. 491.
- [4] M. Bochmann, *Chem. Vap. Deposition*, **1996**, 2, 85.
- [5] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials—Chemistry of Solid State Materials*, 1, A. R. West, H. Baxter (Eds), Cambridge University press, Great Britain, **1989**.

[6] T. Trindade, P. O'Brien, X. Zhang, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 523.

[7] R. D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, T. N. Blanton, A. A. Wernberg, H. J. Gysling, *Thin Solid Films*, **1993**, 224, 221.

[8] D. M. Frigo, O. F. Z. Khan, P. O'Brien, *J. Crystal Growth*, **1989**, 96, 989.

[9] A. C. Cavaleiro, *Química Inorgânica Básica*, Universidade de Aveiro, **1997**.

[10] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, **1999**.

[11] R. Gunshor, A. Nurmikko, M. Kobayashi, *Physics Today*, 49, March **1992**.

[12] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 183.

[13] H. Weller, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 88.

[14] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.

[15] R. R. Chandler, S. R. Bigham, J. L. Coffey, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, A7.

[16] T. F. Towey, A. Khan-Lodi, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, 86, 3757.

[17] F. Bonati, R. Ugo, *J. Organometal. Chem.*, **1967**, 10, 257.

KONIK - TECH®

Kromatografia + Espectroscopia

**CROMATOGRAFIA: HRGC / HPLC
ESPECTROSCOPIA/ESPECTROMETRIA
ENGENHARIA
EQUIPAMENTOS DE LABORATÓRIO
PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS
CIÊNCIA DE MATERIAIS/VÁCUO**

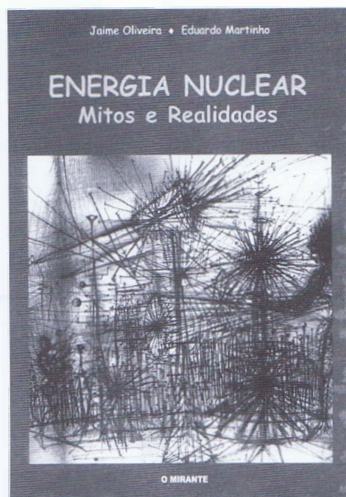
Konik-Tech, S.A.
Rua Prof. Veiga Ferreira, 6B
1600 Lisboa
Telef. 21757 35 47
Fax. 21757 34 85
E-mail: lisboa@konik-group.com

Vendas: sales@konik-group.com
Marketing: marketing@konik-group.com
Serviço Técnico: SAT@konik-group.com
www.konik-group.com

Energia Nuclear, Mitos e Realidades

Jaime Oliveira e Eduardo Martinho; Editor: O Mirante, Santarém, 2000

ANTÓNIO PIRES DE MATOS*



PELA PRIMEIRA VEZ É PUBLICADO EM língua portuguesa um livro sobre um tema, a energia nuclear, que, citando o prefácio de António Manuel Baptista, "vai continuar a ser actual e deve saudar-se o aparecimento deste livro como sinal de sanidade e da convicção de que pela ignorância não se chega a nenhum lado onde valha a pena ir". Os autores são ambos investigadores do Instituto Tecnológico e Nuclear.

A quase inexistência nas nossas Universidades de disciplinas de radioquímica e quase nenhum conhecimento de temas relacionados com as ciências nucleares, torna-nos na realidade ignorantes, em particular em matérias que são actuais nomeadamente com implicações em áreas tão importantes como a energia, a bioquímica, o ambiente, a medicina nuclear e a arqueologia.

Este livro, além de abordar um tema polémico, serve como manual de aprendizagem de diversos temas importantes quer para alunos e professores do ensi-

no secundário e universitário, quer para um público mais vasto.

Façamos uma descrição tão detalhada, tanto quanto esta breve recensão permita, dos assuntos tratados. No primeiro capítulo é abordado o tema "A energia num mundo finito" e inclui uma análise do consumo mundial de energia primária nas mais diversas formas. No Capítulo II é introduzido o tema "Estrutura dos Átomos" e uma explicação simples do que são os átomos e moléculas, a descoberta do electrão, a teoria do núcleo atómico, a descoberta do neutrão, o que são os nuclídeos, e a organização da matéria. Os textos são acompanhados pelos aspectos históricos sendo citados cientistas cuja contribuição foi notável para o avanço da ciência, citando entre outros nomes como Wilhelm Röntgen, Antoine-Henri Becquerel, Marie e Pierre Curie, Ernest Rutherford e James Chadwick.

