

## BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa de Paula Martins

**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 106, Julho – Setembro 2007

**Redacção e Administração**  
Av. da República, 37 – 4.º  
1050-187 LISBOA  
Tel.: 217 934 637  
Fax: 217 952 349  
E-mail: bqumica@ist.utl.pt  
www.spq.pt

**Editor**  
Jorge Morgado

**Editores-Adjuntos**  
Palmira Silva  
Helder Gomes  
Carlos Folhadela

**Comissão Editorial**  
Hugh Burrows  
Joaquim L. Faria  
Ana Lobo  
M. N. Berberan e Santos  
A. Nunes dos Santos

**Publicidade**  
Helder Gomes  
Tel.: 273 303 110  
Fax: 273 313 051  
htgomes@ipb.pt

**Grafismo**  
Paula Martins

**Execução Gráfica**  
Tipografia Lousanense  
Rua Júlio Ribeiro dos Santos - Apartado 6  
3200-901 Lousã - Portugal  
Tel.: 239 990 260  
Fax: 239 990 279  
E-mail: tipograf.lousanense@mail.telepac.pt

**Tiragem**  
2.000 exemplares

**Preço avulso**  
€ 12,50  
Assinatura anual – quatro números  
€ 45,00  
(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 podem ser encontradas nas páginas interiores deste fascículo.

Publicação subsidiada pela

**FCT** Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

Apoio do Programa Operacional Ciência,  
Tecnologia, Inovação do Quadro Comunitário de Apoio III

EDITORIAL 2

### NOTICIÁRIO SPQ

Ensino Superior: Química recupera alunos em 1ª Fase 3  
*Paulo Ribeiro Claro*

Curso Superior? Um contributo para uma escolha informada 3  
*Paulo Ribeiro Claro*

A crise da Química 6  
*Luís Alcácer*

In memoriam do Professor Alberto Romão Dias 8  
*Maria José Calhorda e Carlos C. Romão*

### LIVROS E MULTIMÉDIA

Introdução à Química Quântica Computacional 9  
*Maria José Calhorda*

### ATRAÇÃO QUÍMICA

Escola de Química 2007 - Universidade do Porto 10  
*Maria das Dores Ribeiro da Silva*

Química na "Academia de Verão" - Universidade de Aveiro 11  
*Paulo Ribeiro Claro*

### QUÍMICA E ENSINO

Equilíbrio químico: O sistema  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  revisi-  
tado, numa perspectiva prática de sala de aula 13  
*Mário Valente e Helena Moreira*

Quando os alunos perguntam 15  
*Carlos Corrêa*

Água quase tudo...e cloreto de sódio: purificação do cloreto de  
sódio 18  
*Clementina Teixeira, Vânia André, Sílvia Chaves, Hermínio Diogo,  
Nuno Lourenço e Filipe Meneses*

### ARTIGOS

$\text{C}_{60}$  e a sua Química: Um exemplo transversal aos vários tópi-  
cos da ligação química 31  
*Alberto Romão Dias*

Metodologias analíticas para a determinação de biomarcadores  
de fumonisinas em amostras biológicas 45  
*Celeste M. Lino, Liliana J.G. Silva e Angelina Pena*

Aniversário do primeiro plástico 53  
*Maria Elvira Callapez*

### FOLHAS DE QUÍMICA

Acidez ambiental 57  
*Maria Filomena Camões*

### DESTAQUES

AGENDA 64



**JORGE MORGADO**  
 bqumica@ist.utl.pt  
 www.spq.pt

## MUDAMOS DE CARA!

O QUÍMICA que acaba de abrir possui um novo grafismo. Esta mudança, que poderá ainda sofrer pequenas modificações (porventura ditadas por sugestões pertinentes que nos cheguem), pretende relançar/renovar o Boletim a que nos temos habituado, através do que pensamos ser uma imagem mais apelativa. Esperamos que seja do vosso agrado.

Mudou a forma mas não a orientação editorial nem o objectivo do QUÍMICA - servir de veículo de comunicação/divulgação para os sócios da SPQ e para todos os que se interessam pela Química. Como tal dependemos das vossas contribuições, sejam elas actividades de laboratório, artigos de divulgação ou artigos de opinião, para manter este projecto vivo e interessante.

Contrastando com esta imagem renovada do QUÍMICA, cumpre-nos manifestar o nosso pesar pelo falecimento do Prof. Alberto Romão Dias, no passado mês de Julho. Não podemos deixar de realçar o seu contributo para o progresso da Química em Portugal, quer enquanto investigador quer enquanto docente no IST. Pretendemos destacar, em particular, a sua contribuição para a dinamização da SPQ, enquanto Secretário-Geral, primeiro, e como Presidente mais tarde.

Pode encontrar neste número o artigo que ele nos fez chegar no início deste ano, dedicado ao  $C_{60}$ . Descoberta em meados dos anos 1980, esta molécula tem-se revelado um material fecundo quer

enquanto objecto de muitos estudos químicos, quer em termos de aplicações. Nesta sua contribuição, o Prof. Romão Dias pretende, com o estilo do excelente pedagogo que também foi, usar esta molécula para nos conduzir numa viagem a vários aspectos da Ligação Química.

Em momento oportuno, surge também um artigo dedicado às várias facetas do cloreto de sódio. Este trabalho de divulgação beneficiou, também ele, da proximidade e encorajamento do Prof. Romão Dias.

Gostava de chamar a vossa atenção para mais dois artigos neste número. Marcando a passagem do primeiro centenário da descoberta da baquelite, a que foi atribuído o título de primeiro polímero sintético, pode encontrar uma breve história da importância que os plásticos foram assumindo na sociedade. Os polímeros são, porventura, um dos melhores exemplos que ilustram o importante contributo dos químicos no *design* molecular de novos materiais. Mesmo hoje, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis e de biopolímeros, que assume uma enorme importância e visibilidade, é liderado por químicos. O outro artigo analisa, de forma detalhada, as metodologias para a determinação de fumonisinas. Estas toxinas podem afectar a saúde animal e humana, sendo por isso importante aferir o grau de exposição a que estamos sujeitos.

Nesta data são já conhecidos os resultados da 1ª fase de acesso ao Ensino Superior. O panorama geral fica marcado por um elevado grau de ocupação das vagas disponíveis e pelas crescentes médias de acesso (nota mínima admitida) de alguns cursos.

É positiva a variação observada para o grau de preenchimento das vagas da área da Química, como se mostra numa análise do Secretário-Geral da SPQ, Prof. Paulo Claro. Apesar de as alterações dos programas do ensino secundário terem, sucessivamente, reduzido o seu peso, esperemos que este resultado reflecta a renovação do interesse dos nossos alunos pela Química. As várias iniciativas da SPQ pretendem, precisamente, contribuir para essa alteração. A Química é uma ciência transversal e importa transmitir à sociedade uma imagem da Química mais realista e positiva (ver a contribuição do Prof. Luís Alcácer)!

**Boa leitura !**

## ENSINO SUPERIOR: QUÍMICA RECUPERA ALUNOS EM 1ª FASE

Na 1ª fase de acesso ao ensino superior, os cursos de licenciatura e mestrado integrado da área de Química preencheram 1115 vagas das 1404 disponíveis, o que representa um aumento de cerca de 27% no número de alunos relativamente ao ano anterior.

De facto, no ano de 2006 houve apenas 878 candidatos a cursos da área da Química na 1ª fase, culminando uma tendência de decréscimo de alunos iniciada no ano 2000. Os 1115 candidatos agora admitidos ultrapassam os registados em 2005 (1075) e em 2004 (1055), embora fiquem ainda longe dos números de 2003 (1296).

O aumento mais significativo do número de candidatos regista-se nos cursos de Engenharia Química, que

passaram de 200 candidatos em 2006 para 370 este ano. Os cursos de Bioquímica registaram também uma subida significativa (de 414 para 502), enquanto os cursos de Química – que incluem as licenciaturas em Química, Química Aplicada, Química Industrial e Química Tecnológica – sofreram um decréscimo de 19 alunos.

A taxa de ocupação das vagas nesta 1ª fase aproximou-se dos 80%, reflectindo também uma maior racionalização da oferta das instituições de ensino superior. Os cursos de Bioquímica apresentam uma taxa de ocupação de 100%, enquanto os de Engenharia Química se aproximam dos 80%.

O panorama é diferente nas licenciaturas em Química, com uma taxa de

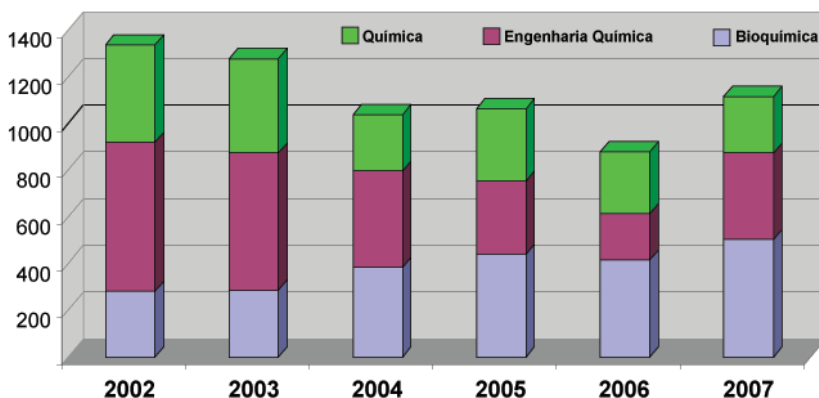
ocupação global de 55%. Das 8 licenciaturas oferecidas, apenas as licenciaturas em Química da Universidade do Porto e da Universidade de Aveiro viram as suas vagas totalmente preenchidas (90 e 20 alunos, respectivamente). As taxas de preenchimento para os restantes cursos foram: Química Industrial na UBI 74% (26 colocados para 35 vagas); Química + Química Tecnológica na FCUL 49% (47/95); Química na UC 45% (18/40); Química Aplicada na UNL 36% (20/55); Química Industrial na UC 33% (10/30); Química na UM 16% (12/74).

À data da edição deste número do “Química”, não se conhece ainda que parte destas vagas irá ser ocupada na 2ª fase do concurso.

A Direcção da Sociedade Portuguesa de Química congratula-se por esta evolução positiva numa área científica de grande importância no desenvolvimento do país e deseja a todos os jovens estudantes os maiores sucessos académicos e profissionais.

Paulo Ribeiro Claro

Secretário Geral da SPQ



## CURSO SUPERIOR?

No início de Julho, no momento em que milhares de jovens portugueses ponderavam o caminho a seguir após concluírem o ensino secundário, a SPQ procurou contribuir para uma decisão informada quanto ao seu futuro. Este texto foi publicado nas 'Notícias/Opinião' da página web da SPQ a 2 de Junho de 2007, tendo sido previamente disponibilizado aos meios de comunicação social. O jornal O Público dedicou-lhe a página 6 da edição de 1 de Julho de 2007, com o título "Jovens estão a optar por cursos sem futuro" e o Jornal de Notícias desenvolveu o tema nas páginas 18/19 da edição de 17 de Julho de 2007, sob o título "Tecnologias e Gestão são áreas com mais emprego".

### Curso Superior?

Um contributo para uma escolha informada

No momento em que milhares de jovens portugueses completam o ensino

secundário, são muitos os que ainda hesitam em prosseguir os estudos – e porventura são mais ainda aqueles que não dispõem da informação necessária para escolher o seu curso superior.

A escolha deve dar prioridade à vocação de cada um, mas é importante que os jovens saibam que as vantagens económicas individuais da formação superior são conhecidas e há cursos com melhores perspectivas profissionais do que outros.

**Mas vale mesmo a pena tirar um curso superior? (Claro que sim!)**

Nas diversas ocasiões em que fiz a apresentação dos cursos do meu de-

partamento\* a jovens do ensino secundário, comecei sempre por dar resposta a esta pergunta. Isto porque ao longo dos anos temos assistido ao crescimento do mito de que um curso superior atrapalha a entrada no mercado de trabalho português! Um mito alimentado por conversas de “ouvir dizer” e por alguma comunicação social: o aumento “brutal” do desemprego entre jovens licenciados no mês de Setembro (logo após o fim do ano lectivo!) é uma notícia recorrente, e já quase todos nós ouvimos contar a história de alguém que teve de esconder as suas habilitações para conseguir um emprego...

Nada mais falso, contudo! Em Portugal, como nos restantes países eu-

ropeus e da OCDE, a posse de um curso superior *reduz o risco de desemprego e aumenta a remuneração auferida* pelo trabalhador.

De acordo com os estudos de Pedro Portugal (Boletim Económico do Banco de Portugal, vol.10, Março 2004), um trabalhador com o 9º ano de escolaridade tem 3 vezes mais probabilidades de desemprego do que um licenciado. Para um trabalhador com o 12º ano de escolaridade, o risco de desemprego é ainda 1,74 vezes superior ao de um licenciado.

Estes dados são reforçados pelo Instituto de Emprego e Formação Profissional (Diário Económico, 6-4-2006) que sublinha o facto de o nível de desemprego ser sempre menor entre a população mais qualificada – que também necessita de menos tempo para conseguir um novo emprego.

No que respeita a salários, o investimento em formação escolar superior oferece, no mercado de trabalho português, uma rentabilidade privada excepcional. De acordo com o CIPES - Centro de Investigação de Políticas do Ensino Superior, o vencimento médio

dos licenciados é mais do dobro do vencimento médio dos não licenciados (CIPES, “Acesso ao Ensino Superior, Equidade e Emprego”, 2006). Segundo a OCDE, o salário médio dos trabalhadores licenciados em Portugal é cerca de 80% superior ao dos trabalhadores com o ensino secundário completo (OCDE, “Education at a Glance 2004”, Tabela A11.1). No trabalho anteriormente referido, Pedro Portugal calcula que o prémio salarial da licenciatura relativamente ao 12º ano de escolaridade é de 63%. Considerando uma vida activa até aos 60 anos, Pedro Portugal estimou que um licenciado recebe cerca de 330.000 Euros mais do que um trabalhador com o 12º ano – um valor que compensa claramente o investimento para realização do curso superior.

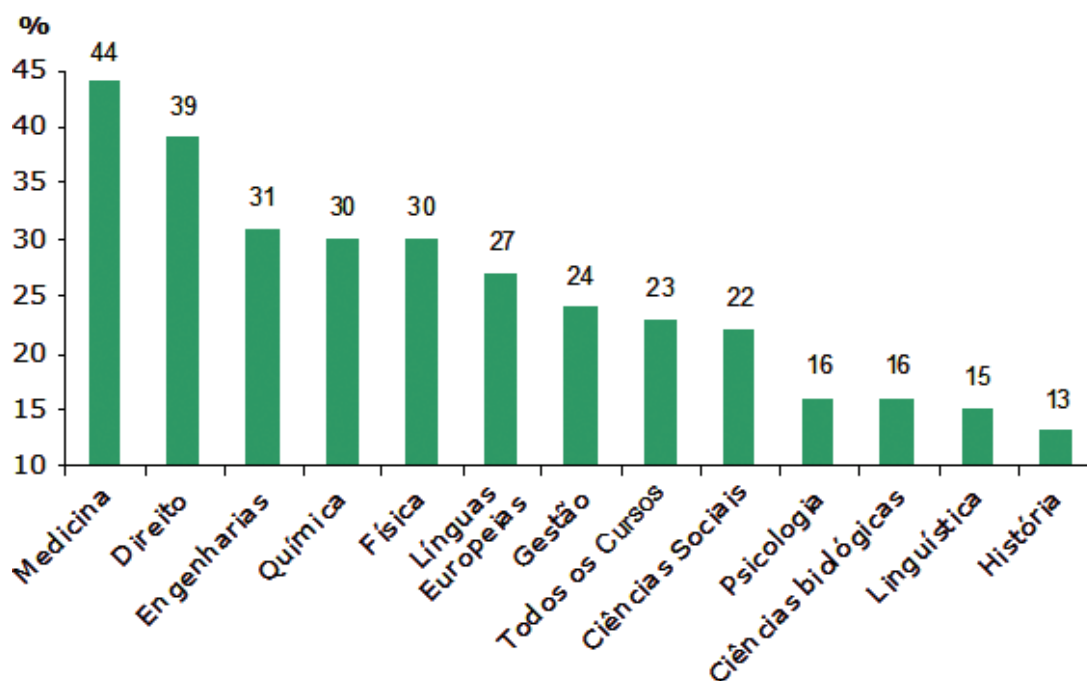
**Mas os cursos são todos iguais? (Claro que não!)**

No entanto, se as vantagens da obtenção de um curso superior são claras, é preciso salientar que nem todos os cursos conduzem aos mesmos benefícios a nível de carreira profissional. E é neste ponto que é fundamental disponibilizar mais informação aos jovens candidatos ao ensino superior!

Um excelente estudo patrocinado pelas sociedades de Química e de Física inglesas (*Royal Society of Chemistry e Institute of Physics*) em 2005, torna óbvias as diferenças entre as diversas áreas de formação no ensino superior em Inglaterra (Figura 1).

O estudo indica que os benefícios económicos individuais da formação superior relativamente ao ensino secundário completo é, em Inglaterra, de cerca de 23% – um valor ainda assim bastante inferior ao observado em Portugal – mas que esses benefícios podem variar desde cerca de 40% para um licenciado em Medicina ou em Direito, até pouco mais de 10% para um licenciado em História. Sem qualquer surpresa, entre os cursos que proporcionam o maior benefício económico, logo após Medicina e Direito, encontram-se as Engenharias, a Química e a Física (benefício de cerca de 30%). E é “sem surpresa” porque vivemos num mundo cada vez mais baseado na ciência e na tecnologia, com uma necessidade crescente de cientistas e engenheiros competentes.

A Química surge naturalmente neste rol pelo seu contributo para a sociedade actual – em quase tudo o que nos habituámos a tomar como garan-



**Figura 1** Vantagem salarial individual – em termos percentuais – dos cursos superiores relativamente ao equivalente ao ensino secundário completo, em Inglaterra. [Fonte: RSC & IP, “The economic benefits of higher education qualifications”, 2005]

tido, desde os novos medicamentos aos monitores de cristais líquidos, passando pelo café descafeinado, os materiais ultra-leves das bicicletas de montanha, os alimentos funcionais, as lentes de espessura reduzida, os cosméticos, os têxteis, o papel, ...

Apesar de se poder argumentar que a situação em Portugal não se compara à de Inglaterra (em particular pelo peso distinto da indústria química nos dois países), a verdade é que também há estudos em Portugal com resultados idênticos.

De facto, a mesma tendência da Figura 1 aparece claramente reflectida numa “Tabela de remunerações médias por área de licenciatura” no trabalho de Pedro Portugal já referido (Boletim Económico do Banco de Portugal, vol.10, Março 2004) – e que, infelizmente, parece ter passado despercebido da opinião pública. Nesta Tabela com as remunerações médias correspondentes a 41 áreas de formação superior, as licenciaturas das áreas tecnológicas correspondem a nove das doze que propiciam salários mais elevados (as restantes três são as áreas da Medicina, Economia/Gestão e Direito). No terço inferior da tabela encontram-se áreas de línguas e literatura, desporto, *marketing* e publicidade, comunicação social, sociologia, relações públicas e educação.

Também o CIPES publicou uma tabela de ganhos dos licenciados que entram no mercado de trabalho em relação aos ganhos médios em Portugal, por área de curso (referente ao ano de 2002). Embora o número de categorias desta tabela seja reduzido e agrupe cursos muito distintos (por exemplo, a área Ciências da Saúde inclui Medicina, Enfermagem e Tecnologias da Saúde), a posição privilegiada das Ciências e Tecnologias é evidente.

**E os candidatos ao ensino superior sabem disto? (Aparentemente, não!)**

Infelizmente, nos últimos anos temos assistido a uma fuga crescente dos estudantes portugueses em relação às disciplinas das áreas científico-

**Tabela 1** Remuneração dos licenciados em Portugal

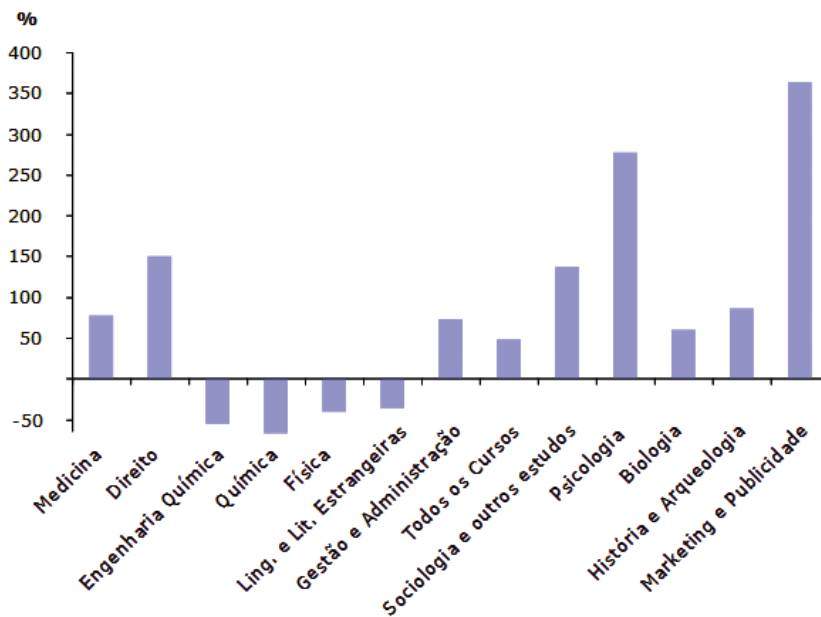
Área do Curso	Lic/Média
Engenharia	2,07
Ciências	1,96
Ciências da Saúde	1,93
Artes	1,80
Economia/Gestão	1,75
Ciências Sociais	1,72
Outros Cursos	1,64
Agricultura	1,61
Educação	1,57
Comunicação	1,51

Fonte: CIPES, "Acesso ao Ensino Superior, Equidade e Emprego", 2006.

-tecnológicas, entre as quais se inclui naturalmente a Química.

A Figura 2 mostra a variação percentual nos últimos 6 anos do número de alunos matriculados no 1º ano de cursos de Química e de Engenharia Química, e de cursos de algumas áreas definidas na “Classificação Nacional das Áreas de Educação e Formação” (áreas CNAEF), escolhidas de forma a permitir a comparação com a Figura 1 e o texto associado. A comparação entre os dois gráficos (Figura 1

As consequências negativas desta situação não se reflectem apenas nas expectativas e na economia individual de cada um dos futuros licenciados. A economia do país é também afectada – e a Sociedade Portuguesa de Química está actualmente a iniciar um estudo da situação profissional dos químicos em Portugal por se prever que em breve a falta de recursos humanos com formação em Química se possa fazer sentir fortemente na Indústria (petroquímica, alimentar, farmacêutica, bio-indústria, papelreira, ...) e até



**Figura 2** Variação – em termos percentuais – do número de inscritos em cursos superiores em Portugal em algumas áreas CNAEF, em Química e em Engenharia Química, de 2000/01 a 2006/07 [Fonte: GPEAR, ex-OCES, “Ensino Superior - Inscritos no 1º Ano pela 1ª Vez”].

e Figura 2) é elucidativa: aparte Medicina e Direito, a tendência geral observada é que os jovens estão a inscrever-se cada vez menos em cursos científico-tecnológicos com boas perspectivas profissionais e a inscrever-se cada vez mais em cursos que conduzem a carreiras mal remuneradas, algumas com mercados de trabalho já saturados.

no Ensino Secundário. Adicionalmente, é do interesse colectivo da sociedade que além de um grande número de cientistas e engenheiros competentes, a população geral tenha boa educação científica, de forma a ser capaz de pensar racionalmente e tomar decisões informadas (e isto inclui também advogados, homens de negócios, agricultores, políticos, jornalistas, atletas,..., o que nos levaria a

falar da importância das ciências no ensino básico e secundário – mas isso é um assunto para outra ocasião).

O problema do abandono das disciplinas científico-tecnológicas é comum a diversos países industrializados. Ainda recentemente, em Inglaterra, H. Kroto (Prémio Nobel da Química em 1996) censurou o Governo por, em nome da liberdade de escolha, se recusar a “intervir num sistema em que os jovens preferem cursos de psicologia, linguística, história, comunicação e média – condenando-os assim a

carreiras de empregos mal pagos e sem perspectivas, em áreas onde a oferta excede até 10 vezes a procura” (H. Kroto, “The wrecking of British science”, *The Guardian*, 22-05-2007).

Em Portugal, o Ministro das Ciências e do Ensino Superior manifestou já a intenção de dar a conhecer aos jovens candidatos ao ensino superior os níveis de desemprego associados ao Curso/Universidade que pretendem frequentar – uma informação bastante útil para orientar as escolhas. Mas, aparentemente, ainda não será este ano que

essa informação estará acessível.

Contudo, não é apenas ao Governo que compete fornecer a informação aos jovens. Compete também à Sociedade – e às Sociedades Científicas em particular – contribuir para corrigir estas falhas de informação. Esta é a razão deste texto.

Paulo Ribeiro Claro

Secretário-Geral da SPQ

\* Departamento de Química da Universidade de Aveiro

## A CRISE DA QUÍMICA

A química tem actualmente uma má imagem pública. Os cursos de química não atraem alunos. A química não está na moda. Porquê?

A revista *Nature* de 3 de Agosto de 2006 (vol. 442, pags. 486 e 500-502) analisou essa questão e publicou os resultados de um inquérito junto de alguns dos químicos mais eminentes do planeta. Todos concordam que a palavra “química” continua a ser a melhor, se quisermos referir-nos às ciências da matéria e das suas transformações. Longe de ser uma espécie em vias de extinção, a química é vítima do seu próprio sucesso. De facto, a química deu-nos as ferramentas e os conceitos para, por exemplo, investigar o misterioso processo a que chamamos vida. Os químicos conseguem criar estruturas (materiais) a partir de átomos, quer trabalhem em departamentos de engenharia química, quer em departamentos de engenharia de materiais ou de polímeros. Intervêm nas nanotecnologias e na electrónica, e poderão mesmo vir a criar, por auto-organização (*self-assembly*), circuitos e memórias, não apenas programáveis, mas também, capazes de “aprender”. Um dos problemas é que os créditos não são, muitas vezes, atribuídos à química.

O desenvolvimento da ciência e da tecnologia no século XX, levou a uma grande especialização e à separação dos saberes. Só assim, foi possível tirar proveito económico da ciência. Muitas das áreas científicas e tecnológicas, inicialmente do domínio da química, separaram-se, criando muitas novas disciplinas. É o caso da metalurgia, que faz agora parte da “ciência de materiais”, e da bioquímica agora estilizada numa grande variedade de subdivisões. Esta evolução levou a que muitos departamentos, originalmente de química, tenham mudado de nome para “química e biologia”, “química e materiais”, etc. As mudanças de nome não são apenas uma questão de moda. Reflectem também uma mudança de ên-

fase genuína. Esta tendência já é evidente nas organizações e nos nomes de muitos departamentos universitários, desde Harvard até, por exemplo, ao nosso Instituto Superior Técnico. Tal reorganização não é a melhor maneira de assegurar a posição da química como uma disciplina independente.

Com os departamentos de química das universidades a fechar ou a mudar de nome e o número de alunos interessados pela química a diminuir, conseguirão os químicos manter a sua disciplina como uma “ciência básica”?

A revista *Nature* perguntou aos químicos quais são as grandes questões que se colocam ao seu domínio científico, e se, de facto, a química precisa de se apoiar em grandes questões para manter a sua coerência e identidade.

O eminente carácter sintético da química coloca-a num plano diferente das “ciências baseadas na descoberta” como a física, a astronomia, a biologia e as ciências da Terra. A química cria o seu próprio objecto, como escreveu Berthelot em 1860. E embora esteja a emergir agora a biologia sintética, como uma disciplina genuína, para muitos químicos, esse não é mais do que um ramo da química aplicada, assente em técnicas químicas como a síntese do ADN e o “design” de proteínas. A química é a única ciência que permite fazer coisas que nunca foram feitas. É a ciência que alimenta a indústria, não apenas a petroquímica, mas também a indústria farmacêutica, a indústria de semicondutores e a biotecnologia.

Algumas das grandes questões que se colocam à ciência actual são do domínio da química. É o caso da essência da vida. Só a química terá capacidade de abordar problemas como o da auto-organização (se assim se pode chamar) que levou o Universo a gerar uma entidade que é capaz de reflectir sobre a sua própria origem, diz o prémio Nobel Jean-Marie Lehn. A

química precisa de se reafirmar como uma disciplina básica. Não como uma simples ferramenta. É talvez altura de os departamentos de química repensarem a sua estrutura interna. A divisão tradicional em química-física, química orgânica e química inorgânica tornou-se há muito inadequada.

A grande questão diz respeito à natureza e às regras que governam o processo de organização de átomos em novas moléculas e estruturas de um modo previsível e efectivo. Se a química se decompuser em outras disciplinas não haverá base de aprendizagem e treino para conseguir tal domínio sobre a matéria. Note-se que se podem considerar cerca de  $10^{40}$  (1 seguido de quarenta zeros) moléculas, de tamanho comparável ao de um fármaco típico, que podem ser feitas a partir dos elementos químicos comuns. O mundo químico conhecido, incluindo a expansão do mundo natural que os químicos conseguiram, não atinge sequer 1% desse número.

As grandes questões que se colocam à química:

- Qual é a base química da célula viva ?
- Qual a base química do pensamento e da memória ?
- Como começou a vida na terra, e como e onde poderá começar noutros mundos ?
- Como poderemos fazer o “design” de moléculas com funções e dinâmicas específicas ?
- Como poderemos fabricar os materiais necessários para o futuro, nas áreas da energia, da indústria aeroespacial e da medicina ?
- Como poderemos explorar todas as possíveis combinações de todos os elementos químicos ?

Luís Alcácer

Instituto de Telecomunicações/Instituto Superior Técnico  
alcacer@lx.it.pt



**ALBERTO ROMÃO DIAS  
(1941–2007)**

## **PERCURSO ACADÉMICO E CIENTÍFICO**

1964 – Licenciatura em Engenharia Químico-Industrial (IST).

1970 – Doutoramento em Química Organometálica de Metais de Transição (Oxford).

1979 – Agregação em Química Inorgânica (IST) e passagem a Professor Catedrático.

Orientou ou co-orientou cerca de 28 teses de doutoramento e 10 teses de mestrado. Publicou mais de uma centena e meia de artigos científicos.

## **DISTINÇÕES**

Prémio Ferreira da Silva 1998 (SPQ).

Destinatário de um número especial do Journal of Organometallic Chemistry com o título Organometallic Chemistry in Portugal – Alberto Dias' Influence (vol. 632, 2001).

## **ALGUNS CARGOS DESEMPENHADOS**

Secretário de Estado do Ensino Superior no VIII Governo Constitucional (1982-83).

Presidente do Departamento de Engenharia Química do IST (1984–1991, 1995–1999).

Membro da Comissão Coordenadora do Conselho Científico do IST (1980–1982, 1984–1993, 1995–1999).

Secretário-Geral (1978–1988) e Presidente (1989–1991) da Sociedade Portuguesa de Química.

Presidente do Centro de Química Estrutural-IST (1976–1982, 1986–1999).

Presidente do Complexo Interdisciplinar-IST (1996–2004).

## In memorium DO PROFESSOR **ALBERTO ROMÃO DIAS**

Alberto Romão Dias iniciou a sua carreira científica no grupo de Malcolm Green, no *Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford University*, em 1966. Completado o doutoramento, regressou a Portugal em 1970, onde começou a criar o primeiro grupo de Química Organometálica no país, em condições de penúria financeira e infra-estrutural que hoje, felizmente, recordamos quase com incredulidade. O trabalho inicial desse grupo prosseguia o tema do seu doutoramento. Esse trabalho, pioneiro no estudo de complexos polinucleares derivados de ligandos organometálicos, centrava-se sobre tiolatos de metalocenos de elementos do lado esquerdo da tabela periódica. Estes complexos coordenavam-se a outros metais através dos seus átomos de enxofre, permitindo a síntese do que, à data, eram hipotéticos modelos dos centros activos de alguns enzimas. Do molibdénio, que desde então se tornou um dos metais favoritos dos químicos portugueses, o seu trabalho evoluiu para outros metais com ligandos de fósforo e azoto, abrindo o caminho a estudos de reactividade e novas aplicações dos derivados de metalocenos como ligandos.

Ao longo deste percurso Romão Dias sempre teve a noção da importância de entrosar a Química Organometálica com outros saberes, quer no sentido de a aprofundar quer no sentido de gerar novas sinergias e aplicações. Estruturando as colaborações apropriadas promoveu o início da fotoquímica inorgânica portuguesa bem como a afirmação meteórica duma escola de termoquímica que se cimentou sobre cinco teses de doutoramento da sua primeira geração de colaboradores. Paulatinamente, foi conseguindo reunir na sua Escola um conjunto de novas áreas científicas relacionadas, tanto fundamentais como aplicadas, tais como cristalografia, electroquímica molecular, química teórica e catálise, cuja direcção foi assegurada pelos colaboradores iniciais e muitos outros que se juntaram, alguns dos quais com doutoramentos ou formação noutras áreas científicas.

ARD é grande responsável pela pujança da Química Inorgânica portuguesa. Por um lado, por ter conseguido conquistar a atenção e despertar o interesse de várias gerações de estudantes, muitos dos quais se tornaram destacados “profissionais” destas artes. Por outro lado, por ter desempenhado um papel primordial na formação de muitos cientistas de outras instituições nacionais quer através da criação pioneira de mestrados no IST, quer através da sua permanente disponibilidade para acolher no seu laboratório estudantes e docentes doutras instituições que aí adquiriram ou aperfeiçoaram conhecimentos científicos e técnicos específicos da química organometálica ou executaram projectos e actividades conjuntos. Para além do ensino de altíssima qualidade, os referidos mestrados criaram uma rede de contactos nacionais e internacionais que iniciou fecundas colaborações científicas através de intercâmbio de estudantes e projectos conjuntos. Esta influência de ARD é claramente visível num número especial do *Journal of Organometallic Chemistry* a ele dedicado e publicado em 2001: quase todos os químicos organometálicos portugueses sentiram de algum modo a sua influência na investigação e alguns deles mantêm linhas muito próximas.

Todavia o contributo de ARD para implantação e alta qualidade da química feita em Portugal vai muito além da Química Inorgânica. De facto, ao re-fundar a SPQ, ARD criou uma plataforma onde, na mais inteira liberdade de escolha e no mais são espírito de colaboração e emulação, começaram a interactuar os núcleos nascentes de todas as áreas científicas e geográficas da química portuguesa, desde a indústria ao ensino secundário. Quebraram-se barreiras, desvaneceram-se bairrismos e formou-se uma comunidade viva onde a colaboração multilateral é tão normal que já ninguém repara nela. Ficámos mais fortes, mais coesos e mais amigos. Supomos que ninguém pode estimar o valor desta contribuição mas os químicos de Portugal sabem da sua insubstituível importância e do quanto ela contribuiu para a nossa formação e desempenho colectivo.

Alberto Romão Dias faria 66 anos no começo deste ameno Outono de 2007. Por esta altura já teria iniciado a educação de mais uma leva de caloiros aos quais, entusiasmado, transmitiria o seu prazer pela Química, pela Ciência e pela Investigação. Impelido pela sua indómita combatividade e imbuído dum profundo espírito crítico e grande apego à independência académica e científica ter-nos-ia já proposto estimulantes, quiçá polémicas, análises sobre a actual reforma científica e universitária que corre entre nós.

Levado prematuramente pela imprecrutável lógica da Vida, deixa-nos no coração uma ressonância de simpatia cordial, irreverente e bem humorada, e na memória um exemplo de extraordinária coragem pessoal e de militância científica e académica frontal e apaixonada.

**NUNCA TUDO ESTARÁ DITO MAS, PELO MENOS, QUE AQUI FIQUE O NOSSO ENORME OBRIGADO!**

Maria José Calhorda  
Carlos C. Romão



19 de Abril de 2008



Atracção Química  




SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

[www.spq.pt](http://www.spq.pt)

## Inscrição

Enviar até 31 de Janeiro

*Pode ser enviado por e-mail, com as seguintes informações:*

Escola: \_\_\_\_\_ Localidade: \_\_\_\_\_

Professor acompanhante: \_\_\_\_\_

Contacto (telefone ou e-mail): \_\_\_\_\_

Número de alunos que pretende inscrever:

- 1 Equipa (3 alunos)     2 Equipas     3 Equipas     4 Equipas     5 Equipas

(O número máximo de alunos participantes por Escola será definido após o fecho das inscrições)



AGÊNCIA NACIONAL  
PARA A CULTURA  
CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA



## Convite

A SPQ tem o prazer de convidar as Escolas com ensino básico a participar na edição de 2008 das "Olimpíadas de Química Júnior", mais uma vez realizadas a nível nacional, graças à participação dos Departamentos de Química das Universidades Portuguesas.

Paulo Ribeiro Claro  
Coordenador das Olimpíadas de Química

### Como decorre todo o processo? É simples:

**1º.** O Professor escolhe a instituição onde pretende realizar a prova\*.  
(As deslocações são da responsabilidade da Escola)

**2º.** Até 31 de Janeiro, o professor envia a pré-inscrição da escola para a instituição escolhida (email, carta ou fax), indicando o número de equipas que gostaria de inscrever (3 alunos por equipa).

**3º.** Face ao total de inscrições recebidas e à sua capacidade de acolhimento, as instituições determinam o número de equipas por Escola.

**4º.** Até 28 de Fevereiro, a Escola é informada acerca da instituição onde pode realizar as provas, do programa de actividades\* (horário de abertura e de encerramento) e do número de equipas que pode inscrever.

**5º.** Até 31 de Março, a Escola organiza as actividades de selecção e preparação das suas equipas.

**6º.** Até 1 de Abril, a Escola envia a constituição das equipas (indispensável para a impressão dos diplomas de participação dos alunos!).

**7º.** No dia 19 de Abril, as equipas da Escola e o Professor acompanhante deslocam-se à instituição para participar nas "Olimpíadas de Química Júnior"!

\* Algumas instituições organizam actividades para os professores acompanhantes. Informações sobre estas actividades devem ser obtidas junto das instituições.

## Informações e inscrições até 31 de Janeiro de 2008:

### Aveiro

DQ - UA  
Helena Carapuça  
olimpiadas@dq.ua.pt  
Tel: 234 401 538  
Fax: 234 370 084

### Braga

DQ - UM  
Susana Costa  
spc@quimica.uminho.pt  
Tel: 253 604399  
Fax: 253678983

### Coimbra

DQ - UC  
Sérgio Seixas Melo/  
Maria João Moreno  
sseixas@ci.uc.pt/  
mmoreno@ci.uc.pt  
Tel: 239854463  
Fax: 239 827703

### Covilhã

DQ - UBI  
Helena Bandeira  
helena.bandeira@ubi.pt  
Tel: 275319730  
Fax: 275319730

### Lisboa

IST, ITQB,  
DQB-FCUL, DQ-UNL  
(Sede da SPQ)  
geral@spq.pt  
Tel: 21 793 4637  
FAX: 21 795 2349

### Faro

DQ - UAlg  
Custódia Fonseca  
cfonseca@ualg.pt  
Tel: 289 800 905  
Fax: 289 819 403

### Porto

DQ - UP  
Ana Reis/  
Sandra Santos  
sssantos@fc.up.pt  
Tel: 220402505  
Fax: 220402659

### Vila Real

DQ - UTAD  
Paulo Coelho/  
Maria João Carvalho  
pcoelho@utad.pt  
mj paz@utad.pt  
Tel: 259 350 284  
Fax: 259 350 480



# Olimpíadas de Química+



Atracção Química



U. PORTO



AGÊNCIA NACIONAL  
PARA A CULTURA  
CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

[www.spq.pt](http://www.spq.pt)



## Convite

*Caros(as) Colegas*

*É com o maior prazer que vos convido, em nome da Sociedade Portuguesa de Química, a participar na edição de 2008 das "Olimpíadas de Química+", destinadas aos alunos do 10º e 11º anos.*

*Paulo Ribeiro Claro  
Coordenador das Olimpíadas de Química*

*Inscrições até 31 de Janeiro de 2008*

## Inscrições 'online':

[http://www.spq.pt/olimpiadas\\_mais](http://www.spq.pt/olimpiadas_mais)

## Datas importantes

31 de Janeiro de 2008  
Limite da inscrição das equipas  
na 2ª fase (semifinais)

5 de Abril de 2008  
Realização das Semifinais

10 de Maio de 2008  
Realização da Final

Em caso de dificuldade com a inscrição "online", a inscrição pode ser efectuada por "e-mail", FAX ou carta com os seguintes dados:

- Nome da Escola
- Nome e contacto do professor
- Nome e ano de escolaridade (10º/11º) dos 3 alunos que formam a equipa

E-mail: [olimpiadas@dq.ua.pt](mailto:olimpiadas@dq.ua.pt)

FAX: 234 370 084

Olimpíadas de Química  
Departamento de Química  
Universidade de Aveiro  
3810-193 AVEIRO

## INTRODUÇÃO À QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

POR LUÍS ALCÁCER



IST Press, Lisboa, 2007, 306 pág., € 25,00 ISBN 972-8469-55-1

O papel da Química Computacional na Química moderna e em muitas outras ciências que nela se apoiam (Materiais, Bioquímica, Biologia Molecular) tem crescido consideravelmente nos últimos anos, acompanhando o desenvolvimento dos meios de cálculo e das metodologias. Nesta perspectiva, é sem dúvida do maior interesse a publicação dum texto deste tipo em língua portuguesa, independentemente da necessidade de todos os estudiosos utilizarem a língua inglesa. Embora seja praticante da arte e muitos dos assuntos discutidos façam parte do meu quotidiano, nunca tive oportunidade de ensinar disciplinas em que se abordasse a Química Quântica ou Computacional, para além dumas brevíssimas introduções em disciplinas de iniciação ao estudo

da ligação química. Como todos sabem, entre estas duas perspectivas vai uma grande distância no modo de olhar para um livro de texto.

A qualidade gráfica, importante factor na conquista de leitores, está ao nível dos livros que conheço da colecção, com uma capa atraente e uma “mancha” agradável, num discreto e clássico preto e branco. A escolha de assuntos engloba os princípios básicos da Mecânica Quântica que ocupam as duas primeiras secções, dedicadas às ideias fundamentais e ao formalismo, sendo a terceira secção totalmente dedicada à Mecânica Quântica na Química. São abordados brevemente o oscilador harmónico e vibrações moleculares, seguindo-se o tratamento do átomo de hidrogénio, e passando

depois ao estudo dos métodos aproximados de resolução da equação de Schrödinger para espécies polieletrónicas. O capítulo designado por Teoria das Orbitais inclui os métodos mais utilizados actualmente na Química Computacional, permitindo uma passagem relativamente rápida da teoria para as aplicações. Ao longo do livro existem uns pequenos capítulos com o título de “Complementos do Capítulo #”, onde são tratados temas específicos (a título de exemplo, o efeito fotoeléctrico, as espectroscopias de ressonância magnética electrónica e nuclear para o átomo de hidrogénio, cálculo de Hartree-Fock para a molécula de  $H_2O$ ) e propostos problemas para resolver.

Existe uma lista de bibliografia que inclui alguns clássicos, textos avançados sobre a Mecânica Quântica e a Química Computacional, assim como alguns textos básicos. Alguns não seriam a minha primeira escolha, mas incluem os textos modernos mais populares na área. Como complemento são sugeridos sítios da *web*. Não consultei todos, mas os que vi proporcionam uma extensão e complemento dos temas tratados neste livro e estão associados a instituições de qualidade.

Pelos vários aspectos referidos, assim como pela facilidade de leitura que permite, não duvidaria em utilizar este texto como apoio a uma disciplina, nesta área, dum curso de Química e espero que muitos colegas o façam. Traduz a experiência muito grande do seu autor no ensino da Química Quântica e constitui um valioso contributo para a lista de textos científicos em língua portuguesa.

Maria José Calhorda  
 Professora Catedrática  
 Departamento de Química e Bioquímica  
 Faculdade de Ciências, Universidade  
 de Lisboa  
 mjc@fc.ul.pt

## ESCOLA DE QUÍMICA 2007- UNIVERSIDADE DO PORTO

A primeira “Escola de Química” na Universidade do Porto teve lugar no Departamento de Química da Faculdade de Ciências, de 9 a 13 de Julho de 2007, integrada nas actividades da Universidade Júnior. A Escola de Química 2007 teve como objectivo proporcionar um estágio a quinze alunos dos 10º e 11º anos do Ensino Secundário, participando cada um no desenvolvimento de um projecto científico em curso, integrado na respectiva equipa de investigação. A Escola, dirigida a jovens criativos e com interesse pela inovação, decorreu com grande sucesso, permitindo evidenciar oportunidades actuais em Química e apostas no futuro, dependentes do envolvimento da Química, desde a descoberta de novos materiais, a soluções para questões ambientais, ao desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos ou à implementação de novos processos industriais.

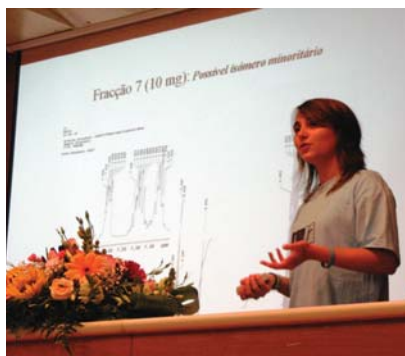
Dos sessenta e três candidatos à frequência desta Escola, foram seleccionados quinze jovens oriundos de diferentes concelhos do País, que tiveram um desempenho exemplar, trabalhando, ao longo da semana, em horário completo (9h 30m às 17h 30m, com intervalo de 1h 30 m para almoço e convívio). Todos ficaram instalados na Residência Universitária Novais Barbosa, com o apoio logístico de uma empresa a trabalhar para a Universidade Júnior.



**Figura 1** Vista geral dos participantes no Seminário

No último dia da Escola, foi realizado um Seminário Científico, em que cada um dos formandos apresentou oralmente o seu trabalho, permitindo uma

divulgação das actividades científicas desenvolvidas globalmente. Os alunos eram de elevado nível, mas a sua postura e empenhamento superaram tudo o que seria de esperar para investigadores júniores (todos completaram o 10º ano, à excepção de quatro que já completaram o 11º ano). Para este sucesso muito contribuíram os professores do Ensino Secundário, que nos recomendaram excelentes formandos, bem como os responsáveis dos projectos que, tendo tido o privilégio de os encontrar, também lhes deram, sem dúvida, um notável apoio.



**Figura 2** Investigadora Júnior durante a apresentação do trabalho

Com a organização desta Escola, o Departamento de Química da Faculdade de Ciências e a Reitoria da Universidade do Porto apostaram em dar mais um contributo para a divulgação de uma perspectiva real de como a ciência e, particularmente, a Química podem ser usadas ao serviço

novas acções.



**Figura 3** Entrega de diplomas

Obrigada a todos os que, de alguma forma, tornaram viável esta iniciativa.

*PARABÉNS AOS INVESTIGADORES JÚNIORES!*

Maria das Dores Ribeiro da Silva  
<http://www.fc.up.pt/qui>

## QUÍMICA NA “ACADEMIA DE VERÃO” – UNIVERSIDADE DE AVEIRO

Depois da experiência bem sucedida em 2006, o Departamento de Química da Universidade de Aveiro voltou a receber os alunos da “Academia de Verão”, na semana de 15 a 21 de Julho de 2007. A “Academia de Verão” é uma iniciativa da Universidade de Aveiro que visa proporcionar a estudantes do ensino secundário a oportunidade de viverem e trabalharem durante uma ou duas semanas num campus universitário, como qualquer estudante – alojamento nas residências universitárias, refeições nas cantinas, trabalho científico nos Departamentos e actividades lúdicas e desportivas no campus. O programa científico proporcionado pelo Departamento de Química tem como objectivos dar a conhecer a importância da Química na sociedade, estimular a curiosidade científica e a criatividade dos melhores alunos e proporcionar a todos os participantes o contacto com os laboratórios de química universitários.

As 100 vagas disponibilizadas para os programas do Departamento de Química foram ocupados por jovens do 10º ao 12º anos de escolaridade, oriundos de todas as regiões do país. A candidatura a um lugar exigia uma carta de motivação: na generalidade, os candidatos salientaram o seu interesse pela Química, as suas elevadas classificações, ou, simplesmente, a

sua curiosidade em saber como é ser “aluno universitário de Química” por uma semana. Os programas do Departamento de Química incluíram uma sessão de apresentação e normas de segurança a respeitar, várias actividades laboratoriais, uma palestra-debate sobre saídas profissionais dos cursos da área da Química e as ses-

sões de “Química em Espectáculo!!!” – uma sequência encenada de demonstrações de reacções químicas visualmente apelativas e, em alguns casos, bastante espectaculares –, que encerraram os programas com chave de ouro. As actividades laboratoriais abordaram temas das áreas correspondentes aos cursos oferecidos pelo Departamento, nomeadamente Química, Bioquímica, Engenharia Química, Biotecnologia e Ciências do Mar. Nestas actividades, os alunos foram acompanhados por equipas de monitores constituídas por docentes e por diversos estudantes de pós-graduação que aderiram a esta iniciativa – e que muito contribuíram para transmitir a imagem de um departamento dedicado ao ensino e à investigação.

O saldo final foi considerado francamente positivo por todos, organização e participantes (estes através dos inquéritos realizados e dos seus testemunhos espontâneos). E, no próximo ano, o Departamento de Química estará de novo presente na “Academia de Verão”.

Paulo Ribeiro Claro

Departamento de Química  
da Universidade de Aveiro

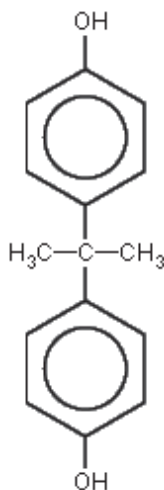


Figura 1 Uma equipa no “Laboratório de Engenharia Química”



Figura 2 Resolução de um “enigma da Química”

### BISFENOL E SAÚDE REPRODUTIVA



Molécula de bisfenol A

A síntese do bisfenol A, BPA, conseguida pela primeira vez em 1891, foi publicada em 1905 por Thomas Zincke da Universidade de Marburg. Nos anos 30 do século passado confirmou-se a sua elevada toxicidade em ratos, nomeadamente é um agonista dos receptores de estrogénio ou hormonas estrogénicas e por isso está relacionado com inúmeras anomalias do sistema reprodutivo (masculino e feminino) e com alguns tipos de cancros, especialmente o da mama, do endométrio, do fígado, dos ovários e da próstata. Não existem dúvidas sobre as propriedades estrogénicas do BPA, cujos efeitos se fazem sentir sobretudo ao nível da fertilidade.

Um estudo publicado em 2005 na *Environmental Health Perspectives*, «Urinary Concentrations of Bisphenol A and 4-Nonylphenol in a Human Reference Population», detectou em 95% da população analisada concentrações de BPA superiores a 0.1 µg/L de urina, com um valor médio de 1.33 µg/L, o que confirma a exposição generalizada a este xenoestrogénio.

A União Europeia impõe um limite de migração específica para o BPA (isto é, libertação de BPA de polímeros à base deste monómero) de 3 mg/L, limite que será reduzido para 0,6 mg/L a partir de Dezembro de 2007. Nos recipientes destinados à alimentação de crianças, nomeadamente biberões, o limite é de 0,3 mg/L. Estes limites garantem que mesmo em condições drásticas de utilização, os recipientes libertam quantidades de BPA muito inferiores aos limites de Ingestão Diária Tolerável (TDI) estipulados pela UE.

A UE estabeleceu em 29 de Janeiro do corrente ano a TDI do BPA em 0,05 mg (ou 50 µg)/kg (cinco vezes superior ao previamente estabelecido), muito abaixo do Nível de Efeito Adverso Não Observável (NOAEL) estabelecido em 5 mg/kg/dia.

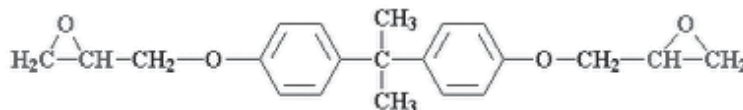
Em Agosto foi lançado um aviso por um grupo de cientistas contra a utilização de plásticos contendo BPA (que aparentemente para além de ser utilizado como monómero para a preparação de policarbonatos e resinas epóxido é também usado como aditivo em alguns plásticos) que sugere que estes limites deviam ser revistos. O

aviso foi publicado na revista «*Reproductive Technology*» e os seus autores usaram cerca de 700 estudos sobre o efeito de BPA em animais para concluir, numa linguagem forte e peremptória, que estamos expostos a níveis de BPA superiores àqueles que se sabe serem prejudiciais em ratos.

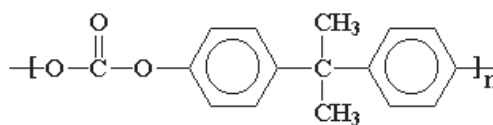
Um painel do NIH (*National Institute of Health*), nos estados Unidos, reuniu para o efeito e manifestou prontamente alguma preocupação em relação a danos neurológicos em crianças devidos à exposição de grávidas a BPA mas, como nos dá conta a revista *Nature* em 10 de Agosto - no artigo «US panel has 'some concern' about effects of bisphenol A», este painel considerou baixos os restantes riscos, nomeadamente reprodutivos, apontados no aviso expresso no «*Reproductive Technology*».

A revista *Science* retomou o tema em 17 de Agosto no artigo «ENDOCRINE DISRUPTERS:Controversy Continues After Panel Rules on Bisphenol A» que mostra claramente que a controvérsia sobre o bisfenol continua.

PS



Componente das resinas epóxido



Policarbonato



# EQUILÍBRIO QUÍMICO: O SISTEMA $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ REVISITADO, NUMA PERSPECTIVA PRÁTICA DE SALA DE AULA

MÁRIO VALENTE\*, HELENA MOREIRA\*

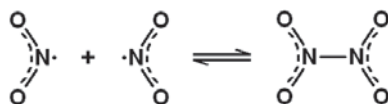
*Neste artigo é descrita a construção de ampolas contendo uma mistura de dióxido de azoto e tetróxido de diazoto, e a sua utilização numa actividade prática de sala de aula com vista ao estudo qualitativo da variação da constante de equilíbrio em função da temperatura. Nesta actividade abordam-se conceitos básicos de energética da ligação química e equilíbrio químico, fazendo-se uso do princípio de Le Châtelier como instrumento de previsão.*

## INTRODUÇÃO

O programa da disciplina de Física e Química A (nível 2) para o 11º ano (ou 12º ano) [1] de escolaridade refere na sua componente de Química (ponto 1.3 - Síntese do amoníaco e balanço energético) que os alunos devem ser capazes de “Interpretar a formação de ligações químicas como um processo exoenergético e a ruptura como um processo endoenergético”, e (ponto 1.5 - Controlo da produção industrial), que os alunos devem ser capazes de “Prever a evolução do sistema reaccional, através de valores de  $K_c$ , quando se aumenta ou diminui a temperatura da mistura reaccional para reacções exoenergéticas e endoenergéticas”, bem como “Identificar a lei de Le Châtelier [...] como a lei que prevê o sentido da progressão de uma reacção por variação da temperatura, da concentração ou da pressão da mistura reaccional”.