No Capítulo III, a fissão nuclear é explicada com ilustrações bastante sugestivas, e novamente os aspectos históricos citam nomes como Albert Einstein, J. Robert Oppenheimer, Enrico Fermi, Lise Meitner, e Otto Hahn. São descritos vários tipos de centrais nucleares e o ciclo do combustível nuclear desde a extracção do minério até ao reprocessamento do combustível e sua armazenagem.

No Capítulo IV é abordada a Fusão Nuclear, a sua evolução histórica, como funciona um reactor de fusão e uma breve nota sobre os problemas tecnológicos a resolver.

O Capítulo V, "Radiações Ionizantes", começa com a explicação do que é a

radioactividade sendo descritos em seguida vários tipos de transformações radioactivas e as radiações ionizantes alfa, beta, gama e raios X. O Capítulo termina com uma breve nota sobre a exposição do homem às radiações e um exemplo sugestivo da dose média recebida pela população do Reino Unido e de Portugal.

O último Capítulo, "O Nuclear, o Homem e o Ambiente" trata dos efeitos biológicos das radiações ionizantes, da protecção contra radiações e da segurança das centrais nucleares. A problemática dos resíduos radioactivos e a sua gestão terminam este livro.

Um glossário e elementos biográficos anexos são bastante úteis, em particular, para quem ensina.

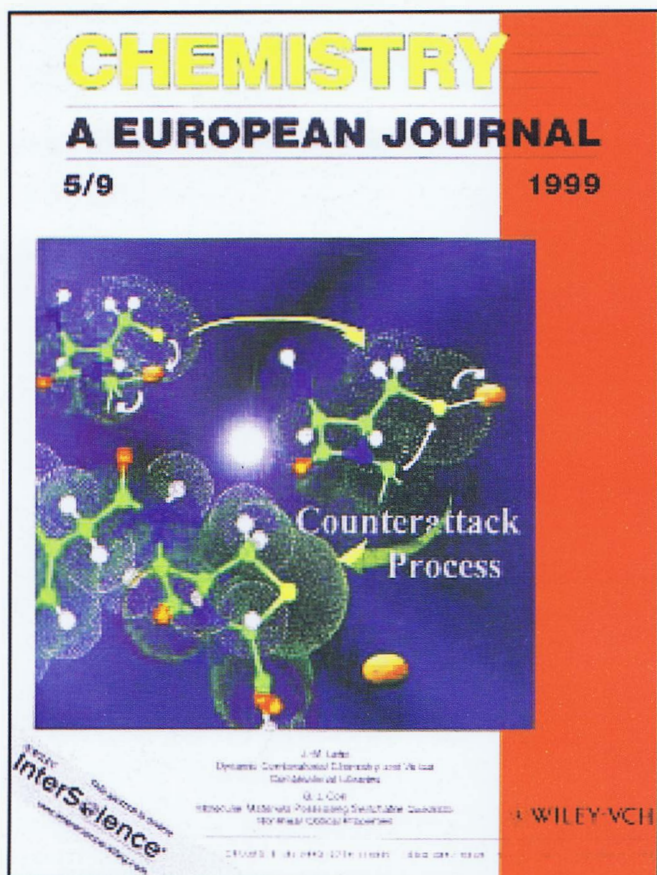
Este livro além de estar escrito numa linguagem científica simples e simultaneamente rigorosa, e com um estilo linguístico impecável, é acompanhado de fotografias e ilustrações, que além de explicarem o texto, o tornam agradável de ler. Deve-se esse trabalho ao colega do Instituto Tecnológico e Nuclear, António Falcão.

Talvez a publicação deste livro estimule outros potenciais autores a escrever um livro sobre radioquímica, que tanta falta faz no nosso meio escolar.

Concluindo, a publicação deste livro é uma importante contribuição para a divulgação das ciências nucleares, para o aumento da cultura científica de alunos e professores do ensino secundário e universitário. É útil a existência desta obra em qualquer biblioteca.

*Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear

Chemistry – A European Journal



Benefit from:

- Full-text available online for subscribers (www.interscience.wiley.com)
- international authors
- faster publication times: articles available online weeks before print edition
- high-quality full papers
- low personal subscription rate for members of supporting societies

**doubled publication frequency:
24 issues from 2000**

latest
Impact Factor: 5.153

supported and owned by Chemical Societies from

AU • B • CZ • D • E • F • GR • H • I • NL • P • PL • S

To order please contact your society
or CHEMISTRY@wiley-vch.de

 **WILEY-VCH**