Um dos sistemas mais usados em livros de texto como exemplo de um processo de equilíbrio químico é, sem dúvida, a interconversão de dióxido de azoto em tetróxido de diazoto, já que envolve uma espécie corada ( $\text{NO}_2$ ) e uma incolor ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), o que permite a visualização directa da variação da composição da mistura reaccional, e apresenta uma variação de composição muito significativa a temperaturas próximas da ambiente (16% de  $\text{NO}_2$  a 21,5°C e 99% de  $\text{NO}_2$  a 135°C) [2], o que também permite observar variações da composição da mistura reaccional sem alterações demasiado drásticas das condições experimentais.

O processo de equilíbrio acima referido pode ser visualizado como uma reacção em que a dimerização do dióxido de azoto (molécula paramagnética, com um electrão desemparelhado, formalmente associado ao azoto) ocorre por formação de uma ligação simples entre os átomos de azoto (com um comprimento de ligação de 175 pm) [2], segundo o esquema:



traduzido pela equação química:  $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ , para a qual se tem a constante de equilíbrio definida por

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{eq}}{[\text{NO}_2]_{eq}^2}$$

Este processo ocorre no sentido directo com a **formação de uma ligação** e com a concomitante estabilização electrónica e libertação de energia ( $\Delta H = - 57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [2] - **sentido exoenergético**. O sentido inverso envolve a **quebra de uma ligação**, para o que é necessário fornecer energia ( $\Delta H = + 57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) - **sentido endoenergético**.

## PREPARAÇÃO DAS AMPOLAS COM $\text{NO}_2 / \text{N}_2\text{O}_4$

A preparação de dióxido de azoto é facilmente conseguida por reacção de cobre metálico com ácido nítrico concentrado. Assim, num matrás de 150 ml, contendo 15-20 ml de ácido nítrico, colocam-se cerca de 5 g de aparas de cobre metálico e tapa-se com uma rolha de borracha perfura-

da, atravessada por um tubo de vidro curto. Este tubo de vidro comunica a um outro tubo de vidro comprido, por um curto tubo flexível de borracha (ou semelhante). O tubo comprido acima referido é destinado a ser convertido nas ampolas e deverá, de início ser afilado na extremidade livre, por forma a permitir que o ar inicial e, depois, o excesso de  $\text{NO}_2$  escape (para uma hotte), sem aumentar a pressão do sistema, mas também sem deixar que se escape uma grande quantidade de  $\text{NO}_2$  do tubo, ou reentre muito ar nele. O tubo é então selado em vários pontos, partindo da extremidade mais próxima ao matraz (para evitar, nesta altura, um aumento de pressão no matraz, este deve ser desligado do tubo comprido, depois de selado), com o auxílio de um bico de Bunsen (ver Nota), de modo a formar ampolas com cerca de 10 cm de comprimento. As ampolas devem conter uma quantidade de dióxido de azoto suficiente para se notar nitidamente a sua cor castanha à temperatura ambiente.

Alternativamente, podem encher-se tubos de ensaio com o  $\text{NO}_2$  gerado como acima se descreve. Depois de cheios devem ser rapidamente fechados com rolhas de borracha (que acaba por ser lentamente atacada pelo  $\text{NO}_2$ ).

## A TEMPERATURA INFLUENCIA!

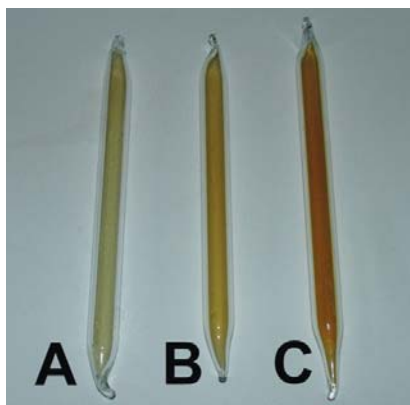
Depois de se apresentar e explicar o esquema de reacção acima descrito, é pedido aos alunos que usem o princípio de Le Châtelier para prever qual o processo (exotérmico ou endotérmico) favorecido por arrefecimento e que

\* Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, Porto, 4200-497, Portugal - madmage1@yahoo.com

indiquem se esse processo corresponde ao sentido directo ou inverso, tal como a equação está escrita, e se é de esperar que a mistura se torne mais escura ou mais clara.

Depois de essa previsão feita é colocada uma ampola num banho de água gelada, mantendo outra à temperatura ambiente. Em poucos segundos já se podem notar alterações significativas na coloração do conteúdo das ampolas (Figuras 1 A e 1 B), confirmando a previsão de que por arrefecimento se forma mais tetróxido de diazoto (incolor) às custas do gasto de dióxido de azoto (castanho) - a constante de equilíbrio tal como acima definida aumenta.

De seguida, coloca-se a ampola anteriormente arrefecida, num banho de água em ebulição, mantendo outra à temperatura ambiente. Mais uma vez, em poucos segundos se podem notar alterações significativas na coloração do conteúdo das ampolas (Figuras 1B e 1C), verifica-se que por aquecimento se forma dióxido de diazoto (castanho) às custas do gasto de tetróxido de diazoto (incolor) - a constante de equilíbrio acima definida diminui.



**Figura 1** Ampolas contendo a mistura de  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  em equilíbrio, a várias temperaturas: A ~ 0°C, B ~ 25°C e C ~ 100°C

## A PRESSÃO INFLUENCIA?

Nunca é de mais salientar que o único factor que altera o valor de uma constante de equilíbrio é a temperatura mas a um aluno mais observador poderá surgir a dúvida seguinte: por aquecimento da mistura gasosa a pressão interna da ampola aumenta já que os gases dilatam por aumento

de temperatura, pelo que, de acordo com o princípio de Le Châtelier, também seria favorecido o sentido que envolvesse a formação do menor número de partículas.

Este raciocínio resulta de um mau (mas muito comum) entendimento do princípio de Le Châtelier, já que a variação de pressão apenas influencia a composição de um sistema em equilíbrio químico quando resulta numa variação de volume e, portanto, de concentrações. Isto depende fundamentalmente da construção recipiente onde se dá a reacção, isto é, se este é de paredes rígidas (volume constante) ou se apresenta paredes deformáveis (volume variável). No presente caso a variação do volume da mistura reaccional, resultante da dilatação da própria ampola por aquecimento, é sem dúvida negligenciável já que as suas paredes são quase indeformáveis dentro do intervalo de temperaturas usado na experiência (0°C - 100°C).

A adição de um gás inerte (questão clássica!), por exemplo, apenas faria aumentar a pressão total na ampola (de paredes indeformáveis), mas não alteraria o seu volume, logo não alteraria a concentração das espécies intervenientes, não influenciando a composição do sistema em equilíbrio.

## QUESTÕES / DESAFIOS

É muito importante proporcionar aos alunos desafios intelectuais. De seguida sugerem-se algumas questões pertinentes onde se podem testar parâmetros como o poder de observação, a capacidade de ligação entre a teoria e a observação experimental e a facilidade em relacionar e operacionalizar conceitos:

- De que forma se pode concluir que o equilíbrio químico é um processo dinâmico, a partir do que se observou nesta actividade?
- Será possível ter um frasco com dióxido de azoto puro (ou, de igual forma, um de tetróxido de diazoto), à temperatura ambiente? Em que condições seria isso, eventualmente, possível?

- A que se deve a cor que o dióxido de azoto apresenta? Qual das componentes da luz branca (azul, verde ou vermelha) será mais absorvida por esse composto (castanho ≈ vermelho + verde)?

## CONCLUSÃO

A utilização acima descrita das ampolas contendo a mistura em equilíbrio de dióxido de azoto e de tetróxido de diazoto permite aos alunos fazer a confirmação experimental do princípio de Le Châtelier, usando-o como uma ferramenta para a previsão da variação da constante de equilíbrio de um sistema, por variação da temperatura do meio reaccional. Revela-se igualmente útil a associação das noções básicas de energética da ligação química (quebra e formação de ligações covalentes).

Uma considerável vantagem de ordem prática resulta na reutilização das ampolas que uma vez preparadas podem ser usadas por várias turmas, durante vários anos, com economia de tempo e de reagentes, e portanto, com diminuição da poluição gerada pelo laboratório - um exemplo de didática química preocupada com o ambiente.

## NOTA

A selagem dos tubos para formar ampolas deve ser feita de forma relativamente lenta, com o tubo de vidro em fusão, bem maleável, por forma a que não haja grande diferença de pressão entre o interior e o exterior, caso contrário ou se formam bolhas de vidro na ponta selada, que a fragilizam, ou a ponta colapsa e, por arrefecimento, estala. Com alguma prática rapidamente se conseguem bons resultados.

## REFERÊNCIAS

- [1] Programa da disciplina de Física e Química A (nível 2) 11º ou 12º anos: [http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog\\_eg.asp](http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog_eg.asp)
- [2] N.N. Greenwood e A.Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª edição, Elsevier, Oxónia, 2005

## QUANDO OS ALUNOS PERGUNTAM

CARLOS CORRÊA\*

Todos os professores sabem bem que os alunos contribuem para a sua formação, em especial pela curiosidade que demonstram e exprimem nas perguntas que nos fazem. Aconteceu algumas vezes que a nossa resposta foi simplesmente “engraçado, nunca tinha pensado nisso, mas vou pensar para lhe dar a resposta”.

Neste artigo analisam-se algumas perguntas e respostas relativas a alguns casos que nos parecem ter interesse para os professores de Química.

## AS PERGUNTAS

## PODER REDUTOR DOS METAIS ALCALINOS

Olhando a posição dos elementos na Tabela Periódica e atendendo às correspondentes energias de ionização, verifica-se que a dificuldade para remover um electrão



diminui ao longo do grupo, ou seja, o poder redutor dos metais alcalinos cresce com  $Z$  ao longo do grupo. Apesar disto, os potenciais de eléctrodo correspondentes aos pares conjugados oxido-redutores não seguem a mesma ordem [1]:

$$E^\circ (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V} < E^\circ (\text{K}^+/\text{K}) = -2,924 \text{ V} < E^\circ (\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,713 \text{ V}$$

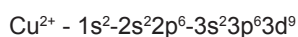
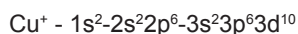
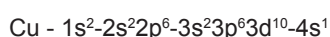
ou seja, o lítio é um redutor mais forte que o sódio e o potássio!

Por que será?

## CATIÕES COBRE(I) E COBRE(II)

O catião cobre(II) é bem conhecido dos alunos, o que não sucede com o catião Cu(I).

As configurações electrónicas:



indicam que o catião Cu(I) deveria ser mais estável que o catião Cu(II), o que é confirmado pelas sucessivas energias de ionização [1]:

$$I_1 = 745,4 \text{ kJ / mol}$$

$$I_2 = 1958 \text{ kJ / mol}$$

Apesar disto, o catião Cu(I) é instável e dismuta rapidamente em solução aquosa, dando o catião Cu(II) e Cu(s).



Qual a razão?

## A ESTABILIDADE DA ESTRUTURA DE GASES NOBRES

É vulgar referir-se a tendência para os átomos adquirirem uma configuração electrónica de gás nobre, captando ou perdendo os electrões

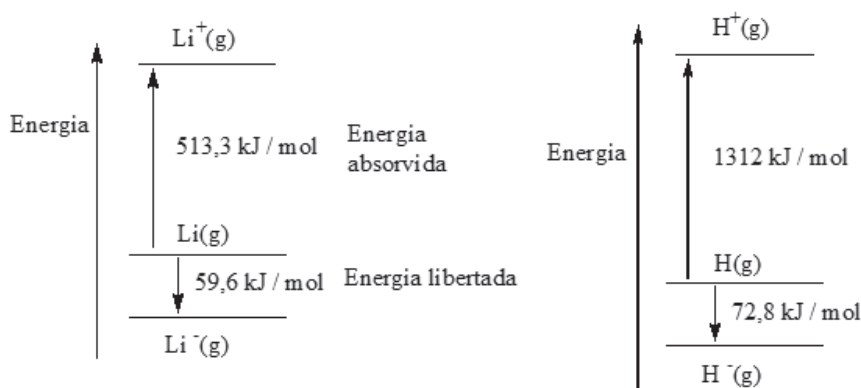
necessários. Assim, diz-se que os metais alcalinos, com um só electrão na última camada, tendem a perder esse electrão  $s$  para adquirir a configuração electrónica de gás nobre, o que explica a vulgaridade dos catiões monopositivos dos metais alcalinos.

No entanto, se repararmos nas correspondentes energias de ionização e afinidades electrónicas dos metais alcalinos e do hidrogénio [1] não se vislumbra qualquer tendência para perder electrões e adquirir a estrutura electrónica de gás nobre. Pelo contrário, todos eles têm maior tendência para captar electrões, dando aniões!

A dificuldade para remover o electrão  $ns^1$  e originar um ião monopositivo com configuração electrónica de gás nobre é sempre da ordem de meio milhar de kilojoules por mole, enquanto a transformação num ião mononegativo é energeticamente mais favorável!

Elemento	Configuração electrónica	1ª energia de ionização (kJ / mol)	Afinidade electrónica (kJ / mol)
Li	$1s^2-2s^1$	513,3	59,6
Na	$1s^2-2s^22p^6-3s^1$	495,8	52,9
K	$1s^2-2s^22p^6-3s^23p^6-4s^1$	418,8	48,2
H	$1s^1$	1312	72,8

\* Professor Catedrático Jubilado do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



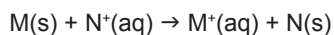
Cabe perguntar se os aniões  $\text{Li}^-$ ,  $\text{Na}^-$ ,  $\text{K}^-$  e  $\text{H}^-$  não se podem formar e qual a razão de os catiões serem muito mais familiares.

### AS RESPOSTAS

Todas as respostas se baseiam na diferença entre o que se passa em fase gasosa e em solução ou no estado sólido. As energias de ionização dos átomos (relacionadas com a estabilidade das configurações electrónicas) referem-se aos átomos no estado gasoso e, quando em solução ou no estado sólido, as interacções com o solvente ou com outros átomos vão alterar o comportamento das substâncias.

### PODER REDUTOR DOS METAIS ALCALINOS [2a]

Uma reacção de oxidação-redução do tipo



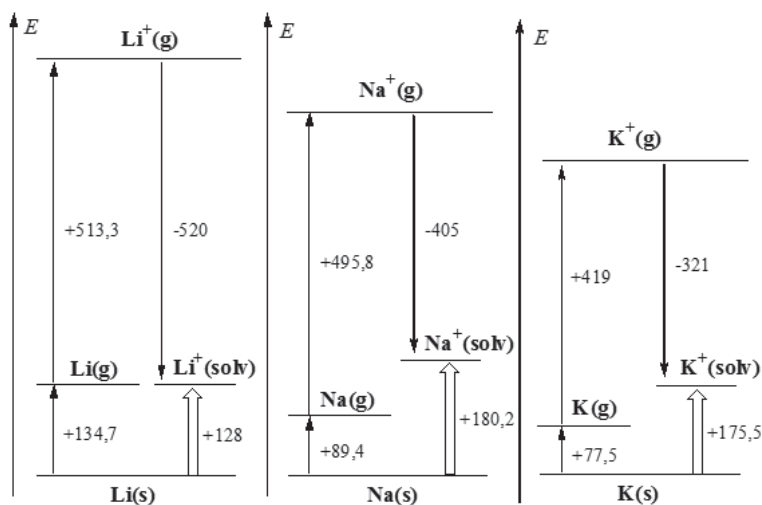
será tanto mais extensa quanto maior for a diferença entre os potenciais normais de eléctrodo,  $E^\circ(\text{N}^+/\text{N}) - E^\circ(\text{M}^+/\text{M}) = E^\circ_{\text{N}} - E^\circ_{\text{M}}$ , ou seja, quanto mais forte for o oxidante  $\text{N}^+$  (maior  $E^\circ_{\text{N}}$ ) e mais forte for o redutor  $\text{M}$  (menor  $E^\circ_{\text{M}}$ ).

Para um mesmo oxidante  $\text{N}^+$ , a reacção estará tanto mais deslocada quanto mais estabilizado por solvatação estiver o catião  $\text{M}^+$  e é este o factor que acaba por ser dominante no comportamento do catião lítio em meio aquoso.

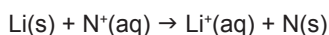
Embora todos os catiões  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc. tenham a mesma carga, o  $\text{Li}^+$  é o mais estabilizado por solvatação ( $\Delta H^\circ_{\text{hidrat}} = -520 \text{ kJ/mol}$  [3]) por ser o mais pequeno (a maior densidade de carga positiva torna mais fortes as ligações com as moléculas de água). Para o sódio e potássio estas entalpias são menores ( $-405$  e  $-321 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente [3]).

### CATIÕES DERIVADOS DO COBRE [2b]

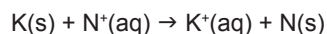
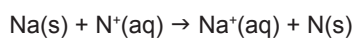
A maior estabilidade do catião  $\text{Cu(II)}$  deve-se também a efeitos de solvatação. Além do catião  $\text{Cu(II)}$  ser mais pequeno que o catião  $\text{Cu(I)}$ , tem ainda maior carga eléctrica (dupla). Não admira, assim, que o catião  $\text{Cu(II)}$  em água esteja mais fortemente hidratado ( $\Delta H^\circ_{\text{hidrat}} = -2100 \text{ kJ/mol}$  [3]) do



Assim, a reacção



está mais deslocada no sentido dos produtos do que as correspondentes reacções dos outros catiões alcalinos



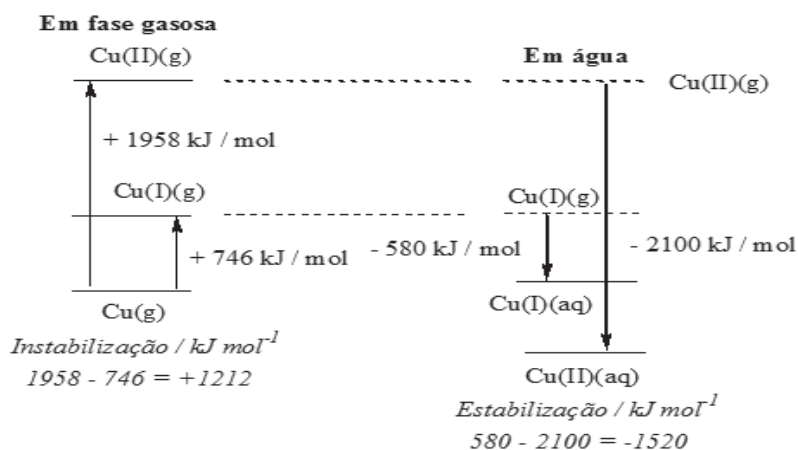
de acordo com os correspondentes potenciais de eléctrodo.

que o catião  $\text{Cu(I)}$  ( $\Delta H^\circ_{\text{hidrat}} = -580 \text{ kJ/mol}$  [3]).

Em solução aquosa o catião  $\text{Cu(I)}$  dismuta dando  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Cu(s)}$ .



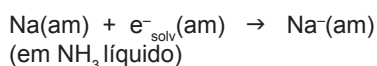
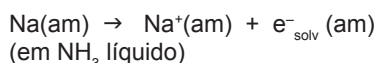
A força motriz para esta reacção é a maior energia de hidratação de uma mole de catião  $\text{Cu(II)}$  relativamente à energia de hidratação de duas moles de catião  $\text{Cu(I)}$ .



Em fase gasosa o catião Cu(I) é efectivamente mais estável. Pode existir em solução, sem que se dê a dismutação, desde que complexado por certos ligandos (CN<sup>-</sup>, Piridilo).

#### CATIÕES E ANIÕES DE METAIS ALCALINOS [4,5]

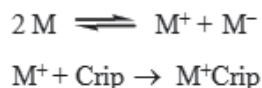
Já nos anos 50 do século 20 eram conhecidos aniões de metais alcalinos em fase gasosa, mas só por volta de 1965 foi proposta a sua existência nas soluções azuis obtidas da dissolução de metais alcalinos em meio amoniacal (amoníaco líquido), juntamente com electrões solvatados:



Na presença de moléculas capazes de complexar fortemente os catiões dos metais alcalinos, como os chama-

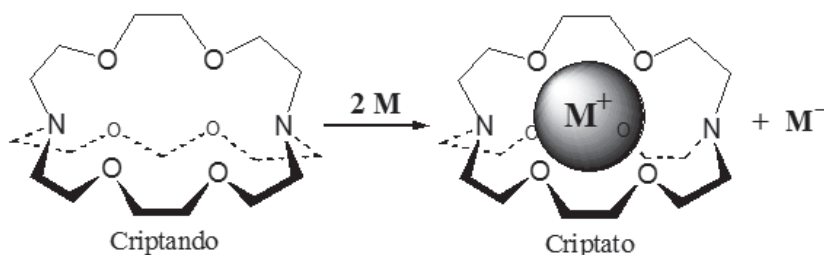
dos “criptandos”, os metais alcalinos podem ser facilmente dissolvidos em vários solventes orgânicos.

A reacção de formação de catiões e aniões a partir de metais é deslocada no sentido da formação de aniões metálicos devido à complexação dos catiões:

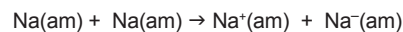


Em 1974, a partir de sódio metálico e do criptando da figura, foi isolado o primeiro composto sólido em que existem aniões Na<sup>-</sup> e catiões Na<sup>+</sup>, um composto cristalino com cristais em placas finas, hexagonais, e ponto de fusão 83 °C: o Na<sup>+</sup>CripNa<sup>-</sup>.

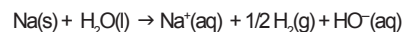
Posteriormente já foram preparados muitos outros compostos deste tipo a partir de metais alcalinos, alcalino-terrosos e outros.



Note-se que para se formar um anião derivado de um metal alcalino é necessário que uma partícula com baixa energia de ionização lhe forneça o electrão, ou seja, que o electrão provenha de outro átomo metálico.



Em solução aquosa quem recebe o electrão é a molécula de água (muito mais oxidante), libertando-se hidrogénio:



A formação de anião hidreto em meio aquoso é também possível. Por exemplo, quando o hidrogénio atómico, em solução aquosa, reage com o electrão solvatado [6], liberta-se hidrogénio molecular



através da formação de anião hidreto, que rapidamente reage com a água removendo um protão:



#### REFERÊNCIAS

- [1] Tabela Periódica, SPQ.
- [2] N. N. Greenwood e A. Earnshaw, “Chemistry of the Elements”, Pergamon Press, 1984. a) 4.2.4 e 4.2.5; b) 28.2.4 e 28.3.
- [3] P. W. Atkins, “Physical Chemistry”, Oxford University Press, 4th ed. (1990) p.947.
- [4] A. S. Ellaboudy, D. H. Holton, N. C. Pyper, P. P. Edwards, B. Wood e W. McFarlane, *Nature* **321** (1986) 684-685.
- [5] James L. Dye, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 587-598.
- [6] C. A. Kelly e D. R. Rosseinsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 2086-2090.

## CURIOSIDADES HISTÓRICAS

**Grandes erros:** «Todas as tentativas de aplicar métodos matemáticos no estudo de questões químicas é profundamente irracional e contrário ao espírito da química ... se a análise

matemática alguma vez tiver um lugar proeminente em química - uma aberração que é felizmente quase impossível - daria lugar a uma rápida e generalizada degeneração desta ciência».

Auguste Comte, *Cours de Philosophie Positive*, 1830.

PS

## ÁGUA QUASE TUDO...E CLORETO DE SÓDIO: PURIFICAÇÃO DO CLORETO DE SÓDIO

CLEMENTINA TEIXEIRA\*, VÂNIA ANDRÉ, SÍLVIA CHAVES, HERMÍNIO DIAGO, NUNO LOURENÇO, FILIPE MENESES

O sal está ligado à nossa situação geográfica e, por isso, à nossa vivência, história, cultura, recursos, aos nossos salários, aos nossos negócios em tempos de empreendedorismo. Por isso resolvemos purificá-lo. De uma forma simples, num infantário “na sala dos cinco anos”, o infantário da APIST (Associação de Pessoal do Instituto Superior Técnico). De uma forma mais elaborada, nos Laboratórios de Química do DEQB (Departamento de Eng. Química e Biológica). Com os resultados obtidos, organizámos palestras para escolas e outros tipos de intervenções. Descobrimos que é muito fotogénico e que tem faces escondidas que resolvemos na altura baptizar de “ionic expressions of sodium chloride”, seguindo a moda de Davidson. Não fizemos uma pesquisa exaustiva das suas propriedades físicas e químicas dado que a informação disponível na Web tem crescido exponencialmente nos últimos tempos. Apenas coligimos alguns tópicos e sobretudo compilámos ideias que podem ser o ponto de partida para projectos ligando a Ciência à expressão artística, à literatura, poesia, música, história e indústria. No fundo, ligando-a à preservação do nosso património cultural, à nossa sociedade e ao lançamento de novas ideias que fomentem o empreendedorismo e a sua ligação à Universidade.

Neste texto inserimos também uma adaptação de um trabalho experimental “Purificação de um sal iónico”, de autores desconhecidos, descrito num antigo manual de Introdução às Técnicas Laboratoriais de Química do 1º ano de Engenharia Química do IST. Consideramos que este trabalho é muito interessante – daí a sua inclusão neste artigo.

*Palavras chave:* cloreto de sódio, crescimento de cristais, cristais “On the Rocks”, microscopia química, fotografia científica, fotomicrografia, ciência e arte.

*Key words:* sodium chloride, crystal growth “on the rocks”, chemical crystals, photomicrographs, micrographs, chemical microscopy, science and art.

### PREÂMBULO

A Química é como a música: pode ser tocada de muitas maneiras, com notas que neste caso são as moléculas, os átomos, os iões, os electrões e respectivas associações. Pode ir de “pimba” a erudita. Pode ir de chata a muito criativa. Pode ter muito de inspiração e menos de transpiração, ou ao contrário. Pode-se oferecer, pode-se esconder e com certeza vender. Quer queiramos, quer não, ela é omnipresente nas nossas vidas, nas nossas mortes, em tudo quanto nos rodeia. Mesmo que se esconda atrás do molecular.

Foi assim que se escondeu Michael Davidson da Universidade da Flórida e as suas “Molecular Expressions”<sup>1</sup> um autêntico tsunami de divulgação científica que está a revolucionar a web, e que faz todos os Coelho

Branco que percorrem a Ciência<sup>2</sup> [1] saltarem fora das tocas e lancem tudo quanto têm na gaveta, neste momento de uma forma um tanto caótica, à laia do velho ditado, “Em tempo de guerra não se limpam armas”.

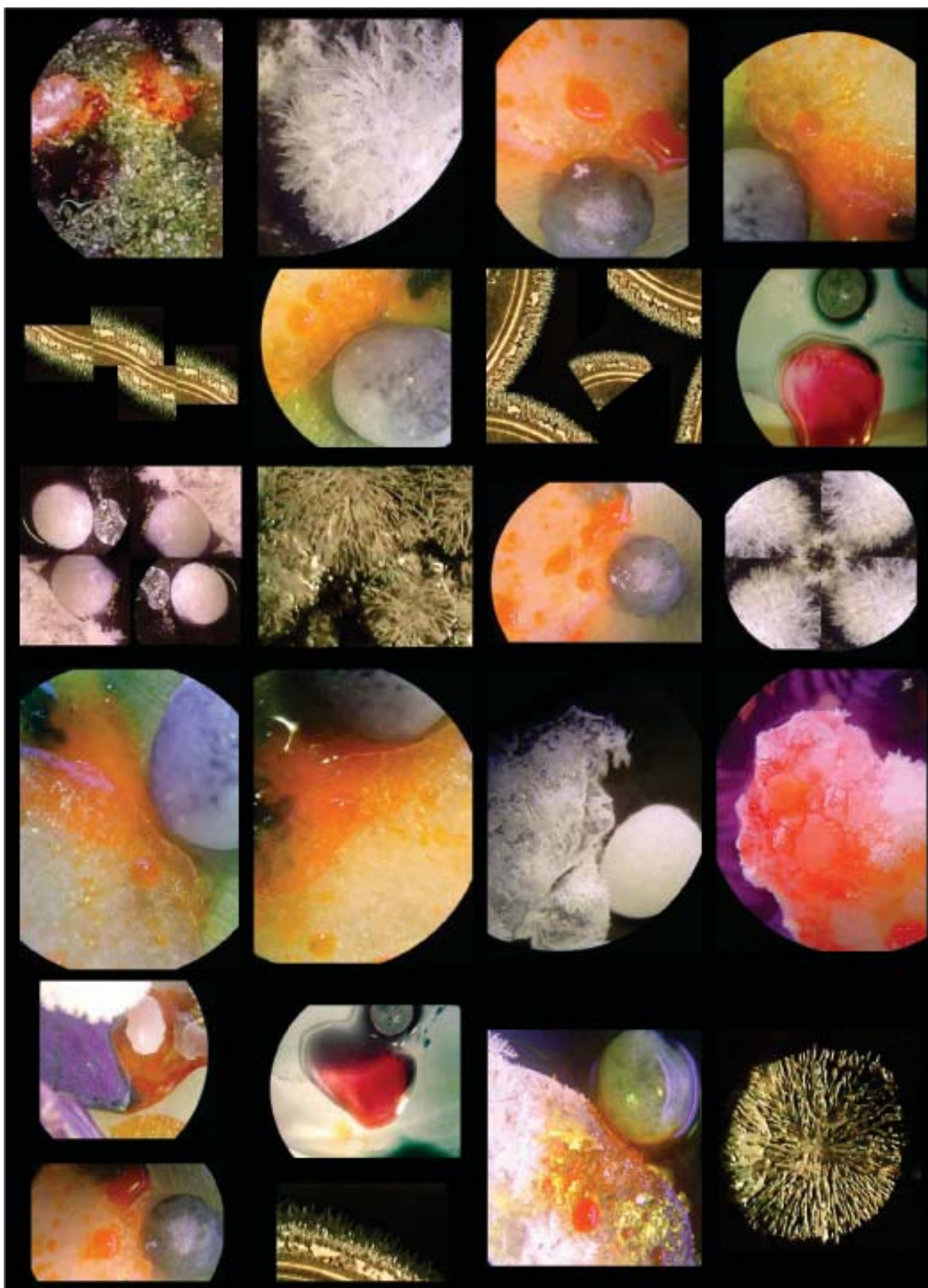
Este artigo é dedicado ao Chefe, ao Professor Alberto Romão Dias. Enquanto lutava pela vida, lutávamos nós, num espaço virtual no “Overworld da Web”, em defesa do trabalho dos últimos anos, o qual tivemos o prazer de lhe mostrar, há algumas semanas, num período de falsas melhoras entre cirurgias: a química apresentada nas suas mais vivas cores, patentes nas reacções observadas, filmadas e fotografadas ao microscópio, sem a cosmética da luz polarizada, sem efeitos especiais. Ao dar-nos o privilégio de nos inserirmos no seu grupo de investigação, fez-nos despertar para a Química Inorgânica, nas suas vertentes de Química de Coordenação, Organometálica, Química dos Elementos, sempre valorizando a divulgação científica como forma de chegar aos alunos a quem protegia, respeitava e

amava como se fossem seus filhos: aqueles que biologicamente nunca teve, mas que foram seus durante a sua presença no Técnico e que continuarão a sê-lo, durante as suas vidas. Em tempo de expressões, assim foram as impressões que neles deixou. Deixou-nos também a Lq [2] e outras obras, deixou-nos a semente do seu trabalho como pedagogo e investigador, numa imensa rede transversal de pessoas, de ciência, de conceitos, sem preconceitos, de filosofia de vida. Uma rede de cooperação, reforçando as nossas mútuas atracções e vencendo as nossas repulsões, cada um no seu lugar, mais acima ou mais abaixo, mas sempre estrategicamente colocado, num esforço conjunto como que numa imensa rede, a nossa rede como que cristalina. Assim a saibamos manter.

Romão Dias, com certeza perdurará nas expressões da nossa cultura.

**Para Alberto Romão Dias**

\* Centro de Química Estrutural e Departamento de Engenharia Química e Biológica  
Instituto Superior Técnico - Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa  
clementina@ist.utl.pt



**Figura 1** Da reacção à abstracção: a Química nas mais vivas cores!

## INTRODUÇÃO

O cloreto de sódio daria um compêndio, ou vários, se alguém se dedicasse a escrever exaustivamente sobre as suas propriedades e aplicações. São aos milhares e crescem de forma vertiginosa os portais da *Web* que lhe fazem referência, principalmente durante o corrente ano, reflectindo a vaga gigante de divulgação científica já referida<sup>1</sup> [3, 4]. Será com certeza uma árdua tarefa depurar toda a informação aí apresentada, posto que carece de revisão cuidada e é muito repetitiva.

O primeiro ponto que gostaríamos de realçar diz respeito aos principais motivos que levaram a esta pesquisa, resumidos no Quadro 1.

No Quadro 2 propõem-se outros temas de estudo que poderão tornar o projecto do sal mais envolvente e interdisciplinar: literatura nacional e estrangeira, temas de poesia, música, romance histórico, história, religião, educação visual, fotografia, cinema, arte, artes gráficas e suas aplicações industriais.

A primeira pesquisa que lhe sugerimos é literária e liga-se à obra de Colleen McCullough,<sup>3</sup> “Os Favoritos da Fortuna” (Quadro 2). Embora seja preciso fôlego para a ler, pois que é muito volumosa, está bem traduzida, documentada e remonta à época conturbada de Caio Júlio César com a descrição das assembleias da plebe e toda uma epopeia que mostra bem a

influência marcante da civilização romana na nossa cultura e maneira de ser. Como muita gente sabe, a palavra salário deriva do latim *Salarium* e a estrada através da qual se transportava o sal utilizado na antiguidade para o pagamento de ordenados era a *Via Salária* - uma espécie de autoestrada da época que cortava transversalmente a “península da bota”, partindo do centro de Roma (vide plantas da cidade na mesma obra) ligando-a aos portos do Piceno, na costa leste.

A nossa pesquisa leva-nos depois para a Idade Média e para o tempo das cruzadas, das ordens militares religiosas, os Hospitalários, Cavaleiros de Malta e Os Templários, nas lutas com Saladino em Jerusalém, tema abordado nas obras de Juliette Benzoni (série Os Cavaleiros)<sup>4</sup> e muitas outras obras: citem-se, por exemplo, as de Walter Scott e a série os Reis Malditos de Maurice Druon. Todo este enquadramento que se propõe relaciona-se com a designação de cristais malteses que aparece frequentemente nas publicações versando sobre cristalização e crescimento de cristais e também em tratados de medicina, associados a certas doenças detectadas pela análise da urina ao microscópio: a cruz de Malta foi a designação que alguém remotamente escolheu para um defeito cristalino resultante da inclusão de moléculas de solvente em cristais, como se pode observar nas fotomicrografias da Figura 2 e no Quadro 2. De facto essa cruz assemelha-se mais à cruz de Pátea, e, como o leitor poderá constatar, as cruzes de Malta, de Pátea e de Cristo (introduzida por D. Dinis no século XIV e usada nas nossas caravelas) estão completamente misturadas na *Web*, o que mostra bem a confusão que aí grassa. Voltando ao tema do sal: será que os cristais de NaCl com a cruz inspiraram o design da cruz de Pátea? O sal era muito utilizado como medicamento e desinfectante e os monges da Idade Média eram bem conhecidos como curandeiros. Deixamos-lhe este tema para pesquisar e para observar as cruzes dos monumentos que abundam no nosso País, como, por exemplo, a verdadeira cruz de Malta no Convento das Maltezas, sede do Centro Ciência Viva de Estremoz; o Convento de Cristo em Tomar da Ordem dos Templários. São apenas dois casos e muitos mais irá com certeza descobrir, fazendo turismo cá dentro.

Quadro 1 Razões pelas quais se deve estudar o cloreto de sódio

**Enquadramento sócio - económico e cultural : situação geográfica de Portugal** e os temas inspirados pelo mar, a principal fonte de sal: as praias, os barcos, os animais marinhos.



Um alfabeto muito criativo (APIST e 1º ciclo do ensino básico) (Vide, Quadro 2).

O cloreto de sódio é extraído nas minas de sal gema e por evaporação da água do mar nas salinas. Sabes onde elas estão situadas no nosso País? Podes tentar procurá-las no mapa.

### Está presente no nosso quotidiano:

É essencial na alimentação, embora não possa ser ingerido em excesso, (hipertensor); na gastronomia a flor de sal está a fazer furor, em Aveiro e em Tavira; é utilizado na preservação de alimentos (bacalhau, peixes secos, preparação de presuntos e outras conservas).

É usado como medicamento: sais de banho, podologia, relaxante muscular, hipertensor, desinfectante, componente do soro fisiológico, tratamento da asma nas minas de sal gema de Loulé e do Salir no Algarve.

É usado na cosmética numa vasta gama de produtos e até em cremes hidratantes.



**Tem numerosas aplicações na indústria química**, sendo o composto de partida para a síntese de muitas outras substâncias.

**Não é tóxico, é económico e muito acessível:** logo, a sua química é sustentável, podendo ser apresentada a crianças muito novinhas, a partir dos cinco anos de idade: APIST, Quadro 2.

**Representa a classe dos sais iónicos anidros**, permitindo abordar muitos conceitos de Química Geral, ligação química, ligação iónica, ciclos de Born-Haber, estrutura cristalina, diagramas de fases, regra das fases, formação de eutécticos, diagramas de solubilidade e sua variação com a temperatura, etc..

**O crescimento de cristais e a cristalização são muito acessíveis, feitos por evaporação**, podendo ser experimentalmente implementados nas escolas e até em casa, em kits de brinquedo. **A versatilidade dos hábitos cristalinos do NaCl** toma-o um bom exemplo para a introdução de conceitos relativos à cristalografia e à engenharia de cristais.



**Quadro 2** Temas de pesquisa histórica e literária



A primeira imagem mostra os cristais tabulares “malteses” de cloreto de sódio, fotografados com lupa binocular estereoscópica, exibindo uma cruz erradamente designada de cruz de malta, designação essa que, apesar de incorrecta, se tornou comum<sup>5</sup>. O mesmo símbolo aparece na cruz das Farmácias e na fotografia central, numa jóia de ouro branco com aparas de diamantes e safiras azuis, fotografada com uma lupa estereoscópica. Ambas se parecem mais com a cruz de Pátea. À direita, a porta do castelo de Belmonte, exibindo a Cruz de Cristo. A História de Portugal, os Descobrimentos (1500-1815), as cruzadas, os Castelos, os Conventos, os Pelourinhos todos contêm muitos destes motivos. Sugere-se também a procura da presença do sal nas obras de Fernando Pessoa, David Mourão Ferreira, António Gedeão (Lágrima de Preta), na Canção do Mar interpretada por Dulce Pontes, numa canção interpretada por Amália Rodrigues e Vinicius de Moraes: o sal das minhas lágrimas de amor encheu o mar, que existe entre nós dois pra' nos unir e separar. Esta leva-nos ao Brasil e daí a todos os Países de expressão Portuguesa.

“Descobre a letra A no desenho ou, a partir da letra, faz o desenho. Podes tentar fazer desenhos a partir de todas as letras e números e construir um alfabeto diferente. O sal é o símbolo da hospitalidade e da amizade, porque o seu sabor é indestrutível” Homero.

“O sal é o símbolo da incorruptibilidade uma vez que o termo “aliança de sal” traduz uma relação com Deus que não pode ser destruída”, citação da Bíblia.

As designações “Beco (e Padrão) do Chão Salgado”, em Belém, Lisboa, correspondem ao local onde se erigia o palácio do Duque de Aveiro, D. José de Mascarenhas, executado em 1759 juntamente com os Távoras, acusados de conspirarem contra D. José I. O seu palácio foi destruído e o solo foi salgado para que nada aí crescesse. Também as cinzas dos executados foram lançadas ao Tejo, no local onde começa o mar salgado.

Uma outra referência histórica é o movimento de protesto desencadeado por Ghandi, na Índia, em 1930 (Marcha do Sal, contra o imposto colonial sobre o sal), bem documentado no filme “Ghandi”.

No título do filme “Sangue, Suor e Lágrimas”, o sal é a substância comum aos três fluidos do organismo.

No infantário da APIST, cruces da cruz de Pátea, inspiradas nos cristais tabulares malteses

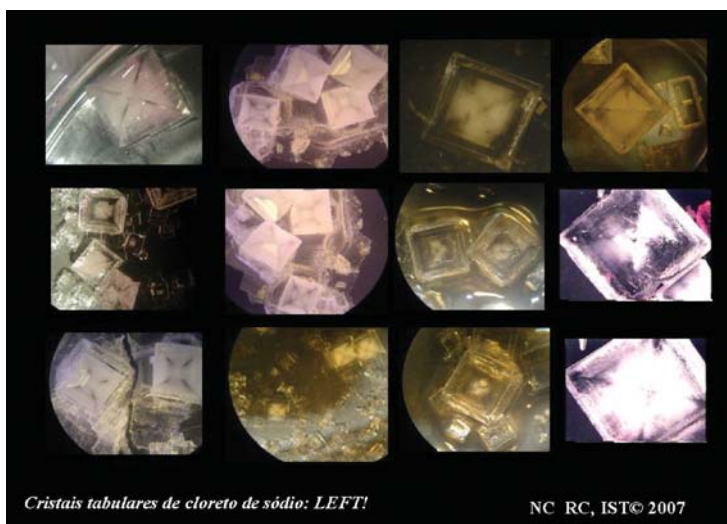
As fotomicrografias da Figura 2 foram obtidas com ampliação de 10X em lupa estereoscópica. Alguns cristais apresentam as faces arredondadas já com sinais de envelhecimento por terem permanecido no frigorífico durante três meses. Outros foram esquecidos e deixados a evaporar até à secura numa sala com ventilação de extracção muito forte, daí o trocadilho com a designação LEFT (Licenciatura em Engenharia Física Tecnológica) [3,5].

**ALGUNS TÓPICOS SOBRE O CLORETO DE SÓDIO**

O cloreto de sódio encontra-se na Natureza bastante puro e cristalino, constituindo o mineral halite, mais vulgarmente designado por sal-gema. Este pode ser transparente, translúcido e ainda apresentar diferentes tonalidades devido à presença de inclusões: branco, acinzentado, rosa, avermelhado, laranja, violeta, azul, verde [4]. A sua exploração mineira é então feita a partir destes depósitos subterrâneos de origem sedimentar, antigos lagos ou veios de água salgada (por exemplo, nas minas do Salir e outras, no Algarve, na Polónia, etc.). Porém, a sua principal proveniência é da água do mar, da qual é um dos constituintes maioritários (Tabela 1): cerca de 35g de NaCl/Kg de água [4]. (Esse teor pode atingir valores muito elevados, por exemplo, cerca de 300 g/l no Mar Morto). Nestes casos, a exploração é feita a céu aberto e em grande escala nas salinas, por evaporação natural ao sol e ao vento (Aveiro, Figueira da Foz, reserva do Sapal no Algarve, reserva do Samouco no Montijo, Salt Lake no Utah (EUA), etc.).

Em 2002 a produção mundial atingiu 219 milhões de toneladas, sendo os principais produtores os Estados Unidos (40,3), a China (32,9), a Alemanha (17,7), a Índia (14,5) e o Canadá (12,3) [4].

O vulgar sal das cozinhas ou sal de mesa é constituído em cerca de 99% (em massa) por cloreto de sódio, NaCl, e diversos componentes, alguns dos quais em quantidades vestigiárias. Entre estes encontram-se algumas impurezas associadas ao seu processo de extracção e substâncias propositalmente incluídas na sua constituição,



Cristais tabulares de cloreto de sódio: LEFT!

NC RC, IST© 2007

**Figura 2** Fotomicrografias de cristais iónicos de NaCl quase todos malteses [3]

designadas por **aditivos**, que lhe melhoram as propriedades nutricionais, de processamento industrial e armazenagem. Actualmente o mercado oferece uma vastíssima gama de produtos para fins culinários, com imensos suplementos alimentares e diferindo ligeiramente na sua composição e granulometria. No nosso País, destaca-se a flor de sal, que tem sido bastante divulgada, fazendo concorrência nos mercados de gastronomia *gourmet*.

Entre os aditivos mais frequentes encontra-se o iodo, na forma de iodeto de potássio (KI), iodeto de sódio (NaI) ou iodato de potássio (KIO<sub>3</sub>), como fonte de iodo para a prevenção de *Distúrbios de Deficiência de Iodo (DDI)* que se encontram associados, por exemplo, a problemas de bócio, abortos prematuros e deficiências mentais no ser humano. A dose recomendada de iodo para um adulto é de 0,15 mg/dia. O teor de iodo presente no sal de mesa comercializado varia entre 20 e 60 mg por kg de produto final.

quescente, e o cloreto de cálcio, muito higroscópico.

As soluções aquosas de cloreto de sódio puro são transparentes. Todavia, quando dissolvido em água, o sal de cozinha forma uma solução ligeiramente turva devido à presença dos agentes retardadores da humidade à base de alumino-silicatos, os quais formam uma suspensão, dada a sua baixa solubilidade.

O sal comercializado contém ainda uma pequena percentagem de carbonato e sulfato de magnésio, também presentes na água do mar. A legislação impõe que para fins alimentares o teor de MgCO<sub>3</sub> seja inferior a 1%, recorrendo-se, para esta finalidade, a sucessivas lavagens.

Do ponto de vista de constituição química, não existe diferença entre sal grosso e sal refinado, variando apenas a granulometria, sendo este último obtido por trituração seguida

de um ingrediente. Por exemplo, alimentos dietéticos prescrevem-se aos diabéticos, suprimindo ou reduzindo o açúcar, enquanto que a restrição para hipertensos incide sobre o sal. Existem contudo produtos que pelas suas características são incluídos em ambas as designações (*“light”* e dietético), como é o caso da Coca-Cola *“light”*, uma vez que não contém açúcares. A diminuição calórica num produto de consumo implica a redução de um ingrediente com apreciável valor calórico tal como hidratos de carbono, gorduras ou proteínas. Neste contexto, a designação de sal *“light”* não se refere a uma redução no valor calórico do produto, mas sim ao diferente efeito metabólico no organismo humano do KCl em relação ao NaCl. Logo, a sua designação deveria ser dietético, dado que se suprime NaCl, em favor de KCl.

O cloreto de sódio é responsável pela troca de água das células com o meio que as circunda, por intermédio de fenómenos de osmose, ajudando-as a absorver nutrientes e a eliminar resíduos. Esta propriedade justifica o seu emprego na composição dos sais de banho e de outras soluções terapêuticas que se destinam a atenuar processos inflamatórios associados à retenção de água nos tecidos celulares (soluções salinas relaxantes para os pés e outras usadas em fisioterapia para combater dores nos ossos e articulações). A utilização ancestral das salmouras para preservar alimentos (o bacalhau! os presuntos!), baseia-se no mesmo princípio. O sal também tem um papel importante na contracção muscular. Todavia, está associado a problemas de hipertensão e do foro cardiovascular, daí que o seu consumo deva ser moderado. Por outro lado, a redução de NaCl também não pode ser excessiva, podendo provocar baixa de sódio no organismo, provocando alterações no sistema nervoso central, com alucinações, delírio, perda de consciência e outros sintomas.

Do total de sal actualmente extraído só cerca de 5% é utilizado no consumo humano. As restantes utilizações são das mais diversas: no fabrico de rações, na síntese de produtos químicos como fonte de sódio e cloro (produção de sódio,

**Tabela 1** Composição aproximada da água do mar [6]

Espécie	Concentração/mol.l <sup>-1</sup>	Espécie	Concentração/mol.l <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,55	Na <sup>+</sup>	0,47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,028	Mg <sup>2+</sup>	0,054
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,3x10 <sup>-3</sup>	Ca <sup>2+</sup>	0,010
Br <sup>-</sup>	8,3x10 <sup>-3</sup>	K <sup>+</sup>	0,010
F <sup>-</sup>	7x10 <sup>-5</sup>	Sr <sup>2+</sup>	9,1x10 <sup>-5</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	4,3x10 <sup>-4</sup>		

Diversos aditivos têm sido utilizados como anti-aglomerantes ou agentes *anti-caking*: o carbonato de magnésio foi o primeiro composto a ser utilizado para esse fim (1911) e mais recentemente são usados os complexos ferrocianeto de sódio Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (menos de 100 ppm), ferricianeto de potássio K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], alumino-silicato de sódio, silicato de magnésio, fosfato de cálcio e outros. Estas substâncias permitem reduzir o teor em humidade, evitando a colmatação e melhorando as propriedades de fluxo de transporte no processamento industrial. Com efeito, sendo o NaCl uma substância já de si levemente higroscópica, esta afinidade pela humidade vem reforçada no sal pela presença de contaminantes com propriedades similares: o cloreto de magnésio, substância deli-

de peneiração do primeiro. Como é óbvio, a granulometria mais reduzida do sal refinado torna-o mais fácil de dissolver.

Mais recentemente surgiu a comercialização de sal *“light”* que consiste numa mistura 1:1 de cloreto de sódio e cloreto de potássio. O efeito do KCl caracteriza-se por ter um menor tempo de retenção no organismo humano em comparação com o NaCl. Assim sendo, contribui para a diminuição da quantidade de água retida e para a melhoria do aspecto físico do consumidor. As designações *“light”* e *“dietético”* têm significados diferentes e a sua aplicação torna-se, por vezes, muito confusa. A primeira implica uma redução de 25% de calorías, no mínimo, em comparação com a versão convencional. Na segunda, há eliminação

cloro, NaOH, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, cloreto de cálcio, sulfato de sódio, cloratos, ácido clorídrico, etc.), nas indústrias do papel, cerâmica, cosméticos, estando ainda associado à utilização de corantes em têxteis, no fabrico de sabões, em metalurgia, etc.. Nas misturas frigoríficas gelo-sal, a formação de um eutético permite baixar a temperatura a  $-21^{\circ}\text{C}$  em aplicações laboratoriais controladas [4]. Em termos práticos e sem controlo do isolamento térmico do sistema e mistura das fases em equilíbrio o ponto de fusão baixa apenas a  $-9^{\circ}\text{C}$ , permitindo derreter a neve: cerca de 51% da produção mundial de NaCl é usada para a remoção da neve na limpeza de estradas em países de clima frio. É ainda utilizado na desinfecção de piscinas, através de um processo electrolítico para a produção de cloro. Monocristais de NaCl de elevada pureza são usados no fabrico de janelas ópticas para espectrofotómetros UV-VIS e infravermelhos.

Enfim, como poderíamos nós viver sem um composto tão simples, que nem molécula tem para nos chatear, enfim, sem uma pitada de sal nas nossas vidas?

## A CRISTALIZAÇÃO COMO TÉCNICA DE PURIFICAÇÃO E DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS [1]

*Monsieur de La Palice est mort  
Mort devant Pavie  
Un quart d'heure avant sa mort  
Il était encore en vie!*

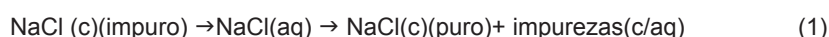
Canção popular francesa, sec. XVI, conforme citação [7]

*...E como partindo de cloreto de sódio se chega a cloreto de sódio...*

Os termos cristalização, recristalização, precipitação física e química, confundem-se frequentemente na literatura.

Na linguagem corrente, quando se diz que algo está cristalizado, pretende-se afirmar que está “parado”, preso numa forte “rede” que tolhe os movimentos, qual unidade constituinte dum cristal! Numa cristalização há essencialmente formação de cristais. (E pronto, sem

ambiguidades, cá está o nosso amigo francês.) A designação é por demais abrangente, embora se aplique com mais frequência a processos físicos. O termo recristalização implica que num dado processo se vai cristalizar de novo uma substância que já antes se apresentava cristalina e que, portanto, mantém a sua identidade química durante toda a operação: ao recristalizar sal de cozinha, cloreto de sódio, voltamos a obter de novo o cloreto de sódio, só que separado de impurezas, aditivos e com cristais de tamanho e hábitos diferentes [1]. A recristalização é assim entendida como um processo de purificação:



O termo precipitação também se pode tornar ambíguo, pois que também ele, fazendo parte do nosso léxico comum, é frequentemente utilizado: uma pessoa precipita-se quando toma decisões demasiado rápidas, quando anda demasiado depressa, quando “cai” no abismo. Quando se mede o grau de pluviosidade também se usa a designação de “precipitação”: a fase líquida constituída por pequenas gotículas de água dispersas no seio de uma fase gasosa, o ar, atinge uma dimensão crítica superior a cerca de 10 micrómetros e começa a cair, pela acção da gravidade, “precipitando” na forma de gotas de chuva.

A precipitação, no caso restrito das soluções líquidas, implica que haja formação de uma fase sólida no seio da fase líquida, ou seja, há formação de uma substância insolúvel, ou muito pouco solúvel. Nas soluções aquosas os precipitados são frequentemente mais densos e obedecem às leis da gravidade, caindo. Porém, haverá casos em que este processo se torna muito moroso, dando origem a suspensões que deverão ser centrifugadas. Poderá ainda ocorrer a formação de um precipitado menos denso que ficará eventualmente suspenso na superfície livre do líquido. Existem ainda casos anómalos como a precipitação de hidróxidos e silicatos nos “jardins de sílica” que, embora mais densos, sobem, desafiando as leis da gravidade, pois estão ligados a fenómenos de osmose bem mais complicados de interpretar. Na precipitação física mantém-se a

identidade química da substância. Pode ocorrer devido a uma diminuição de solubilidade provocada por abaixamento de temperatura, adição de um agente precipitante que induza a alteração da sua solubilidade, alteração da constante dieléctrica, etc..

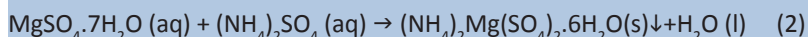
Na precipitação química acontece mais do que isso e o processo vem dar origem a uma nova espécie química. Tal é o caso da formação de um sal duplo ou da vulgar reacção de dupla permuta iónica ou reacção de metátese, reacções exemplificadas no Quadro 3.

Aliás é exactamente com este último sentido que, em geral, se classificam as reacções em solução como reacções de precipitação. A formação de cristais e respectivo crescimento dependem de factores termodinâmicos (solubilidade) e cinéticos (nucleação e crescimento propriamente dito). Define-se **solubilidade molar S** como a quantidade máxima de soluto expressa em moles que se consegue dissolver numa dada quantidade de solvente, até perfazer um litro de solução a uma dada temperatura. Nestas condições a solução diz-se saturada, e corresponde à situação de equilíbrio heterogéneo entre a fase sólida e a fase líquida. A constante termodinâmica deste equilíbrio designa-se por produto de solubilidade,  $K_{ps}$ , e para efeitos do seu cálculo S tem que vir expressa em  $\text{mol.l}^{-1}$ . Fora isso, pode ser expressa em quaisquer outras unidades, por exemplo, g/l ou outras equivalentes. Abaixo desta concentração limite as soluções dizem-se insaturadas e acima, sobressaturadas. O **Grau de Sobressaturação (GS)** permite medir o afastamento em relação ao equilíbrio [1,8].

Ao iniciar uma cristalização é essencial ter uma ideia da solubilidade da substância com que se vai trabalhar e da sua variação com a temperatura. Consideram-se solúveis todas as substâncias de solubilidade superior a  $10^{-2}$  M. Para substâncias pouco solúveis ou insolúveis, como é, por exemplo, o caso dos sais de chumbo, o equilíbrio atinge-se a concentrações muito baixas e, em geral, existem tabelados os valores de  $K_{ps}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ , que podem atingir valores tão baixos quanto  $10^{-49}$  (sulfureto de prata), ou menos.

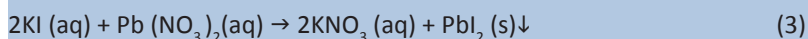
Quadro 3 Exemplos de reacções de precipitação

Formação de um sal duplo pela adição estequiométrica dos sais componentes:  
Formação de schönite de magnésio e amónio



Reacção de metátese ou dupla permuta iónica:

Soluções de iodeto de potássio reagem com soluções de nitrato de chumbo para formar nitrato de potássio em solução e iodeto de chumbo muito pouco solúvel, que precipita (precipitado amarelo canário).

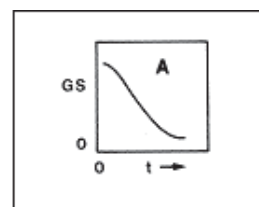


Quando as substâncias são muito solúveis, normalmente não é indicado o seu  $K_{ps}$ , mas sim a variação da solubilidade com a temperatura. Para a grande maioria dos sais comuns, a solubilidade aumenta com a temperatura. Porém, existem casos em que diminui (são exemplos sais com hidratos de diferentes estequiometrias como é o caso do sulfato de sódio deca-hidratado) e outros em que se mantém praticamente constante, como é o caso do cloreto de sódio: em 100g de água dissolvem-se 34,2g a 0°C, 35,9g a 25°C e 38,1g a 80°C. A solubilidade é, como já se disse, uma propriedade termodinâmica que nos indica qual a quantidade máxima de soluto que uma solução comporta, a cada temperatura. Nada nos diz, porém, como essa substância se agrega: essa quantidade máxima distribui-se por grandes ou pequenos cristais? Por poucos ou muitos cristais? É a cinética da formação de cristais que nos dá essa resposta ou seja, a nucleação, o crescimento e as respectivas velocidades (Figura 3 e Quadro 4). Mesmo que a solubilidade varie pouco com a temperatura, esta afecta os parâmetros cinéticos, os quais são favorecidos pela sua diminuição.

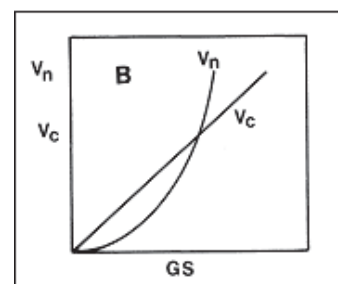
As concentrações elevadas, ou seja, elevados GS, também afectam a cinética como se vê na Figura 3: o número e o tamanho dos cristais formados dependem muito da sobresaturação atingida. Segundo Pombeiro [8], a velocidade de nucleação  $V_n$  (formação de núcleos cristalinos) começa por aumentar muito ligeiramente com o GS, passando depois a aumentar num regime exponencial. Por outro lado, a velocidade de crescimento dos núcleos cristalinos  $V_c$ , segundo o mesmo autor, é proporcional ao GS, o que é evidenciado pela equação de Von Weimarn [8]:

$$V_c = k \cdot (\text{GS}) \quad (4)$$

Para valores baixos do GS, a velocidade de crescimento é superior à velocidade de nucleação: a tendência para o crescimento dos núcleos já formados é superior à de formação de novos núcleos. Para valores mais elevados de GS, a tendência para a formação de novos núcleos predomina sobre a de crescimento dos núcleos já formados. Em suma, baixos valores de GS conduzem a poucos cristais mas bem desenvolvidos, enquanto que valores de GS elevados conduzem a um número superior de cristais mas de dimensões reduzidas.



A - Grau de sobresaturação da solução  $\text{GS}=(S'-S)/S$  em função do tempo  $t$   
 $S'$ - concentração do soluto em cada instante;  
 $S$ - concentração da solução saturada, em equilíbrio, a cada temperatura. Quanto maior é o GS, menor é o tempo necessário para serem observados os primeiros cristais.



B - Funções hipotéticas de variação da velocidade de nucleação  $V_n$  e da velocidade de crescimento  $V_c$  com GS.

Figura 3 Alguns dos parâmetros que condicionam o crescimento de cristais [1, 8]

Quadro 4 As fases do crescimento de cristais (adaptado de [1])

**I - Nucleação homogénea:** Num ponto da solução homogénea (ou líquido), gera-se uma situação de instabilidade termodinâmica:  $\text{GS}>0$ , subarrefecimento, abaixamento de pressão, etc.. Esta condição de instabilidade constitui uma maneira de vencer a barreira de activação do sistema, à semelhança do que se passa numa reacção química. Formam-se então pares iónicos (no caso do NaCl ou substâncias iónicas) ou pequenos agregados de 3-4 unidades estruturais e em seguida cachos (*clusters*) que se dissolvem e refazem a cada instante, podendo coalescer, juntando-se a unidades estruturais semelhantes e na sua vizinhança.

Ao mesmo tempo estes agregados vão mudando de estrutura até minimizarem a sua energia de superfície. Quando atingem um tamanho mínimo crítico (1-10 nm, correspondente a cerca de 1000 unidades estruturais) passam a persistir na solução. A partir daí estes núcleos submicroscópicos crescem, e começam a formar a rede cristalina.

**II - Crescimento:** é favorecido pela presença de defeitos na rede cristalina em construção. Os deslocamentos (A) podem levar à formação de pontos estratégicos para "abrigar" o núcleo, impedindo a sua remoção e melhorando o seu desenvolvimento quando assenta em patamares, na intersecção de duas e de três faces, etc.. É controlado por fenómenos de transferência: de massa (soluto através da solução e para dentro da rede; solvente para fora desta); de calor, resultante da passagem para o estado sólido, etc.. Em solução estagnada a velocidade destes processos de difusão pode ser o factor limitativo da cinética de crescimento dos cristais.



À direita: Instantâneo de vídeo mostrando a dissolução do NaCl observada numa lupa estereoscópica.

**III - Interrupção do crescimento:** pode ser motivado por se ter atingido o equilíbrio correspondente à solução saturada: estas condições correspondem ao esgotamento dos nutrientes ( $\text{GS}=0$ ) - na solução deixa de haver excesso de soluto que possa passar à fase sólida. O crescimento também pode parar pela criação de gradientes de concentração persistentes, quando a difusão é muito lenta. Daí fazer-se frequentemente o crescimento de cristais não em repouso, mas com fluxo de nutrientes em torno de uma semente colocando-a, por exemplo, numa mesa rotativa. Técnicas mais recentes de crescimento de cristais a bordo de naves espaciais, em condições de microgravidade, permitem obter cristais mais perfeitos, pois são eliminadas as correntes de convecção associadas à formação de defeitos e o acesso aos nutrientes é igual em todas as direcções, o que evita o desenvolvimento de hábitos distorcidos.

## CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE CLORETO DE SÓDIO

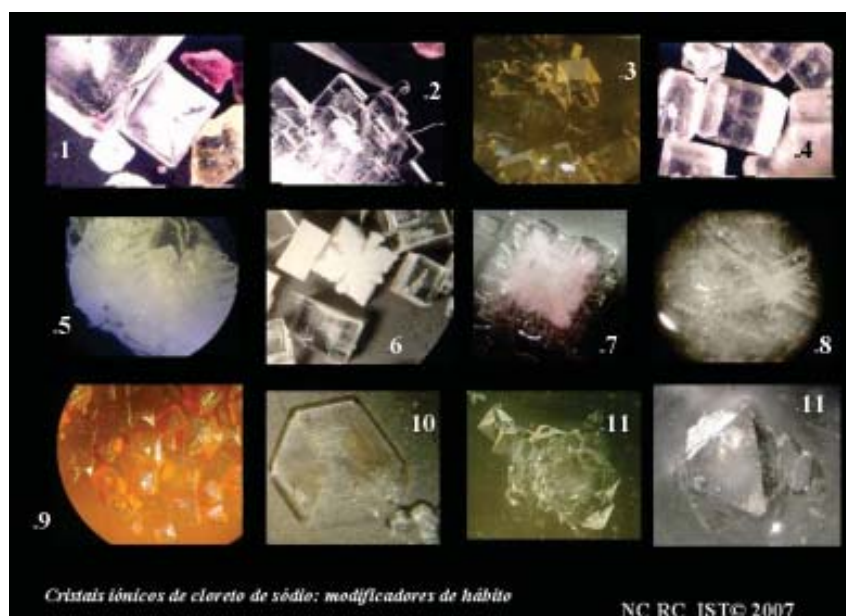
A preparação de cristais depende do fim em vista e das características que se pretendem obter no produto final.

Podemos purificar o sal por recristalização, sem nos interessar o seu tamanho e hábito cristalino - é o que acontece na produção industrial de granulado: obtêm-se cristais anédricos (sem forma geométrica definida) de baixo teor em água para melhorar as propriedades de fluxo. Mas também podemos desejar grandes cristais muito puros, para aplicações em espectroscopia, em que o hábito cúbico é privilegiado, para facilitar o corte na preparação de janelas ópticas. Neste projecto a nossa opção foi associar a purificação ao crescimento com defeitos cristalinos, i.e., a produção de malteses. Na Figura 4 podem-se observar cristais de NaCl de hábitos diferentes, todos desenvolvidos pela mesma técnica de evaporação lenta, na presença de modificadores de hábito, adicionados em quantidades muito pequenas - apenas uma pitada no sal em solução, neste caso, a ponta de uma micro-espátula. Em alguns casos, apenas alguns ppm são suficientes para que o sal mostre as suas faces escondidas. A forma do recipiente também é importante: quando o crescimento é feito em copo de forma alta, com uma altura de líquido considerável, há tendência para formar cubos; em recipientes de forma baixa, como os cristalizadores, ou num simples tabuleiro pyrex de ir ao forno, com uma altura pequena de líquido, a formação de cristais tabulares é mais

provável pois apenas podem crescer para os lados e não para cima. Podemos ainda observar cristais aciculares (*whiskers*) de NaCl obtidos pela adição de álcool polivinílico<sup>6</sup>; cristais octaédricos obtidos na presença de formamida; tabulares hexagonais na presença de ureia; tornados dendríticos e brancos na presença de ferricianeto de potássio, e até mais eficazmente modificados com uma pitada de sal refinado. Embora se tenha tentado o crescimento de cristais por nucleação heterogénea, com rochas vulcânicas (Figura 6) e com a mesma composição da solução, em copo de precipitação alto, o facto é que o NaCl é um dos casos raros em que o suporte rugoso não tem qualquer influência. O estudo dos modificadores será publicado num outro trabalho [1 e refs. aí citadas, 9-11].

Nos casos analisados o método mais expedito para o crescimento de cristais de cloreto de sódio é sempre a evaporação do solvente, uma vez que a solubilidade varia muito pouco com a temperatura. Dissolve-se a amostra a quente, para a sua dissolução ser mais rápida, até condições próximas da saturação (15g de soluto/45g de água). A moagem prévia em almofariz também facilita a dissolução. Após filtração para separação das impurezas insolúveis, deixa-se evaporar lentamente e em repouso. Quanto mais lenta for a evaporação da água mais lento será o aumento do GS, pelo que se formarão menos núcleos e os cristais serão maiores (velocidade de nucleação inferior à velocidade de crescimento). Os resultados são muito melhores quando as preparações são

feitas no Inverno, a temperaturas de cerca de 7°C. No Verão pode ser usado o frigorífico, mas o abrir e fechar da porta cria perturbações que levam à formação de mais núcleos e cristais em maior número e mais pequenos. Quando o valor do produto iónico  $[Na^+][Cl^-]$  exceder o produto de solubilidade  $K_{ps}$ , isto é, quando a solução estiver sobressaturada, inicia-se então a precipitação e crescimento. A formação e o crescimento dos cristais são interrompidos pelo operador quando estes atingirem um tamanho conveniente e evitando ir até à secura, posto que isso levará à precipitação de todas as impurezas que se querem separar. Aliás, esse foi o "erro" cometido nos famosos cristais "LEFT!" na Figura 2. No final, os cristais são separados das águas-mães por nova filtração à trompa ou apenas com papel de filtro num funil de filtração e lavados com pequenas quantidades de água gelada, deixando-se a seguir a secar ao ar. Industrialmente o tamanho dos cristais do sal de mesa não deve ser muito grande, para reduzir a quantidade de água neles retida por aprisionamento mecânico [8] (água retida nos limites dos grãos cristalinos) e para facilitar o seu processamento industrial (ensacamento). Do mesmo modo, a formação dos malteses por retenção da água na rede cristalina é também evitada, posto que pode libertar-se mais tarde, por fenómenos de crepitação, devido à elevada tensão de vapor da água, dando origem à colmatação. Na literatura confundem-se muito os termos utilizados para a formação deste tipo de defeito cristalino, podendo ser referido como oclusão molecular e também inclusão [8].



**Figura 4** Observação ao microscópio (lupa estereoscópica) de cristais de cloreto de sódio recristalizado a partir de amostras de sal de cozinha impuro e sais de banho

- 1 - Cristais tabulares malteses e cristais anédricos de cloreto de sódio com tartrazina (corante amarelo) e roxo, não identificado;
- 2 - Efeito do aumento do GS, com formação de cristais mais pequenos;
- 3 - Cristais cúbicos formados em copos de precipitação de forma alta;
- 4 - Cristais recristalizados;
- 5 a 7 - Formação de cristais dendríticos pela adição de sal refinado ou de ferricianeto de potássio;
- 8 - Cristais aciculares obtidos pela adição de álcool polivinílico;
- 9 - Cristalização com corante adicionado;
- 10 - Adição de ureia;
- 11 - Cristais octaédricos obtidos por adição de formamida.

Nas utilizações espectroscópicas já referidas, privilegiam-se os monocristais de grandes dimensões, mas a sua pureza deve ser muito elevada e o teor em água muito reduzido, posto que a sua presença na rede diminui a transparência das amostras, diminuindo a qualidade dos cristais e a sua transmitância.

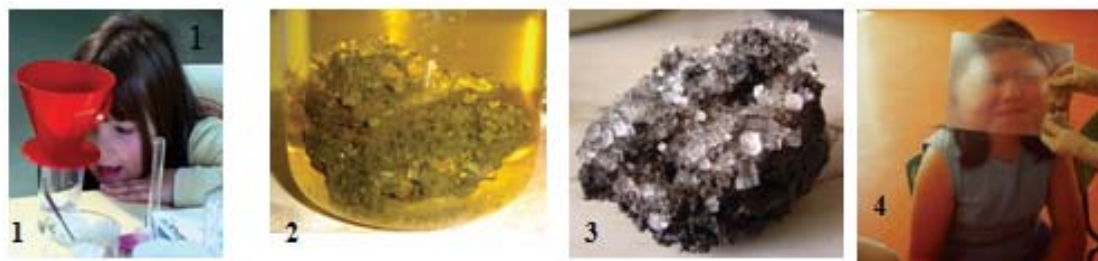
### PURIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS NO INFANTÁRIO DA APIST

O trabalho de purificação de amostras de sais de banho e sal de cozinha impuro por recristalização permitiu introduzir conceitos relativos aos estados físicos da matéria, à noção de cristal, de ligação química, tendo sido feita também a viagem ao interior da matéria, e a observação ao microscópio (Figuras 5 e 6). Foi também explorada a construção de um alfabeto, fazendo desenhos a partir de letras e de números (Quadros 1 e 2) e também apresentado a crianças do 1º ciclo do ensino básico. Ao contrário do que se possa à partida imaginar, a grande preocupação das crianças entre os cinco e sete anos é aprender a ler e escrever, sendo que qualquer proposta de actividade nesta área só poderá ser benéfica, aumentando o seu carácter interdisciplinar. A adaptação destas fichas está a ser realizada no primeiro ano do 1º ciclo do ensino básico, orientada pelos respectivos professores.



Figura 5 Purificação do cloreto de sódio (sais de banho e sal de cozinha). Na gravura 4 do slide do centro pode-se observar o efeito de "creeping" mencionado no texto

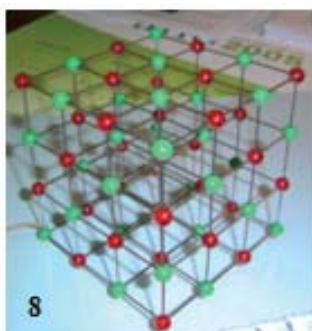
Podemos observar o mundo à nossa volta tal como ele se nos apresenta. Isso não custa muito a fazer, basta manter os olhos bem abertos. Podemos depois passar a utilizar lupas, como fazem os ourives, os antiquários, os relojoeiros e todos aqueles que vêem mal, ou precisam de ver um pouco mais de perto - facilmente obteremos imagens ampliadas para o dobro, para o triplo... Porém, graças ao desenvolvimento científico e tecnológico, podemos fazer muito mais ...



Basta utilizar um simples microscópio comum e a nossa visão dos objectos é ampliada até cem vezes o seu tamanho e por aí fora, 400, 500 vezes, até que perdemos as nossas referências e quase caímos na abstracção, se não soubermos o que estamos a observar.



Se formos mais ambiciosos a nossa curiosidade levar-nos-á muito mais longe! Podemos penetrar nos puzzles das redes cristalinas dos cristais, ampliando-as  $10^5$  vezes, com milhões de vezes, passando do angström ao centímetro. Estes modelos de redes cristalinas são construídos a partir das estruturas obtidas pelos métodos de difracção de raios X. Nelas podemos localizar os iões sódio e cloreto na rede cristalina rigorosa do cloreto de sódio.

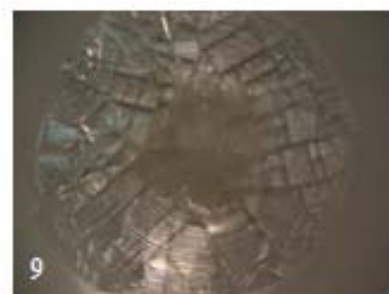


Rede cristalina rigorosa do cloreto de sódio, sistema cúbico

$\text{Cl}^-$  rede cúbica de faces centradas, CFC; seis iões  $\text{Na}^+$  rodeiam cada anião (NC=6)

$\text{Na}^+$  CFC, preenchendo os interstícios octaédricos da rede dos aniões cloreto. NC=6

Modelo miniatura Beevers.



**Figura 6** Viagem ao interior da matéria: o estudo do cloreto de sódio. 1-Experiência de purificação do sal no Infantário da APIST; 2,3-Crescimento de cristais de NaCl em rocha vulcânica; 4-Observando cristais com uma lente de Fresnel – Agrupamento Ribeiro Sanches, Penamacor; 5,7-Cristais de NaCl de hábito octaédrico ampliados 63X; 6-Observação de cristais de sais de banho coloridos com a lupa estereoscópica Nikon, acoplada a uma câmara digital Sony; 8-Rede cristalina do NaCl; 9-Sal amorfo, obtido por fusão/solidificação a 801 °C.

## NOTAS

<sup>1</sup> Michael Davidson, *Molecular Expressions: Images from the Microscope*, <http://micro.magnet.fsu.edu>. Outros portais associados. Galerias de fotomicrografia, Ciência e Arte, tutoriais sobre óptica, história da microscopia e utilizações do Microscópio com luz polarizada para fotografar e filmar tudo quanto se possa imaginar, sempre com efeitos especiais: cerveja, *cocktails*, *hamburgers*, sementes de sésamo, vinhos, medicamentos, fármacos, *Blue jeans*, *chips*, meteoritos, metais, ligas e também alguns cristais, etc. Todas as fotografias ficam lindíssimas, fortemente coloridas mas indistintas, caindo no domínio da abstracção. Estabelecem *links* com todos quantos pedem autorização para a utilização de imagens, aumentando ainda mais a visibilidade do *site*. Também inclui pequenos vídeos de cristalização e tutoriais sobre cristais até à data ainda pouco desenvolvidas, mas preparam-se para uma grande ofensiva nesse campo. São *sites* de pendor fortemente comercial, que mostram como a ligação Universidade e Empreendedorismo pode ser frutuosa, rentabilizando trabalhos de investigação, com reflexos positivos na Economia. Depois do "Power of Ten", Potências de Dez, deve ser dos trabalhos de maior relevância que se fizeram nos últimos anos. Em Julho de 2007, eram mencionadas 220 000 entradas na *Web*, crescendo exponencialmente de dia para dia.

<sup>2</sup> O Coelho Branco da obra "Alice no País das Maravilhas" aparece neste artigo como uma primeira citação. Foi por convite do Professor Romão Dias e do Professor Jorge Calado que este artigo foi escrito.

Quando foi pedida ao Prof. Romão Dias a revisão do texto, perguntaram-lhe se deveria retirar o Coelho Branco. *Deixem lá ficar o Coelho Branco*. No fundo, sempre achou graça à irreverência na escrita.

<sup>3</sup> Escritora muito conhecida pela autoria dos "Pássaros Feridos", obra que deu origem à famosa série protagonizada por Richard Chamberlain, o padre de Bricassart, na Austrália.

<sup>4</sup> Infelizmente a obra de Juliette Benzoni tem muitos erros de tradução em Português, pelo que se alertam os professores e educadores para a sua correcção.

<sup>5</sup> Durante o seminário citado na ref. 3, o Professor Bernardo Herold alertou-nos para o facto da cruz de Malta ser diferente e com oito pontas. Sugere-se ao leitor a pesquisa na *Web* para encontrar a verdadeira cruz de Malta.

<sup>6</sup> Durante o seminário da ref. 3, fui alertada para a incorrecção desta designação – a designação correcta é poli(álcool vinílico). No entanto, como ela é usada na literatura, resolvi mantê-la.

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Teixeira, "Os Cristais no Ensino e Divulgação da Química", *Colóquio Ciências* (Fundação Calouste Gulbenkian) 25 (2000) 20-36, disponibilizado na *Web*, <http://zircon.dcsa.fct.unl.pt/dspace>.
- [2] Alberto Romão Dias e colaboradores, "Lq. Ligação Química", Instituto Superior Técnico, IST Press, 2006.
- [3] C. Teixeira, "Ionic Expressions of Sodium Chloride": *LEFT! What can we*

*teach with these crystals?* Seminários do Departamento de Engenharia Química e Biológica, DEQB, 29 de Junho de 2007.

- [4] Wikipedia: [http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_chloride](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_chloride) e portais associados. Como a submissão de artigos na *wikipedia* não é sujeita a revisão, é necessário e conveniente confirmar a informação aí inserida.
- [5] V. André, H. Diogo, N. Lourenço, C. Teixeira, "Água, quase tudo... e cloreto de sódio", 2004, Laboratórios de Química Geral, LEFT, IST, 2004-2007. Trabalho prático da cadeira de Química Geral de Licenciatura em Engenharia Física Tecnológica.
- [6] A. Amaral, C. Correia, "Química", 12º ano de escolaridade, Porto Editora, 1998.
- [7] M. F. Camões, "A pureza química e o Senhor de La Palice", *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 96 (2005) 69-71.
- [8] A.J.L. Pombeiro, "Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial", Fundação Calouste Gulbenkian 2ª Ed., Lisboa, 1991.
- [9] C. Teixeira, "O Livro das Pedras", Instituto Superior Técnico, 1996.
- [10] C. Teixeira, "Módulos de Experiências de Química", Instituto Superior Técnico, 2004.
- [11] C. Teixeira, "Atlas de Crescimento de Cristais", Sais anidros, Instituto Superior Técnico, 2004.

## AGRADECIMENTOS

Projecto Ciência Viva-A Química Descobre a Criança - CV/VII/D976

## ACTIVIDADE DE LABORATÓRIO

### PURIFICAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS.

Esta secção foi adaptada de um antigo trabalho de Introdução às Técnicas Laboratoriais de Química. O interesse deste trabalho resulta da importância que o crescimento de cristais está a ter na área de Engenharia de cristais, com os estudos de co-cristalização, formação de polimorfos, formação de hidratos, alteração do hábito cristalino, etc..

### OBJECTIVOS DO TRABALHO:

- Ilustrar os conceitos envolvidos na cristalização como técnica de purificação e de crescimento de cristais.
- Purificação do cloreto de sódio por recristalização: dissolução, filtração e precipitação.
- Observação do hábito e tamanho dos cristais obtidos por quatro técnicas de cristalização diferentes: i) precipitação por efeito do ião comum (Cl<sup>-</sup>); ii) precipitação por utilização de mistura de solventes (água-etanol)

com variação da constante dielétrica e da solubilidade; iii) precipitação por evaporação lenta do solvente, à temperatura ambiente e iv) precipitação por evaporação lenta do solvente e a baixa temperatura, no frigorífico.

### TÉCNICA EXPERIMENTAL

*Reagentes e suas funções:*

NaCl impuro (impurezas de origem culinária: pretende-se reciclar sal de mesa que tenha sido usado para fins culiná-



rios; impurezas químicas adicionadas,  $\text{CaCl}_2$ ; também pode ser adicionado  $\text{MgCl}_2$ , mas a separação é mais lenta; areia; as demais impurezas e aditivos mencionados na introdução teórica)

HCl (1 M) (para a produção de HCl(g))  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (para a produção de HCl(g))

Etanol a 95% (agente precipitante por alteração da constante dielétrica)

Solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 10% (m/v) (agente de precipitação do cálcio)

#### Material de vidro e equipamento

- Balança técnica
- Placa de aquecimento
- Frigorífico
- Hotte
- Lupa estereoscópica NIKON® com câmara digital SONY®
- Secador de cabelo
- Copo de precipitação de 100 ml
- Proveta de 100 ml ou 50 ml
- Esguicho com água destilada
- Vareta de vidro
- 2 Kitasatos
- 2 Cadinhos filtrantes G4
- Borracha de suporte de filtração
- Trompa de vácuo
- Pipetas descartáveis ou pipetas de Pasteur
- 2 Tubos de ensaio
- 2 Cristalizadores
- 2 Papeis de filtro e elásticos
- Caixinhas de plástico
- Etiquetas

#### Procedimentos

- \* Pese, numa balança técnica, cerca de 15 g de cloreto de sódio impuro.
- \* Adicione a esta amostra cerca de 50 ml de água destilada e aqueça até dissolver a maior quantidade possível, deixando as impurezas insolúveis em suspensão.
- \* Deixe a solução arrefecer ligeiramente e filtre-a à trompa em cadinho G4: deste modo eliminará impurezas que sejam insolúveis a quente.
- \* Para eliminar o catião  $\text{Ca}^{2+}$ , precipite-o sob a forma de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Para isso adicione gota a gota (com agitação) ao filtrado obtido no ponto anterior, solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 10% (m/v). Pare a adição de solução de carbonato de sódio quando deixar de observar turvação da solução: isto significa que todo o ião  $\text{Ca}^{2+}$  existente estará precipitado. Para confirmar o fim da precipitação, filtre um pouco da solução de NaCl à qual adicionou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e junte mais umas gotas da solução de carbonato de sódio. A não formação de precipitado garante a inexistência de ião  $\text{Ca}^{2+}$ . Separe o precipitado por filtração à trompa utilizando um cadinho G4.
- \* O excesso de ião carbonato introduzido no passo anterior é agora eliminado por adição à solução de HCl concentrado, até pH bastante ácido, com aquecimento. Observe a liberta-

ção de  $\text{CO}_2$ .

- \* Divida em três partes a solução que acabou de filtrar.
- \* Numa das partes, num tubo de ensaio, faça borbulhar cloreto de hidrogénio gasoso, preparado pela adição de ácido sulfúrico concentrado sobre cloreto de sódio ou cloreto de amónio (esta segunda versão é mais eficiente). Esta operação deve ser feita numa hotte.
- \* A outra das partes, também em tubo de ensaio, adicione lentamente etanol até observar o aparecimento de um precipitado. Para induzir o aparecimento do precipitado esfregue com uma vareta de vidro as paredes do tubo de ensaio.
- \* A última das partes deve ser dividida por dois cristalizadores: um, coberto com um papel de filtro, identificado, e posto num local onde possa permanecer em repouso e de preferência onde não ocorram grandes variações de temperatura; o segundo deve ser colocado destapado no frigorífico, identificado e deixado em repouso. A temperatura do frigorífico deve ser regulada de forma a evitar a congelação das soluções ( $\approx 5^\circ\text{C}$ ). Logo que observe cristais desenvolvidos nestes dois últimos cristalizadores, recolha-os por filtração, lave-os com pequenas quantidades de água gelada e etanol, seque-os a frio e guarde-os em caixinhas rotuladas após observação ao microscópio.

### PURIFICAÇÃO DE UM COMPOSTO IÓNICO - FOLHA DE RESULTADOS E OBSERVAÇÕES

Equação química do passo em que juntou o HCl: \_\_\_\_\_

Equação química do passo em que juntou carbonato de sódio: \_\_\_\_\_

Equação química do passo em que preparou cloreto de hidrogénio gasoso: \_\_\_\_\_

Anotação da forma e tamanho dos cristais:

a) Quando borbulhou HCl gasoso \_\_\_\_\_

(obtém-se um precipitado microcristalino, devido ao aumento da concen-

tração do ião cloreto, e ao deslocamento do equilíbrio pelo efeito do ião comum)

b) Quando adicionou etanol. \_\_\_\_\_

(Pretende-se demonstrar o efeito da alteração da constante dielétrica do solvente; friccionar o tubo de ensaio com uma vareta de vidro permite despoletar a nucleação)

c) Quando deixou a evaporar lentamente. \_\_\_\_\_

(Obtém-se cristais tabulares malteses.

Há sempre a ocorrência de “creeping”, formação de cristais pequenos que “trepam” pelas paredes do cristalizador).

d) Quando colocou no frigorífico. \_\_\_\_\_

(Obtém-se cristais tabulares malteses, maiores e em menor número, mas demoram muito mais tempo a cristalizar; também se observa a redução do “creeping”).

e) Qual o processo que considera mais eficaz para a obtenção de cristais de NaCl ? \_\_\_\_\_



A 7ª Conferência de Química Inorgânica, a reunião bi-anual da Divisão de Química Inorgânica da Sociedade Portuguesa de Química, irá decorrer nos dias 30 de Novembro e 1 de Dezembro de 2007, no Hotel Cinquentenário em Fátima.

A Química Inorgânica tem actualmente uma abrangência cada vez maior, pois a sua relação com outras Ciências Básicas e Ciências Aplicadas, cresceu de forma vertiginosa nos últimos anos. Não se tendo escolhido um tema específico para a Conferência, pretende-se, no entanto, evidenciar os temas de interface da Química Inorgânica com a Biologia, a Medicina e as Ciências dos Materiais nas suas vertentes mais diversas. Assim, escolheram-se como plenaristas estrangeiros, Robert Hider, Professor de Química Medicinal (School of Biomedical Health Sciences, King's College London, Reino Unido) e Eugenio Coronado, Professor de Química Inorgânica-Materiais Moleculares (Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Espanha). A conferência conta ainda com mais quatro plenaristas nacionais: Alice Pereira do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Eulália Pereira do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Helena Nogueira do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e Maria Paula Marques do Departamento de Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. A Comissão Científica escolherá ainda, entre os resumos submetidos, alguns trabalhos para apresentação oral; os restantes trabalhos

submetidos à Conferência serão apresentados na forma de painel.

A 7ª Conferência de Química Inorgânica destina-se a investigadores que desenvolvem trabalho de investigação na área da Química Inorgânica Pura e Aplicada e em áreas interdisciplinares relacionadas. As conferências organizadas pela Divisão de Química Inorgânica têm também como objectivo divulgar e promover o interesse por esta área, principalmente aos investigadores mais jovens, desde estudantes de pré-graduação aos de pós-graduação, pelo que se convidam todos os participantes a incentivar esta iniciativa junto dos seus colaboradores mais novos. Os preços de inscrição são, por isso, bastante convidativos.

O programa científico da Conferência será semelhante ao de conferências anteriores, com início por volta das 11 horas do dia 30 de Novembro (6ª feira) e terminando por volta das 18 horas do dia 1 de Dezembro (sábado).

No 1º dia da Conferência realizar-se-á uma sessão especial em memória do Professor Alberto Romão Dias, Professor Catedrático do Instituto Supe-

rior Técnico, membro dinamizador da Sociedade Portuguesa de Química, eminente professor e cientista de Química Inorgânica, nomeadamente na área da Química Organometálica. Esta sessão será organizada pelo Professor Carlos Romão do Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa.

Informações mais pormenorizadas sobre a Conferência estão disponíveis em <http://www2.fc.up.pt/7confQI/>

Reserve desde já na sua agenda as datas da 7ª Conferência de Química Inorgânica. Contamos com a participação de todos os Investigadores nestes dois dias de discussão e reflexão de temas na área da Química Inorgânica e suas interfaces.

P'la Comissão Organizadora

Cristina Freire

REQUIMTE,  
Departamento de Química,  
Faculdade de Ciências,  
Universidade do Porto

2<sup>nd</sup> Flash Conference  
Évora, Portugal, 29<sup>th</sup> - 31<sup>st</sup> October 2007

**“Catalysis without metals”**

**Chairmen**

**Prof. Alexandre Alexakis**  
Depart. of Organic Chemistry  
Geneva University  
SUISSE

**Prof. José Cavaleiro**  
Depart. of Chemistry  
Aveiro University  
PORTUGAL

**Task Leader**

**Prof. José G. Martinho**  
Depart. of Chemical and Biological Engineering  
Instituto Superior Técnico  
PORTUGAL

The ERA-Chemistry Flash Conferences are a new format of European Conferences devoted to emerging topics. More information at [www.erachemistryevents.net](http://www.erachemistryevents.net).

**ERA CHEMISTRY**  
“A network of research councils for the development and implementation of joint bottom-up European programmes for curiosity driven research”

# C<sub>60</sub> E A SUA QUÍMICA: UM EXEMPLO TRANSVERSAL AOS VÁRIOS TÓPICOS DA LIGAÇÃO QUÍMICA\*\*

ALBERTO ROMÃO DIAS\*

*O estudo dos princípios básicos da Ligação Química é fundamental para a compreensão moderna da Química nas suas múltiplas vertentes. Fazer uma viagem pedagógica através das várias facetas da ligação química com base na química de uma única molécula, neste caso o fullereno, C<sub>60</sub>, é o exercício a que nos propusemos na escrita deste artigo.*

## INTRODUÇÃO

Existem muito poucos livros dedicados exclusivamente à temática da ligação química e, de um modo geral, privilegiam um determinado aspecto, frequentemente a ligação química em moléculas através da Teoria das Orbitais Moleculares. Um estudo introdutório à ligação química aparece, com níveis e ênfases diferentes, na maioria dos livros de Química Geral e de Química Inorgânica.

Um texto que pretenda apresentar, a nível introdutório, os vários aspectos da ligação química deve, necessariamente, abordar os seguintes tópicos:

- Estrutura electrónica dos átomos e modelos atómicos com referência às experiências e hipóteses que levaram à formulação do modelo quântico de Schrödinger (por exemplo, o problema da dualidade onda-partícula).
- Propriedades periódicas.
- Ligação química em moléculas, descrição através da Teoria do Enlace de Valência (TEV) e da Teoria das Orbitais Moleculares (TOM).
- Forças intermoleculares.
- Ligação química no estado sólido, versando os seguintes aspectos: cristais covalentes, estruturas compactas, cristais moleculares, cristais iónicos, cristais metálicos, propriedades eléctricas (isolantes, condutores, semicondutores, supercondutores).
- Ligação química em compostos de coordenação.

Pareceu-nos interessante fazer um percurso transversal ao longo de todos os tópicos referidos, através da química de uma dada substância e para isso escolhemos o fullereno C<sub>60</sub> pela originalidade, beleza e modernidade desta molécula.

De facto, a descoberta, por serendipidade, em 1985 do C<sub>60</sub> e a de outros fullerenos, veio revolucionar a nossa compreensão da química do carbono e não só, e veio “colocar o nano na nanoquímica”, para usar o título de um artigo recente, comemorativo da descoberta do fullereno [1]. A atribuição do título de “molécula do ano” em 1991 ao C<sub>60</sub> pela prestigiada revista *Science* e a atribuição do Prémio Nobel da Química, em 1996, aos três investigadores seniores que descobriram a molécula C<sub>60</sub> e para ela propuseram uma estrutura, exemplificam bem a importância dos fullerenos. O interesse que os fullerenos e seus derivados despertaram não só nos químicos, mas também nos físicos e nos cientistas de materiais, é bem patente no número de livros que sobre eles se escrevem, nas revistas que lhes são inteiramente dedicadas e nos inúmeros artigos publicados nas melhores revistas de várias áreas científicas.

## FULERENOS

### A DESCOBERTA DO C<sub>60</sub> E A SUA CARACTERIZAÇÃO

Até 1985 só eram conhecidas duas formas alotrópicas cristalinas de carbono puro: o diamante e a grafite. Naquele ano foi descoberta outra for-

ma alotrópica, o C<sub>60</sub>. A história dessa descoberta merece ser contada rapidamente.

Os interesses científicos de Harold Kroto,<sup>1</sup> químico inglês de origem alemã, Professor na Universidade de Sussex, Reino Unido, centravam-se, principalmente, na área da espectroscopia. A partir de meados dos anos setenta envolveu-se num projecto para estudar moléculas constituídas por cadeias longas de átomos de carbono e, também, a hipótese de essas moléculas existirem no meio interestelar, o que veio a ser confirmado por radioastronomia em colaboração com colegas canadianos.

Numa visita aos Estados Unidos em 1984, Kroto encontrou-se com o seu colega Bob Curl da Universidade de Rice, em Houston, com quem discutiu o seu interesse nas moléculas grandes de carbono, o qual lhe sugeriu um contacto com Rick Smalley, também da Universidade de Rice. Smalley tinha desenvolvido um aparelho “fantástico” para vaporizar metais refractários. O método baseava-se em focar um raio laser sobre o metal. Localmente, a superfície do metal pode atingir temperaturas de 5000 a 10000 °C e o metal vaporiza-se naquele ponto. Analisando, por espectrometria de massa, o material que condensa do plasma formado numa atmosfera de hélio, verifica-se que se formam agregados (*clusters*) com um número apreciável de átomos metálicos.

Kroto iniciou então uma colaboração com Smalley para evaporar, não um metal, mas sim uma vara de grafite, para ver se obtinha moléculas lineares de carbono mais compridas. E assim

\*\* Adaptado do Apêndice N do livro *Ligação Química*, A. Romão Dias e colaboradores, ISTPress, 2006.

\* Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal; Tel.: +351-218 419 264, Fax: +351-218 464 457.

aconteceu. Mas, para além disso, no espectro de massa aparecia também um pico para a massa ca. 720, que corresponde a uma espécie com 60 átomos de carbono (e aparecia também um pico, mais pequeno, para a massa ca. 840, que corresponde a 70 átomos de carbono, mas ao qual inicialmente não foi dada grande importância). A experiência foi repetida várias vezes e a presença constante, e com intensidade crescente com o aperfeiçoamento das condições experimentais, do pico de  $C_{60}$  foi amplamente confirmada.

Surgia agora um desafio apaixonante: qual seria a forma da molécula  $C_{60}$ ?

Dada a grande estabilidade desta espécie, estes cientistas foram levados a concluir que devia ter uma forma fechada, altamente simétrica. Todos sabemos que a grafite é constituída por folhas, isto é, monocamadas, de hexágonos de carbono (a estas monocamadas foi dado o nome de *grafeno* [2]) e com a existência de três ligações  $\pi$  em cada hexágono (carbono  $sp_2$ ), e que essas ligações  $\pi$  estão deslocadas ao longo da folha da grafite (Figura 1).

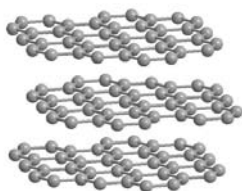


Figura 1 Estrutura da grafite

Podemos, então, como modelo, pensar numa folha de grafite e dobrá-la de forma a obter uma estrutura fechada e altamente simétrica, e “bela” (a beleza, tal como a simplicidade, têm sido ao longo dos tempos bons princípios orientadores para chegar à “melhor solução” de um problema). O problema é que não se consegue uma estrutura fechada só à base dos hexágonos da grafite. Este era um desafio que se impunha enfrentar. Dado que as quantidades de  $C_{60}$  obtidas pelo recurso ao aparelho de Smalley eram insuficientes para qualquer caracterização estrutural, Kroto e os seus dois colaboradores americanos lançaram-

-se nesta tarefa. Fazendo inúmeros modelos em papel e com palitos e, ao mesmo tempo, inspirando-se também nas cúpulas geodésicas do arquitecto americano Buckminster Fuller,<sup>2</sup> chegaram à conclusão que uma molécula  $C_{60}$  fechada tinha de ser constituída por 20 hexágonos e 12 pentágonos (cada pentágono tem arestas comuns com 5 hexágonos e os pentágonos nunca têm arestas comuns).<sup>3</sup> A estrutura proposta para o  $C_{60}$  está representada na Figura 2. É um icosaedro truncado, grupo de simetria  $I_h$ .

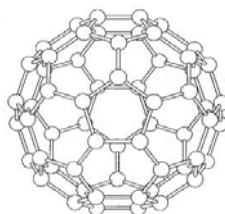


Figura 2 Estrutura proposta por Kroto, Curl e Smalley para o  $C_{60}$

Em homenagem ao arquitecto Buckminster Fuller, Kroto propôs para a molécula  $C_{60}$  o nome de “Buckminsterfullerene”. A terminação *ene* pretende enfatizar existência de ligações duplas conjugadas, à semelhança do *benzene*. Dado que o nome era muito comprido, na gíria o  $C_{60}$  é conhecido por “Buckyball”, dada a sua semelhança com uma bola de futebol. Em português é por vezes usada a expressão “futeboleno”.



Figura 3 Cúpula geodésica de Fuller para a Exposição Mundial de Montreal em 1967

Embora não tendo a certeza de que o modelo proposto era a única solução possível, a sua beleza levou Kroto e associados a publicarem em 1985 um artigo na *Nature* ( $C_{60}$ : *Buckminsterfullerene*) [3] em que se propunha que, na vaporização por laser eram arrancadas folhas de grafite com os seus anéis de 6 membros, e que no meio de hélio haveria uma reorganização para formar espécies mais estáveis.

Dada a falta de evidência estrutural que suportasse a estrutura proposta na *Nature*, apareceram na literatura científica vários artigos a criticar e a pôr em dúvida esta proposta.

Um avanço muito significativo para a química dos fulerenos foi dado em 1990 [4] quando os astrofísicos Donald Huffman (Universidade de Arizona, EUA) e Wolfgang Krätschmer, (Universidade de Heidelberg, Alemanha) desenvolveram um método relativamente simples de produzir fulerenos em quantidades apreciáveis: uma descarga eléctrica por arco entre barras de grafite vaporiza-as e da fuligem produzida podem extrair-se os fulerenos. Os fulerenos podem ser dissolvidos num hidrocarboneto ou hidrocarboneto halogenado (para o  $C_{60}$ , o melhor solvente é, aliás, o dissulfeto de carbono), separados por cromatografia numa coluna de alumina e, depois, cristalizados. Os cristais obtidos têm, frequentemente, moléculas de solvente de cristalização e, para obter o fullereno puro, recorre-se à sublimação. Com quantidades apreciáveis de  $C_{60}$  foi possível começar a estudar a sua estrutura e a sua reactividade química.

A estrutura do  $C_{60}$  foi determinada em 1991 por cristalografia de raios X no estado sólido (ver adiante) e por difracção electrónica na fase gasosa. A molécula é formada por anéis de carbono com 5 e 6 membros e a geometria global é icosaédrica na fase gasosa. A proposta apresentada por Kroto e colaboradores estava finalmente confirmada!

A descoberta da molécula  $C_{60}$  excitou de tal forma a comunidade científica que a prestigiada revista *Science* a considerou como a molécula do ano em 1991.

Mas o entusiasmo por esta descoberta totalmente inesperada e que viria a abrir novos aspectos da química do carbono e, de certa forma, o início da nanoquímica, extravasou a comunidade científica: muitos jornais e revistas generalistas dedicaram-lhe longos artigos e a sua estrutura foi mesmo capa de revistas. Um episódio picaresco revela bem o grau do entusias-

mo referido: o assunto chegou mesmo à Câmara dos Lordes do Reino Unido. Foi feita uma apresentação por Lorde Reay e houve várias perguntas sobre quais seriam as aplicações deste novo material, as quais, na altura, só podiam ser muito especulativas. Após uma resposta muito curta e seca de Lorde Reay sobre este assunto, Lorde Russell perguntou, sarcasticamente: “Podemos dizer que não faz nada em particular e que o faz muito bem?”, à qual Lorde Reay apenas respondeu: “Pode muito bem ser que seja esse o caso”.

Como reconhecimento do valor da descoberta do buckminsterfulereno foi atribuído o Prémio Nobel da Química em 1996 a Kroto, Curl e Smalley.

É bom referir, nesta fase, que o  $C_{60}$  é o membro mais estável de um grupo de moléculas a que se dá o nome colectivo de fulerenos. Já anteriormente tínhamos referido o  $C_{70}$ , o segundo membro mais estável deste grupo. Foram também isolados e caracterizados por difracção de raios X ou  $^{13}C$  RMN, as moléculas  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$  e  $C_{84}$ , não estando completamente caracterizadas as espécies  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{80}$  e  $C_{90}$ . De notar que, a partir de  $C_{60}$ , o número de átomos de carbono nas moléculas aumenta de 2 ou de um múltiplo inteiro de 2. O número de faces pentagonais mantém-se sempre igual (12) aumentando o número de faces hexagonais:  $C_{60}$  (20),  $C_{70}$  (25),  $C_{72}$  (26),  $C_{74}$  (27),  $C_{76}$  (28),  $C_{78}$  (29),  $C_{80}$  (30),  $C_{82}$  (31),  $C_{84}$  (32),  $C_{90}$  (35), com a consequente diminuição de simetria. Por exemplo, a molécula  $C_{70}$  assemelha-se, vagamente, a uma bola de *rugby*.

Pode definir-se [5] uma molécula de fulereno como sendo uma gaiola poliédrica de átomos de carbono na qual todos os vértices têm grau 3, 4 e em que todas as faces são pentágonos ou hexágonos.

A molécula  $C_{60}$  é, de facto, espectacular em muitos aspectos. Um, particularmente interessante, é o seguinte:  $C_{60}$  está na fronteira entre o mundo clássico e o mundo quântico: por um lado é suficientemente grande para ser vista por espectroscopia electrónica, mas,

em 1999, descobriu-se que o  $C_{60}$  possui, também, verdadeiramente, propriedades ondulatórias – ao fazer incidir um feixe de moléculas  $C_{60}$  numa rede de difracção, observou-se a formação de imagens de interferência, tal como para a luz ou para os electrões.

Acabámos de descrever a descoberta accidental dos fulerenos em 1985, em experiências realizadas em laboratório. É natural que tenha então surgido a curiosidade em descobrir se os fulerenos existiam também, em alguns minerais e, principalmente, em vestígios de meteoritos onde dada a atmosfera interestelar seria mais provável a sua formação. Vários cientistas dedicaram-se a esta tarefa. Após vários resultados negativos, cientistas americanos, usando várias técnicas analíticas sofisticadas, demonstraram, inequivocamente, a existência de fulerenos numa rocha chamada Shunguite. A Shunguite (o nome deriva da região *Shunga*, no nordeste da Rússia) é uma variedade rara de uma rocha rica em carbono, que se pensa ter sido formada entre 600 e 4000 milhões de anos atrás. Dada a sua cor preta intensa, foi muito utilizada como pigmento por pintores russos.

Mais recentemente,  $C_{60}$  e  $C_{70}$  foram também encontrados numa amostra de rocha vítrea das montanhas do Colorado, EUA, chamada Fulgurite: este tipo de estrutura rochosa é formada quando os raios eléctricos de uma trovoadas atingem o solo. Como é que estes fulerenos se formam na Natureza, continua a ser um mistério. Nas palavras de um dos cientista envolvidos, “este tipo de descoberta levanta mais perguntas do que dá respostas”.

#### LIGAÇÃO QUÍMICA NA MOLÉCULA $C_{60}$

##### a) Descrição pela TEV

Tal como na grafite, cada um dos 60 átomos de carbono na molécula  $C_{60}$  terá uma hibridação  $sp_2$ , em que cada uma destas três orbitais assegurará a formação do esqueleto  $\sigma$ , sobrando em cada uma delas uma orbital  $p$  que será usada na formação das ligações  $\pi$ .

Para contabilizar o número de liga-

ções simples C–C e o número de ligações duplas C=C que existem numa molécula de  $C_{60}$ , consideremos o arranjo mais intuitivo que é aquele em que cada hexágono tem a estrutura electrónica de uma forma de Kekulé do benzeno, isto é, com três ligações duplas e três ligações simples, alternadas. Desta forma garantimos que cada átomo de carbono estabelece quatro ligações com os seus vizinhos. Se olharmos para uma porção planificada da molécula  $C_{60}$  (Figura 4), é fácil constatar que todas as ligações simples são estabelecidas entre dois átomos do mesmo pentágono; como existem 12 pentágonos no  $C_{60}$  isto dá  $12 \times 5 = 60$  ligações simples. As ligações duplas ficam confinadas às três arestas que cada hexágono partilha com os seus três hexágonos vizinhos. Como cada uma das ligações duplas é partilhada por dois hexágonos, o resultado é, em média, 1,5 ligações duplas por hexágono (donde  $20 \times 1,5 = 30$  ligações duplas). Resumindo, podemos dizer que na molécula de  $C_{60}$  há 60 ligações simples e 30 ligações duplas.



Figura 4 Porção planificada da molécula  $C_{60}$  com indicação das ligações simples e das ligações duplas

Referimos, anteriormente, que Harold Kroto decidiu pôr a terminação eno no nome do  $C_{60}$ , Buckminsterfulereno, por analogia com *benzeno* ( $C_6H_6$ ), dada a existência de ligações  $\pi$  alternadas, poderiam conferir ao  $C_{60}$  algum carácter aromático. É evidente que, dada a esfericidade do  $C_{60}$ , as orbitais  $p$  não envolvidas na hibridação  $sp_2$  não serão exactamente paralelas (como acontece no benzeno), o que não propicia uma boa coalescência para dar ligações  $\pi$  fortes e também não propicia uma deslocalização eficiente, o que se deve reflectir no facto de, no  $C_{60}$ , existir uma fraca aromaticidade. Isto pode ser confirmado pelas distâncias internucleares entre os átomos de carbono: enquanto que, numa camada de grafite, em que a deslocalização é perfeita, todas as ligações

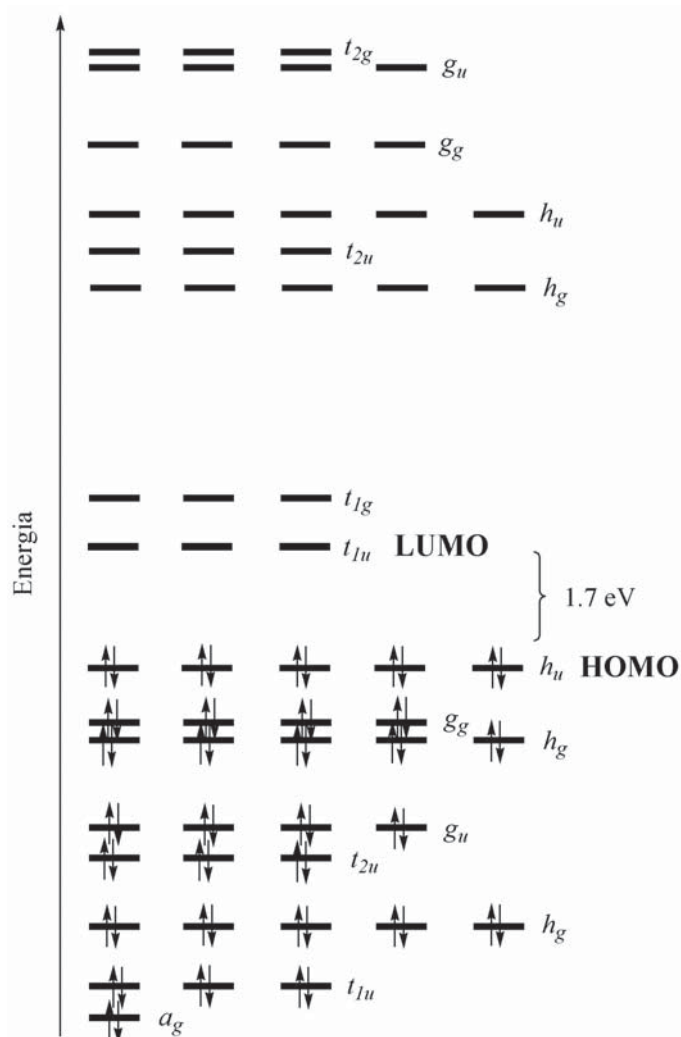
têm o mesmo comprimento (1,42 Å), no  $C_{60}$  existem dois valores para o comprimento da ligação carbono-carbono: 1,455 Å, para as ligações C–C, e 1,391 Å para as ligações C=C.

As características da estrutura das ligações  $\pi$  no  $C_{60}$  reflectem-se, naturalmente, entre outros aspectos, na forma como actua como ligando em relação a metais de transição, como discutiremos posteriormente.

#### b) Descrição pela TOM (ligações $\pi$ )

É evidente que, dada a complexidade relativa da molécula  $C_{60}$ , não iremos fazer um tratamento detalhado, mesmo que qualitativo, das ligações  $\pi$  nesta molécula.

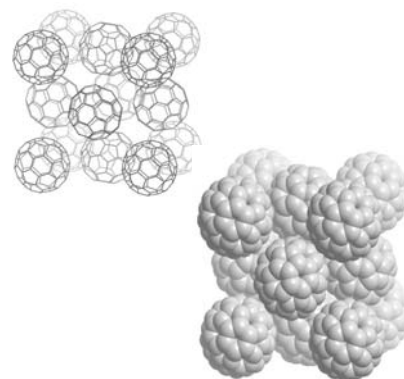
Dado que estamos a combinar 60 orbitais atômicos iremos obter 60 orbitais moleculares, das quais as trinta com menos energia irão acomodar os sessenta electrões (Figura 5).



**Figura 5** Diagrama qualitativo dos níveis de energia das orbitais moleculares  $\pi$  no  $C_{60}$ . [6]  
De notar a elevada complexidade deste diagrama no que se refere aos graus de degenerescência nos níveis energéticos. Os símbolos indicados correspondem à simetria das várias orbitais de acordo com a nomenclatura do grupo  $I_h$ . A diferença de energia entre a HOMO e a LUMO, <sup>5</sup> obtida por cálculos, é de cerca de 1,7 eV.

#### O $C_{60}$ NO ESTADO SÓLIDO

Referimos anteriormente que a estrutura do  $C_{60}$  no estado sólido foi determinada por cristalografia de raios X. Sendo o  $C_{60}$  uma molécula neutra e praticamente esférica, no estado cristalino ele adopta uma estrutura compacta. De facto, os estudos de difracção de raios X mostram que o  $C_{60}$  cristaliza com a estrutura cúbica de faces centradas (Figura 6).



**Figura 6** Duas representações da estrutura cúbica de faces centradas do  $C_{60}$

Trata-se, pois, de um cristal molecular em que as forças de ligação entre as moléculas são do tipo de forças de London, tal como, por exemplo, no iodo. Como é conhecido, as forças de London dependem fortemente da polarizabilidade das moléculas, grandeza que tem as dimensões do volume. O volume molar do  $C_{60}$  é cerca de duas vezes o volume molar do iodo e a polarizabilidade do  $C_{60}$  é cerca de sete vezes e meia superior à do iodo (provavelmente devido à deslocalização dos electrões  $\pi$  no  $C_{60}$ ). Daí concluirmos que as forças de London serão mais elevadas no cristal de  $C_{60}$  do que no cristal de  $I_2$ , o que se reflecte, por exemplo, nas seguintes propriedades macroscópicas: enquanto que o iodo tem um ponto de fusão de 114 °C e um ponto de ebulição de 185 °C, o  $C_{60}$  não funde e sublima a 527 °C.

O diâmetro da molécula  $C_{60}$  é 7,11 Å e na estrutura cúbica de faces centradas (CFC) do estado sólido a distância mínima entre as moléculas é de 3,1 Å, muito próxima da distância entre duas folhas adjacentes na grafite (3,4 Å).

À temperatura ambiente as moléculas de  $C_{60}$  podem rodar livremente

nas suas posições na rede cristalina. Arrefecendo o cristal, param aquelas rotações e as moléculas adjacentes alinham-se de forma a que uma porção electronicamente rica de uma molécula fique próxima de porções electronicamente pobres da sua vizinhança.

Na Figura 5 apresentámos um diagrama das orbitais moleculares qualitativo para a molécula do  $C_{60}$ . No estado sólido aquelas orbitais irão dar origem a bandas de energia. Assim as orbitais  $h_u$  (HOMO)<sup>5</sup> irão dar origem a uma banda completamente preenchida (banda de valência) e as orbitais  $t_{1u}$  (LUMO)<sup>5</sup> irão dar origem a uma banda vazia (banda de condução). O valor do “energy gap” (ou hiato de energia),  $\Delta E$ , entre as duas bandas é de 1,8 eV, pelo que o sólido é um semiconductor. Comparemos os valores de  $\Delta E$  para as substâncias elementares do grupo 14:

	C (diamante)	Si	Ge	Sn (cinzento)
$\Delta E / eV$	5,2 (isolante)	1,09	0,60	0,08

#### FULERETOS METÁLICOS

O  $C_{60}$  pode ser reduzido para dar os aniões  $C_{60}^{-n}$  ( $n = 1$  a  $12$ ). Olhando para o diagrama representado na Figura 5, vemos que os primeiros 6 electrões irão ocupar as orbitais triplamente degeneradas  $t_{1u}$ , que eram a LUMO no  $C_{60}$  e que os seis seguintes irão ocupar as também triplamente degeneradas orbitais  $t_{1g}$ , que se situam acima das  $t_{1u}$ . Esta capacidade de o  $C_{60}$  exibir estes graus de redução indicia que a energia destas orbitais  $t_{1u}$  e  $t_{1g}$  é suficientemente baixa para que o seu preenchimento não desestabilize a molécula de modo significativo; de facto, a diferença de energia entre as orbitais  $h_u$  (HOMO) e as orbitais  $t_{1u}$  (LUMO) é 1,7 eV. Já para o estado de oxidação  $-13$ , o décimo terceiro electrão teria de ir para uma orbital seguinte, uma orbital  $h_g$ , que tem uma energia muito maior (como se pode depreender do diagrama da Figura 5, que, embora não seja quantitativo, no sentido de não ter valores numéricos para as energias dos vários níveis, revela as diferenças de energia entre os níveis através das respectivas distâncias) o que desestabilizaria bastante o sistema.

São conhecidos fullerets metálicos com várias espécies catiónicas, mas vamos centrar a nossa atenção nos fullerets com iões alcalinos.

A reacção do  $C_{60}$  sólido com vapor de um metal alcalino, M, dá origem a fullerets de estequiometria  $M_xC_{60}$ , em que x depende da composição da mistura reaccional.

As estequiometrias mais frequentes são  $M_3C_{60}$  e  $M_6C_{60}$ . Podemos encontrar uma possível explicação para este facto recorrendo novamente à Figura 5. No ião  $C_{60}^{3-}$ , as três orbitais degeneradas  $t_{1u}$  ficam todas semipreenchidas e no ião  $C_{60}^{6-}$  essas orbitais ficam todas completamente preenchidas. É sabido que estas duas situações conferem uma estabilidade adicional ao sistema. De referir, no entanto, que no composto iónico  $Ba_3K_3C_{60}$ , o anião é

$C_{60}^{9-}$ , e, portanto, as orbitais  $t_{1u}$  ficam completamente preenchidas e as orbitais  $t_{1g}$  ficam semipreenchidas.

É possível racionalizar as estruturas dos compostos iónicos a partir de estruturas compactas, dos aniões (que em geral têm maior raio), ocupando os catiões, em percentagens variáveis, as cavidades tetraédricas e octaédricas existentes nessas estruturas. É bom notar que, em alguns casos, as estruturas iónicas podem ser racionalizadas a partir de estruturas compactas dos catiões, ocupando os aniões as cavidades daquelas estruturas compactas [7]. Assim, por exemplo, a estrutura do cloreto de sódio (NaCl) pode ser obtida a partir de uma estrutura compacta cúbica de faces centradas (CFC) de iões cloreto em que os iões  $Na^+$  ocupam todas as cavidades octaédricas (embora a descrição inversa também seja possível) e a estrutura da fluorite ( $CaF_2$ ) pode ser obtida a partir de uma estrutura compacta CFC de iões  $Ca^{2+}$ , em que os iões fluoreto ocupam todas as cavidades tetraédricas.

Face a isto, e sabendo nós que o  $C_{60}$  cristaliza na estrutura cúbica de faces centradas, não surpreende que, na maioria dos fullerets, simples ou mistos, de metais alcalinos de composição  $M_3C_{60}$ , os catiões ocupem todas as cavidades octaédricas e todas

as cavidades tetraédricas da estrutura compacta CFC dos aniões  $C_{60}^{3-}$ . É o que acontece, por exemplo, nas estruturas de  $K_3C_{60}$ ,  $Rb_3C_{60}$  e  $CsRb_2C_{60}$ . Dado o elevado raio do ião  $Cs^+$ , os aniões  $C_{60}^{3-}$  no sal  $Cs_3C_{60}$  não adoptam a estrutura cúbica de faces centradas mas sim a estrutura cúbica de corpo centrado, menos compacta.



Figura 7 Representação esquemática da estrutura do  $K_3C_{60}$

Quando o  $C_{60}$  sólido reage com excesso de vapor de metal alcalino, formam-se os fullerets  $M_6C_{60}$  ( $M = K, Rb, Cs$ ). Nestes fullerets, os iões  $C_{60}^{6-}$  adoptam uma estrutura cúbica de corpo centrado. Na Figura 8 apresenta-se a estrutura do  $Cs_6C_{60}$ .

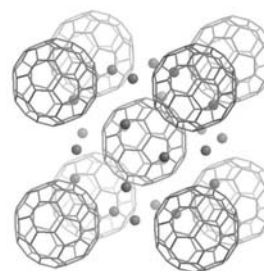


Figura 8 Estrutura do  $Cs_6C_{60}$

#### PROPRIEDADES ELÉCTRICAS DOS FULERETOS DE METAIS ALCALINOS

Os sais de estequiometria  $M_3C_{60}$  apresentam carácter metálico, o que pode ser facilmente explicado se nos reportarmos à Figura 5. No ião  $C_{60}^{3-}$ , a HOMO passa a ser constituída pelas orbitais  $t_{1u}$  que estão semipreenchidas, donde a banda de níveis de energia que resulta destas orbitais no cristal estará também semipreenchida, o que é uma das características de um condutor metálico. Se houver sobreposição entre a banda originada pelas orbitais  $t_{1g}$  (vazia) e a banda resultante das orbitais  $t_{1u}$  (semipreenchida), o que o diagrama qualitativo leva a pensar que será possível, haverá ainda um

aumento da condutividade eléctrica.

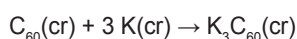
Além de apresentarem carácter metálico, os sais de estequiometria  $M_3C_{60}$  comportam-se também como supercondutores a baixa temperatura. Para  $K_3C_{60}$  a temperatura crítica,  $T_c$ , é 19 K, para  $Rb_3C_{60}$ ,  $T_c = 29$  K e para  $CsRb_2C_{60}$ ,  $T_c = 33$  K, constituindo este último um verdadeiro recorde entre os supercondutores de base orgânica, apenas ultrapassado pelos valores da temperatura crítica das cerâmicas supercondutoras à base de óxido de cobre, descobertas na década de 1980.

Os sais derivados do hexanião  $C_{60}^{6-}$  como, por exemplo  $K_6C_{60}$  (estrutura cúbica de corpo centrado – CCC) exibem propriedades de semicondutores. Estamos numa situação análoga à que já descrevemos para o  $C_{60}$ . Neste caso a banda de valência, totalmente preenchida, resultará das orbitais  $t_{1u}$  e a banda de condução, vazia, resultará das orbitais  $t_{1g}$ . O valor de  $\Delta E$  entre estas duas bandas é suficientemente baixo para que a substância seja semicondutora, por exemplo, para  $K_6C_{60}$  o valor de  $\Delta E$  (0,48 eV) é inferior ao do germânio.

Os sais  $M_6C_{60}$  não exibem propriedades de supercondutores à pressão normal; contudo, tem sido relatado que podem tornar-se supercondutores a pressões muito elevadas.

#### ENERGÉTICA DE FORMAÇÃO DE FULERETOS METÁLICOS

A estabilidade termodinâmica do composto iónico  $K_3C_{60}$  em relação aos reagentes que lhe dão origem pode ser aferida a partir da entalpia da reacção,  $\Delta_f H^\circ$  (e estamos a ignorar o factor entrópico):



Desde que se disponha dos dados necessários podemos calcular aquela entalpia de reacção através de um ciclo de Born-Haber construído com base nos valores das várias grandezas envolvidas (Figura 9). Deve ser referido que, enquanto que os dados para o potássio estão bem estabelecidos (isto

é, com uma baixa incerteza associada) e encontram-se em múltiplas tabelas, os dados referentes ao  $C_{60}$  ainda são muito recentes e encontram-se em alguma literatura primária não estando a sua fiabilidade totalmente testada; para estes apresentamos as referências de onde foram retirados. Consideramos que, mesmo nestas circunstâncias, a ordem de grandeza do resultado final,  $\Delta_f H^\circ$ , é significativa.

Os dados referidos em 5. e 6. permitem-nos calcular a energia reticular do cristal iónico  $K_3C_{60}$  usando a equação de Kapustinskii, sendo que  $v = 4$ ,  $z_1 = 1$  e  $z_2 = 3$ .

$$U_{ret} = \frac{1,241 \times 10^5 \times v z_1 z_2}{r_c + r_a} \left( 1 - \frac{34,5}{r_c + r_a} \right) \text{ kJ mol}^{-1}$$

será pois

$$U_{ret} = \frac{1,241 \times 10^5 \times 4 \times 1 \times 3}{643} \left( 1 - \frac{34,5}{643} \right) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{ret}(K_3C_{60}) = 2191,75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

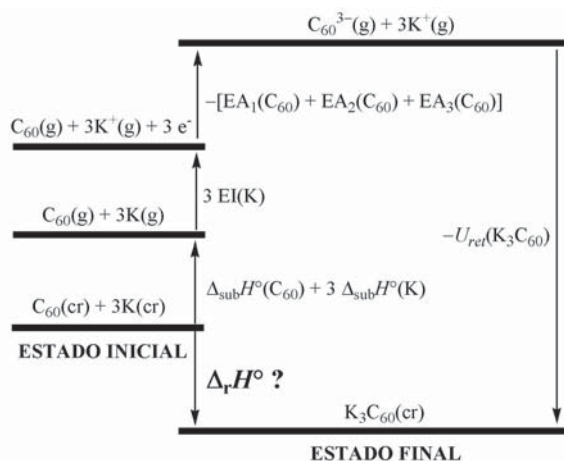


Figura 9 Ciclo de Born-Haber para o cálculo da entalpia da reacção de formação de  $K_3C_{60}$  a partir de  $C_{60}$  e de potássio

Os dados necessários para a construção deste ciclo são:

1. Entalpia de sublimação do potássio  
 $\Delta_{sub} H^\circ(K) = 89,24 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $3 \times \Delta_{sub} H^\circ(K) = 267,72 \text{ kJ mol}^{-1}$

2. Entalpia de sublimação do  $C_{60}$  [8,9]  
 $\Delta_{sub} H^\circ(C_{60}) = 228,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

3. Entalpia de ionização do potássio  
 $EI(K) = 418,714 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $3 \times EI(K) = 1256,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

4. 1ª, 2ª e 3ª electroafinidades do  $C_{60}$  [10]

$$\begin{aligned} EA_1(C_{60}) &= 250,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ EA_2(C_{60}) &= -42,52 \text{ kJ mol}^{-1} \\ EA_3(C_{60}) &= -301,14 \text{ kJ mol}^{-1} \\ -[EA_1(C_{60}) + EA_2(C_{60}) + EA_3(C_{60})] &= 93,26 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Não esquecer que a escala tradicional de electroafinidades (EA) não segue a convenção termodinâmica do sinal das grandezas, ao contrário da escala de energia de captura electrónica (ECE).

5. Raio iónico do  $K^+$   
 $r(K^+) = 133 \text{ pm}$

6. Raio iónico do  $C_{60}^{3-}$   
 $r(C_{60}^{3-}) = 510 \text{ pm}$  (valor estimado a partir da estrutura de raios-X de  $K_3C_{60}$ )

Temos agora os dados necessários para calcular  $\Delta_f H^\circ\{C_{60}(cr) + 3 K(cr) \rightarrow K_3C_{60}(cr)\}$  usando para isso o ciclo de Born-Haber apresentado na Figura 9.

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{sub} H^\circ(C_{60}) + 3 \Delta_{sub} H^\circ(K) + 3 EI(K) - [EA_1(C_{60}) + EA_2(C_{60}) + EA_3(C_{60})] - U_{ret}(K_3C_{60})$$

Substituindo os valores das grandezas  $\Delta_f H^\circ = 228,7 + 267,72 + 1256,1 + 93,26 - 2191,75 = -345,97 \text{ kJ mol}^{-1}$

Verificamos, pois, que o produto  $K_3C_{60}$  é termodinamicamente estável ( $\Delta_f H^\circ < 0$ ) em relação aos reagentes,  $C_{60}(cr) + 3 K(cr)$ , como era de esperar com base na evidência experimental da síntese daquele composto iónico.

Com uma ligeira adaptação do ciclo de Born-Haber da Figura 9 poderíamos calcular a entalpia de formação de  $K_3C_{60}$ . O estado inicial passaria a ser  $3 K + C(\text{grafite})$ , dado que a grafite  $\alpha$  é o estado padrão do carbono ( $\Delta_f H^\circ = 0$ , por convenção), e teríamos de incluir no ciclo mais um passo, a entalpia de formação do  $C_{60}(cr)$  que é  $2278,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [6]. Neste caso, calcularíamos que  $\Delta_f H^\circ(K_3C_{60}) = 1932,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  o que



mostra que este composto é termodinamicamente muito instável em relação à grafite.

Parece haver uma incompatibilidade entre os dois resultados obtidos que será interessante discutir. O problema centra-se na entalpia de formação do  $C_{60}$  cristalino,  $\Delta_f H^\circ = 2278,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , que mostra que esta forma alotrópica de carbono é termodinamicamente muito instável, embora seja considerada uma espécie “muito estável”. Não será discipienda a comparação com a outra forma alotrópica do carbono puro, o diamante, também termodinamicamente instável ( $\Delta_f H^\circ = 1,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

O diamante pode ser obtido a partir da grafite usando pressões elevadas (~100 bar), temperaturas também elevadas (1200 – 1800 °C) e na presença de catalisadores (Cr, Fe, Ni fundidos). Os diamantes também se encontram na natureza em veios vulcânicos primordiais e em zonas aluviais para as quais foram transportados ao longo das eras geológicas após a erosão daqueles veios. O modo original de formação natural dos cristais de diamante ainda não é bem conhecido e continua a ser uma área actual de investigação.

Embora termodinamicamente menos estável do que a grafite  $\alpha$ , o diamante tem uma enorme estabilidade cinética que resulta da sua estrutura muito compacta (o volume molar do diamante é  $3,418 \text{ cm}^3$  e o da grafite é  $5,301 \text{ cm}^3$ ) consequência da sua estrutura tridimensional em que cada átomo de carbono, com hibridação  $sp_3$ , está ligado a quatro outros átomos de carbono (Figura 10). Nestas condições, o diamante é muito menos reactivo do que a grafite, sendo mesmo a substância natural de maior dureza.

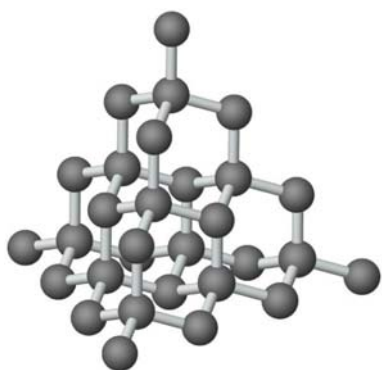


Figura 10 Estrutura tridimensional do diamante

Por outro lado, os fulerenos só são sintetizados em laboratório sob condições extremas: descargas eléctricas entre duas barras de grafite em atmosfera inerte. Em contrapartida na natureza, como vimos anteriormente, a sua presença foi inequivocamente estabelecida na rocha Shunguite que se pensa ter sido formada entre 600 e 4000 milhões de anos atrás, e na rocha Fulgurite, formada quando os raios eléctricos de uma trovoadas atingem o solo. Novamente, continua a ser um mistério como é que os fulerenos se formaram na natureza.

Uma vez formadas, nas “condições extremas” descritas, as moléculas de  $C_{60}$  apresentam uma notável estabilidade em condições normais de pressão e de temperatura. Esta estabilidade, não podendo ser termodinâmica, dado o valor positivo e muito elevado da entalpia de formação, será necessariamente uma estabilidade cinética.

Podemos, pois, considerar que para os compostos derivados do  $C_{60}$  haverá um “pseudo estado de referência” que é o  $C_{60}$  e não a grafite  $\alpha$ . Neste sentido, a entalpia da reacção  $C_{60}(cr) + 3 K(cr) \rightarrow K_3C_{60}(cr)$ , calculada anteriormente, poderá ser considerada a “pseudo entalpia de formação,  $p\text{-}\Delta_f H^\circ$ ”, de  $K_3C_{60}(cr)$ .

#### OUTROS COMPOSTOS DERIVADOS DO FULERENO

Estes compostos podem dividir-se em duas categorias: *compostos endoédricos* e *compostos exoédricos*. No primeiro caso, existem um ou mais átomos no interior do poliedro e, no segundo caso, as espécies ligadas ao  $C_{60}$  ficam no exterior do poliedro.

Os derivados endoédricos representam-se por  $M@C_{60}$ , para indicar que M está no interior do  $C_{60}$ . Estes compostos podem obter-se de duas formas: “empurrando” pequenos átomos ou moléculas inertes para dentro da gaiola a temperaturas elevadas (superiores a 600 °C) e a pressões elevadas (superiores a 2000 atm); ou dopando a barra de grafite com um metal antes de formar o fulereno por descarga eléctrica. Neste tipo de compostos, os átomos metálicos “encostam-se” à face endoédrica do fulereno com

graus variáveis de ligação química. São conhecidos compostos com átomos de gases nobres, de hidrogénio, de pequenas moléculas encapsuladas e, também, uma grande variedade de fulerenos endoédricos metálicos. Estão descritos na literatura como tendo sido isolados numa forma pura fulerenos endoédricos metálicos com Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Fe e todos os lantanídeos, excepto Pm.

Nos compostos exoédricos, as várias espécies ligam-se ao  $C_{60}$  formando ligações covalentes com os átomos de carbono do fulereno. Assim, na reacção com halogéneos podem ligar-se ao  $C_{60}$  um número muito razoável e, por vezes, muito elevado, de átomos de halogéneo, ao ponto de algumas espécies parecerem um porco-espinho, ou uma almofada de costura para alfinetes (Figura 11).

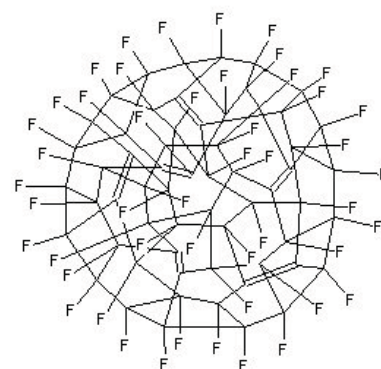


Figura 11 Diagrama esquemático de  $C_{60}F_{48}$

Existe, também, um número apreciável de derivados orgânicos do fulereno como se exemplifica na Figura 12.

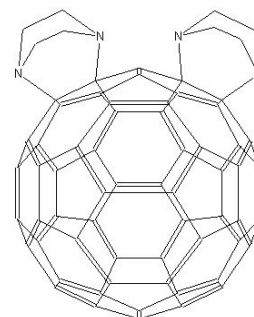


Figura 12 Diagrama esquemático de  $C_{68}H_{16}N_4$

Se considerarmos os fulerenos como ligandos, coordenando-se a metais de transição, que é o aspecto que iremos desenvolver agora, eles podem, em princípio, estabelecer entre uma e seis

ligações metal–C, isto é, podem coordenar-se desde  $\eta^1$  a  $\eta^6$ .<sup>6</sup> Seguidamente discutiremos, brevemente, os problemas associados a cada uma destas formas de coordenação.

O primeiro composto organometálico de  $C_{60}$ , publicado em 1991, foi o  $C_{60}Pt(PPh_3)_2$ , no qual o  $C_{60}$  funciona como um ligando  $\eta^2$  (Figura 13).

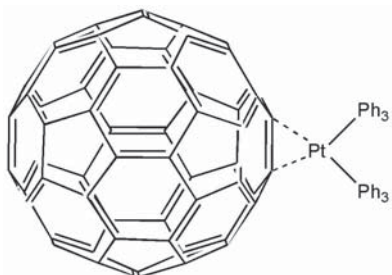


Figura 13 Diagrama esquemático de  $C_{60}Pt(PPh_3)_2$

Posteriormente foram sintetizados e caracterizados por difracção de raios X muitos mais complexos metálicos em que o  $C_{60}$  se coordena  $\eta^2$ . Num caso curioso temos o  $C_{60}$  coordenado  $\eta^2$  (por faces opostas) a dois complexos de irídio (Figura 14).

Noutro caso curioso temos um complexo de molibdénio que actua em ponte entre dois  $C_{60}$  que se coordenam  $\eta^2$  ao metal (Figura 15).

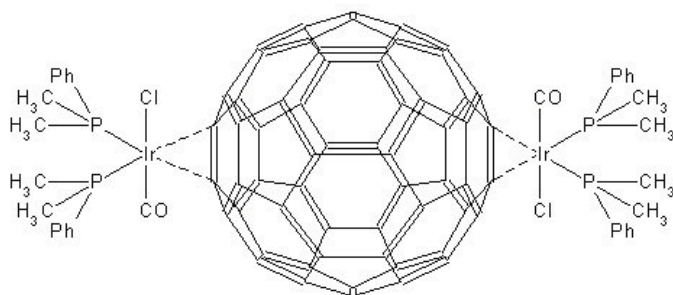


Figura 14 Diagrama esquemático de  $[C_{60}Ir(CO)Cl(PMe_2Ph)_2]_2$

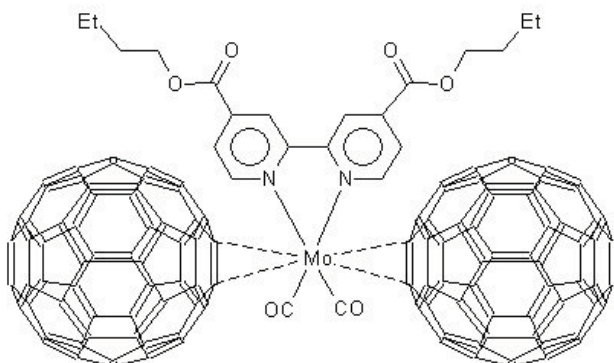


Figura 15 Diagrama esquemático de  $[Mo(C_{60})_2(CO)_2bipy']$  (bipy' = bipiridilo substituído)

Em agregados metálicos com três átomos de metal, ou em faces triangulares de agregados com um número superior de átomos, encontramos muitos casos em que o  $C_{60}$  se coordena  $3 \times \eta^2$ , como no caso de  $Ru_3(CO)_9$  (Figura 16).

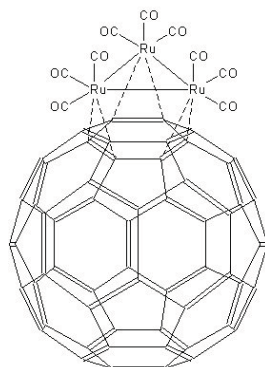


Figura 16 Diagrama esquemático de  $[C_{60}Ru(CO)_3]_3$

Ou  $2 \times \eta^2$  como no caso do complexo de ósmio representado na Figura 17.

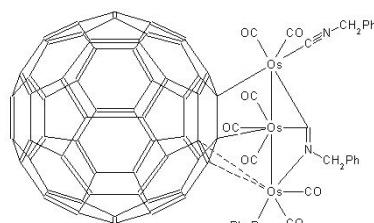


Figura 17 Diagrama esquemático de um agregado de  $Os_3$  com  $C_{60}$  coordenado  $2 \times \eta^2$

Ou mesmo  $\eta^2 + 2 \eta^1$ , como no complexo também de ósmio, representado na Figura 18.

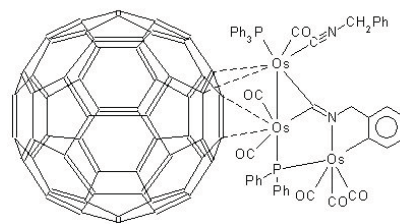


Figura 18 Diagrama esquemático de um agregado de  $Os_3$  com  $C_{60}$  coordenado  $\eta^2 + 2 \times \eta^1$

É também conhecido um complexo com uma porfirina de cobalto, em que o  $C_{60}$  se coordena  $\eta^1$  (Figura 19).

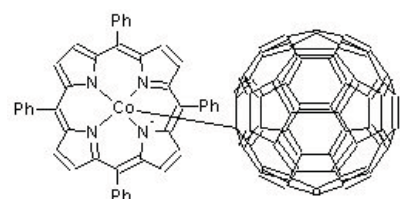
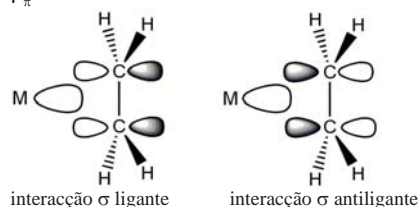
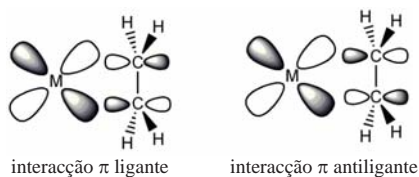


Figura 19 Diagrama esquemático de um complexo de  $Co$  com  $C_{60}$  coordenado  $\eta^1$

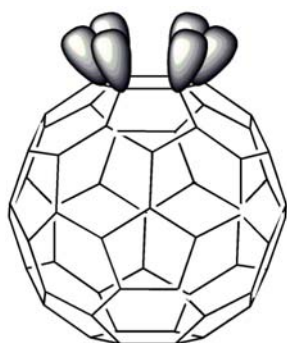
As estruturas publicadas dos compostos organometálicos de  $C_{60}$ , das quais apresentámos alguns exemplos, demonstram que esta molécula tem facilidade em se coordenar  $\eta^2$  mas não existem estruturas que demonstrem a coordenação  $\eta^6$ , e no caso da coordenação  $\eta^5$ , só se verifica no fullereno modificado (ver adiante). Esta situação merece alguma discussão. A coordenação  $\eta^2$  é equivalente à coordenação de um alceno, neste caso um alceno substituído e, devido a uma certa deslocalização da nuvem  $\pi$  que existe no  $C_{60}$ , podemos dizer que se trata de um alceno electronicamente deficiente. É bem conhecida a descrição da ligação do etileno à platina no sal de Zeise (Modelo de Dewar-Chat-Duncanson). Esta ligação tem essencialmente duas componentes: uma componente  $\sigma$  que resulta da coalescência das orbitais de fronteira do fragmento metálico de simetria adequada (que serão diferentes consoante o metal e os outros ligandos a ele coordenados) com a combinação simétrica das orbitais  $p_\pi$  dos carbonos:



e uma componente  $\pi$  que resulta das seguintes combinações:

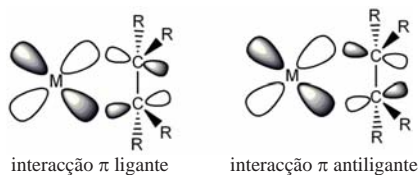


Após a coordenação, a hibridação dos átomos de carbono adquire um certo carácter  $sp_3$ . No caso do  $C_{60}$ , dada a sua curvatura, a hibridação do carbono não é cem por cento  $sp_2$ , tendo algum carácter  $sp_3$ , pelo que as orbitais  $p_\pi$  não são paralelas, como se mostra na Figura 20.



**Figura 20** Representação esquemática da orientação espacial da parte exterior das orbitais  $p_\pi$  dos carbonos numa face hexagonal do  $C_{60}$

Em termos da coordenação  $\eta^2$ , e considerando apenas a componente  $\pi$ , teremos esquematicamente a seguinte situação:

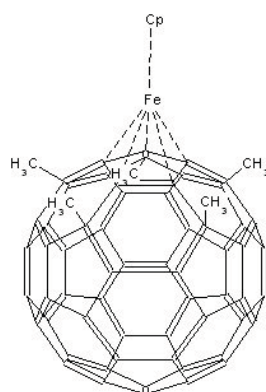


Tal como na coordenação do etileno, a retrodoação da orbital  $d$  preenchida do metal para a  $\pi$  antiligante vazia da ligação  $C=C$ , vai reforçar o carácter  $sp_3$  da hibridação do carbono e, consequentemente, diminuir o constrangimento geométrico nos átomos de carbono envolvidos. Este será, talvez, o factor que facilita esta coordenação  $\eta^2$ .

O facto de não serem conhecidos complexos metálicos em que o  $C_{60}$  se coordena  $\eta^5$  ou  $\eta^6$  poderá ter uma explicação na conjugação de dois factores: por um lado a orientação pouco favorável das orbitais  $p_\pi$  do carbono

(cf. Figura 20), que dá origem a uma sobreposição fraca com as orbitais de fronteira do fragmento metálico. Existem estudos teóricos que sugerem formas de modificar fragmentos metálicos, de maneira a que as suas orbitais de fronteira estejam mais direccionadas para uma melhor coalescência com as orbitais  $p_\pi$  dos carbonos do  $C_{60}$  ou do  $C_{70}$  e assim formar complexos  $\eta^5$  ou  $\eta^6$ ; até agora ainda não houve uma concretização desses estudos teóricos na prática sintética. Por outro lado, a deslocalização, embora relativamente fraca, da nuvem  $\pi$  no  $C_{60}$ , faz com que a densidade electrónica em cada átomo seja mais reduzida, o que enfraquece o grau de coalescência com as orbitais do metal, com a consequente diminuição da estabilidade do complexo formado.

No entanto, estão bem caracterizados por difracção de raios X vários complexos em que o  $C_{60}$  modificado na forma de  $R_5C_{60}$  ( $R$  = alquilo ou arilo) se coordena  $\eta^5$ , como, por exemplo, no caso do complexo de  $(CH_3)_5C_{60}$  com o ciclopentadienilo de ferro (Figura 21).



**Figura 21** Diagrama esquemático de  $[FeCp(C_{60}Me_5)]$

Porque é que 5 grupos  $R$  ligados a 5 átomos de carbono nas espécies  $R_5C_{60}$  promovem a capacidade de estas espécies se coordenarem  $\eta^5$ ?

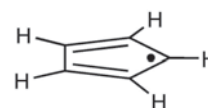
Para melhor compreendermos o que se passa, vamos começar por rever a Figura 4 em que se representou um fragmento planificado do  $C_{60}$ . A partir daí, concluímos que, em cada pentágono, as ligações carbono-carbono são simples e que cada um desses cinco átomos formava uma ligação dupla, através de dois hexágonos adjacentes com um átomo de carbono

de outro pentágono. Ora, nas espécies  $R_5C_{60}$ , os grupos  $R$  estão ligados precisamente aos átomos de carbono destes últimos pentágonos que, passando a formar 4 ligações, passam da hibridação  $sp_2$  à hibridação  $sp_3$ , quebrando-se a ligação  $\pi$  entre estes átomos de carbono e os cinco átomos de carbono do pentágono "central", tornando-se essas ligações simples, só  $\sigma$ , e consequentemente, formam-se duas ligações  $\pi$  no pentágono central (Figura 22).



**Figura 22** Representação esquemática da face pentagonal rodeada por cinco carbonos  $sp_3$  em  $R_5C_{60}$

Nestas condições, cada átomo de carbono do pentágono central fica com um electrão não emparelhado, podendo, pois, formar duas ligações duplas e restando um átomo de carbono com um electrão, um radical, que é a situação que encontramos no radical ciclopentadienilo,  $C_5H_5\cdot$ .



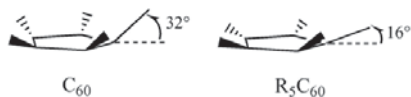
Uma forma de descrever o que acabámos de dizer é que a formação das cinco ligações  $C-R$ , obrigando estes carbonos a adoptar uma hibridação  $sp_3$ , "isolam" o pentágono central em relação ao resto da molécula de  $C_{60}$ .

Provavelmente, a melhor forma de estabilizar a espécie  $R_5C_{60}$ , tal como no caso do  $C_5H_5\cdot$ , é a formação de um composto iónico do tipo  $M^+R_5C_{60}^-$  ( $M$  = tálio ou metal alcalino) em que o pentágono central fica com 6 electrões  $\pi$ , o que dá uma configuração electrónica deslocalizada com carácter aromático, tal como acontece no ião ciclopentadienilo  $C_5H_5^-$ . Assim, aquele anel pentagonal "central" pode

considerar-se como um anel ciclopentadienilo pentasubstituído, tal como, por exemplo,  $C_5Me_5^-$ , que, na nomenclatura da química organometálica, é normalmente representado por  $Cp^*$ .

Nesta lógica, o complexo de ferro representado na Figura 21 é um análogo do ferroceno mas que, em vez de ser  $Cp_2Fe$  é  $CpCp'Fe$ , em que  $Cp'$  representa  $C_{60}Me_5^-$ .

Para explicar a estabilidade destes complexos  $\eta^5$ ,  $MR_5C_{60}$ , podemos considerar dois factores: por um lado, temos uma concentração da nuvem electrónica, o que dá uma melhor coalescência, no pentágono central que está “isolado” do sistema  $\pi$  do resto da molécula de  $C_{60}$  pelas hibridações  $sp_3$  que referimos. Por outro lado, e precisamente pela existência duma hibridação  $sp_3$  nos átomos de carbono adjacentes ao “pentágono central”, as orbitais  $p_\pi$  dos átomos de carbono deste pentágono têm uma orientação mais favorável para a sobreposição com as orbitais de fronteira do fragmento metálico. De facto, no  $C_{60}$  não modificado, o desvio, em relação ao plano do pentágono, das cinco ligações C–C que ligam cada pentágono aos átomos adjacentes é de  $32^\circ$ , enquanto que, no caso do pentágono rodeado pelos cinco substituintes (R) em  $R_5C_{60}$  esse mesmo desvio é de  $16^\circ$ .



Isto quer dizer que a geometria à volta do pentágono central está menos distorcida no  $R_5C_{60}$  do que no  $C_{60}$ , o que implica que as orbitais  $p_\pi$  dos átomos de carbono daquele pentágono apresentam um ângulo de abertura menor do que no  $C_{60}$  e, portanto, têm uma orientação mais conveniente para coalescer com as orbitais de fronteira do fragmento metálico.

Também não são conhecidos complexos em que o  $C_{60}$  se coordene  $\eta^3$  ou  $\eta^4$ . A coordenação  $\eta^3$  é típica dos ligandos alílicos e a coordenação  $\eta^4$  é típica do ciclobutadieno. Estes tipos de coordenação verificam-se também com outros ligandos, mas são mais raros e ocorrem, em geral, em situações muito específicas. À partida, não se vêem razões para que estes tipos de coordenação não sejam exibidos pela molécula  $C_{60}$ .

## APLICAÇÕES DO $C_{60}$ E DOS SEUS DERIVADOS

Após todas as expectativas de eventuais aplicações da “supermolécula”  $C_{60}$ , cerca de 22 anos após a sua descoberta ainda não está suficientemente desenvolvida e consolidada qualquer aplicação prática. Citando a propósito as palavras do próprio Harold Kroto numa entrevista recente[11]: “Nesta fase não há aplicações que tenham de facto tido sucesso: penso que ainda é demasiado cedo e que demorará bastante tempo antes que uma molécula com um comportamento tão peculiar e tão novo encontre aplicações. Há muitas ideias mas, nesta fase, penso que ninguém ainda fez dinheiro com o  $C_{60}$ . Penso que o  $C_{60}$  começará a mostrar em breve aplicações porque há aspectos interessantes de supercondutividade e de uma vasta gama de propriedades electrónicas e ópticas”.

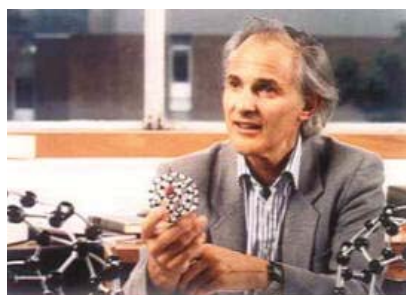


Figura 23 Harold Kroto

Alguns dos projectos em curso incluem, por exemplo, I) o uso do  $C_{60}$  em painéis solares, dada a sua grande facilidade de captar electrões; II) usos biomédicos em que fármacos activos podem ser ligados à molécula  $C_{60}$  para, após introduzidos no corpo humano, serem lentamente libertados; III) propriedades lubrificantes em líquidos; IV) revestimento de bolas de “bowling”, em que a pouca compressibilidade do  $C_{60}$  as torna mais resistentes (duram mais) – já comercializado no Japão; V) tacos de golfe Ti- $C_{60}$  (provavelmente pela mesma razão do referido em IV), etc.

Uma curiosidade que, eventualmente, poderá vir a ter aplicações práticas é a seguinte: já foi referido que submetendo a grafite a pressões e temperaturas elevadas na presença de um catalisador, ela se transforma em diamante. Muitos dos diamantes para uso indus-

trial são obtidos desta forma. Em 2005, cientistas da Universidade de Bayreuth, na Alemanha, descreveram que, quando submetem cristais de  $C_{60}$  a 200000 atmosferas e a 2500K se produziu uma substância semelhante ao diamante, composta de muitos cristais, com a forma de arames finos, a que chamaram nanoarames de diamante. Esta é a substância mais dura conhecida, mais dura que o diamante e pode riscar a superfície deste.

## AGRADECIMENTOS

Agradece-se à ISTPress a autorização para usar neste texto material constante do livro *Ligação Química*, publicado por aquela editora em 2006.

Agradecimentos são devidos também a Luís F. Veiros, M. Margarida Salema e Hermínio P. Diogo sem cujas contribuições este texto seria muito mais incompleto e teria muito mais incorrecções.

## NOTAS

<sup>1</sup> Kroto foi conferencista plenário no 13º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, em 1992.

<sup>2</sup> Buckminster Fuller, o “arquitecto das cidades” era reputado pelas suas construções arquitectónicas baseadas em cúpulas geodésicas (Figura 3). A atracção de Kroto pela arquitectura de Buckminster Fuller tinha antecedentes. Kroto sempre teve grande interesse pelas artes plásticas. Mesmo após o seu doutoramento em Inglaterra, dois anos de *post-doc* no Canadá e um ano na Bell Company, EUA, ele estava indeciso entre fazer carreira como químico ou ir trabalhar com Buckminster Fuller para estudar a forma como as cidades se desenvolvem. A oferta de uma posição permanente, como químico, na Universidade de Sussex, RU, fez pender a balança a favor da Química. Na visita que realizou à Feira Mundial de 1967 em Montreal, Canadá, Kroto ficou fascinado pela cúpula geodésica de Buckminster Fuller (Figura 3) que, como já referimos, influenciou muito o seu modelo do  $C_{60}$ .

<sup>3</sup> É interessante referir que, já em 1970, um

investigador japonês sugeriu pela primeira vez a possibilidade da existência de uma molécula  $C_{60}$  com a geometria de um icosaedro truncado. Dado que a publicação foi feita em japonês, passou largamente despercebida. Em 1973 e 1981, também foram publicados cálculos, com métodos tipo Hückel, para um icosaedro truncado como o  $C_{60}$ .

<sup>4</sup> Vértice de grau 3 é aquele em que confluem 3 arestas.

<sup>5</sup> HOMO – Orbital molecular preenchida de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*); LUMO – Orbital molecular vazia de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

<sup>6</sup> O símbolo  $\eta$  define a *hapticidade* de um ligando que se coordena a um metal através do seu sistema  $\pi$ , isto é, quando as ligações metal–ligando resultam da interacção entre orbitais atómicas do metal e orbitais  $\pi$  do ligando. A hapticidade de um ligando corresponde ao número de átomos desse

ligando que estão directamente ligados ao metal. Assim, se apenas um átomo do ligando estiver ligado ao metal, diz-se que a hapticidade desse ligando é um, ou que ele está coordenado de modo  $\eta^1$ ; caso sejam duas as ligações estabelecidas entre átomos do ligando e o metal, então o modo de coordenação do ligando será  $\eta^2$ , e assim sucessivamente.

## REFERÊNCIAS

- [1] P. Ball, "Putting the nano into the nano-chemistry", *Chemistry World*, RSC, Dezembro 2005.
- [2] Chamamos a atenção para um excelente artigo de revisão, "The rise of graphene", A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* **6**(2007) 183.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [4] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347**

(1990) 354.

- [5] R.B. King, *Journal of Mathematical Chemistry* **23** (1998) 197.
- [6] Baseado na referência 4.
- [7] W.E. Addison, "Structural Principles in Inorganic Compounds", Longman 1961, pp 55, 61.
- [8] H.P. Diogo, M.E. Minas da Piedade, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **89** (1993) 3541.
- [9] Valor corrigido para 298,15 K a partir do valor publicado para 700 K por: C.K. Mathews, M.S. Baba, T.S.L. Narasimham, R. Balasubramanian, N. Sivaraman, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 3566.
- [10] R.L. Martin, J.P. Ritchie, *Physical Review B* **48** (1993) 4845.
- [11] L. Cordellini, "Chemistry, Creativity, Collaboration and  $C_{60}$ ", An Interview with Harold W. Kroto", *Journal of Chemical Education* **82** (2005) 751.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### INDÚSTRIA MICROQUÍMICA

Em meados dos anos noventa, foi criado o conceito de microquímica com a pretensão de revolucionar a indústria química. No entanto, a indústria química demorou a reagir ao potencial do novo conceito e até recentemente poucas iniciativas foram tomadas no sentido de tornar a microquímica numa alternativa viável às vias tradicionais de produção industrial de compostos químicos. Este fracasso relativo deveu-se, em parte, ao facto de a maioria dos processos industriais de síntese ocorrer ao longo de vários passos reaccionais, separados por estágios de separação e purificação intermédios. Tal limitava a aplicação do conceito de microquímica porque este só era aplicável a processos de passo reaccional único ou caracterizados por sequências de reacções que não requeressem estágios de purificação intermédios. No entanto, Klavs Jensen e a sua equipa do MIT desenvolveram agora uma linha de produção em microescala integrada e com passos reac-

cionais múltiplos que pode contribuir para a generalização da aplicação da microquímica no campo da síntese química à escala industrial. O processo envolve três passos reaccionais e dois estágios de separação (gás-líquido e líquido-líquido) e o facto de ser concebido como uma rede de reacção em microescala torna possível a configuração do processo de forma a produzir vários compostos do mesmo tipo em paralelo.

Como caso de teste, os investigadores optaram pela síntese de carbamatos, compostos normalmente usados como pesticidas e como matérias primas na síntese de outros compostos. O processo em três passos reaccionais utilizado na produção de carbamatos (rearranjo de Curtius) envolve a formação de produtos intermediários (azidas, isocianatos) potencialmente perigosos, já que estes tipos de compostos representam riscos quer de explosão quer para a saúde dos operadores. Deste modo, a vantagem da aplicação de um sistema reactivo em microescala consiste na possibilidade

daqueles intermediários serem formados *in situ*, sendo consumidos de seguida. Desta forma, dispensa-se a necessidade do seu isolamento e armazenamento, diminuindo significativamente as preocupações de segurança comparativamente a um reactor químico convencional de grande escala. Após o segundo estágio de separação, a corrente de produto é alimentada a um sistema múltiplo de microreactores, de modo a tornar possível a síntese de diversos carbamatos em paralelo, dependendo dos diferentes reagentes introduzidos em cada microreactor.

A fábrica microquímica possibilita uma abordagem mais segura e dimensionável à produção de materiais, aplicável quer para quantidades muito reduzidas quer para grandes quantidades industriais. Neste contexto, o trabalho mais recente de Jensen abre o caminho para a entrada da miniaturização no campo da síntese química industrial. (adaptado de *webzine Reactive Reports* **67**, 2007).

Paulo Brito

## UTILIZAÇÃO DOS FULERENOS EM CÉLULAS SOLARES

Pode encontrar, neste número, um artigo sobre fulerenos da autoria do Prof. Alberto Romão Dias. Tal como é referido nesse artigo, uma das aplicações dos fulerenos muito em voga actualmente é no fabrico de células solares ou células fotovoltaicas. Estamos a ficar habituados à presença de painéis solares nos telhados dos edifícios, seja para aquecimento de água, seja para a produção de electricidade. Quando se generaliza uma “consciência ecológica” e, neste contexto, o “efeito de estufa” é um dos temas incontornáveis, surge a discussão sobre as alternativas energéticas aos combustíveis fósseis (carvão e petróleo), agora mais premente, uma vez que os preços do petróleo batem recordes nos mercados financeiros. A energia nuclear (de fissão), apesar de ser uma fonte de energia com importância muito significativa, levanta problemas de segurança, quer em termos do funcionamento das centrais quer do destino a dar aos resíduos radioactivos. A fusão nuclear, cujo desenvolvimento concentra em si um substancial investimento, ainda não constitui uma alternativa viável. Sem estas grandes fontes de energia, as alternativas que se nos apresentam são a exploração de fontes de energia renováveis. Embora não haja ainda uma fonte de energia que se apresente, isoladamente, como **a alternativa** para a substituição dos combustíveis fósseis, o esforço dirige-se para uma diversificação das fontes de energia, nomeadamente o aproveitamento das marés, biogás, biocombustíveis, energia eólica e solar que, ainda que com contribuições individuais limitadas, poderão vir, no seu conjunto, a dar um contributo significativo na satisfação das sempre crescentes necessidades energéticas actuais.

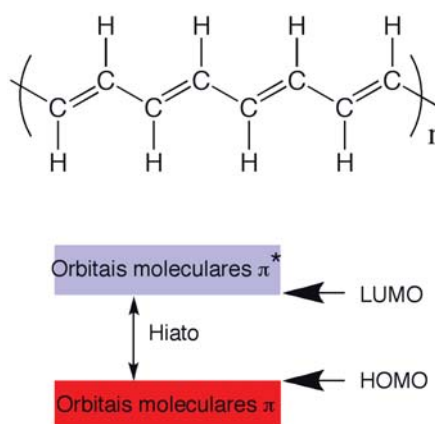
O aproveitamento da energia solar para a produção de energia eléctrica é hoje uma forte aposta em vários países e a União Europeia apoia e incentiva fortemente o desenvolvimento da tecnologia para este aproveitamento. Refira-se que em 2004 foram produzidos  $10^7$  m<sup>2</sup> de painéis solares e que se prevê um crescimento anual da ordem dos 40%. Em 2040 prevê-se que os sistemas fotovoltaicos possam satisfazer cerca de 20% das necessidades energéticas globais. É de salientar que em vários países existe já legislação que impõe a instalação de painéis solares nas novas construções habitacionais. Em Portugal foi recentemente inaugurada a primeira central fotovoltaica, em Serpa, e está prevista para breve a inauguração da maior central fotovoltaica da Europa, instalada na Amareleja (Moura). De facto, o nosso clima não é apenas propício para turismo!

A tecnologia fotovoltaica actual baseia-se no silício, embora estejam em desenvolvimento células fotovoltaicas mais eficientes com base noutros materiais inorgânicos. O silício é um elemento muito comum na superfície terrestre (representa cerca de 25.7%, em

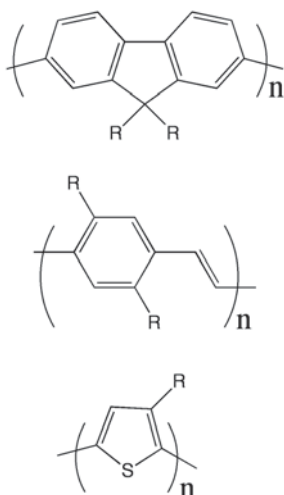
massa), mas o custo de purificação é muito elevado, essencialmente pelo elevado consumo energético. Actualmente, a procura de silício para o fabrico de painéis solares excede a capacidade de produção instalada. Os painéis fabricados com este material são rígidos, impedindo, por exemplo, o fabrico de painéis que possam adaptar-se a várias formas arquitectónicas.

Em 2000, o Prémio Nobel da Química foi atribuído a Alan Heeger, Alan McDiarmid e Hideki Shirakawa, pela descoberta dos polímeros condutores. Estes são polímeros conjugados, como o poliacetileno, que se tornam muito condutores quando são dopados (reduzidos ou oxidados).

Mais recentemente, em 1990, foi descoberta uma família de polímeros conjugados especial, os polímeros electroluminescentes, quer dizer, polímeros que emitem luz quando colocados entre dois eléctrodos e a estes se aplica um campo eléctrico. Estes materiais estão a ser usados para o fabrico de *displays* a cores, que poderão ser flexíveis.



Representação da cadeia de (trans)poliacetileno e dos níveis de energia  $\pi$  e  $\pi^*$  correspondentes à deslocalização.



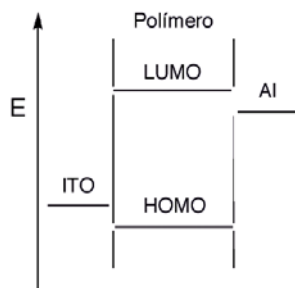
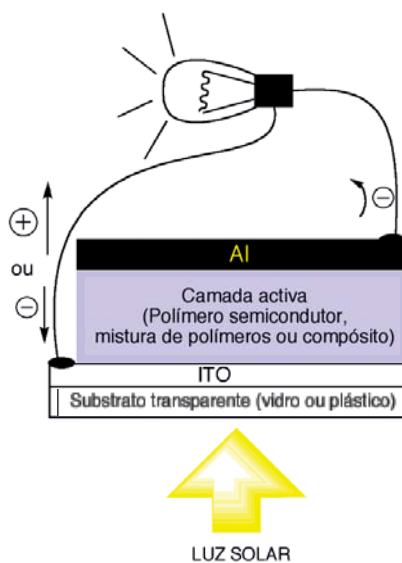
Exemplos de polímeros luminescentes

Os polímeros conjugados estão também a ser usados para o fabrico de células fotovoltaicas. Estas células, como o nome indica, convertem fotões em carga eléctrica. O efeito fotovoltaico envolve, assim, a criação de carga (electrões e buracos ou lacunas electrónicas) por iluminação de um material semiconductor contido numa célula e a sua subsequente recolha pelos eléctrodos da célula. Como se ilustra no esquema abaixo, um polímero, por absorção de luz acima de uma determinada energia (ou menor do que um determinado comprimento de onda) é excitado, ou seja, um electrão é promovido das orbitais moleculares ocupadas para as vazias. A menor energia de excitação corresponde à passagem de um electrão da orbital molecular ocupada de energia mais elevada, HOMO, para a orbital molecular vazia de menor energia, LUMO. Neste processo de excitação, que ocorre por absorção de um fotão, a LUMO fica assim com um electrão (carga negativa) e a HOMO, por ter perdido o electrão, fica com uma carga positiva (buraco). Após um curto período de tempo (da ordem dos nanosegundos) o electrão pode regressar à HOMO (regressando o polímero ao estado fundamental), com a libertação de calor ou de fotões (caso dos polímeros luminescentes acima referidos).



Formação de um estado excitado por absorção de um fotão

Para se obter energia eléctrica a partir deste sistema excitado é necessário que o electrão, em vez de regressar à HOMO sem que espacialmente se desloque, seja obrigado a circular por um circuito exterior antes de regressar à HOMO. Este processo é semelhante ao que se observa numa pilha ou célula galvânica, em que os electrões circulam de um polo para o outro da pilha (corrente eléctrica) passando por um circuito exterior. De modo equivalente, numa célula fotovoltaica criam-se condições para que o electrão que foi excitado para a LUMO seja retirado do segmento de polímero onde se deu a excitação, já que, para comprimentos de cadeia muito elevados, diferentes segmentos podem comportar-se, do ponto de vista de uma excitação electrónica, de forma quase independente) para um circuito exterior. No caso das células de polímero, este é colocado entre dois eléctrodos (um transparente, para deixar passar a luz, e condutor, habitualmente o óxido misto de índio e estanho, ITO) e um eléctrodo metálico (como o alumínio).



Esquema de uma célula fotovoltaica e níveis de energia (funções de trabalho dos eléctrodos e HOMO e LUMO de um polímero conjugado)

A diferença entre as funções de trabalho destes dois eléctrodos favorece o trajecto dos electrões do polímero excitado para o Al (o electrão circula pelo polímero condutor), passa através do fio/circuito exterior para o ITO e deste para a HOMO do polímero de onde tinha sido removido por absorção de luz. Alternativamente, o fluxo de carga pode ser descrito como um electrão a sair da LUMO através do alumínio e um buraco a sair da HOMO através do ITO. Esta "sanduiche" permite assim gerar uma corrente eléctrica devido aos processos de excitação do polímero por absorção de fotões. No entanto, quando se tem apenas um polímero nesta estrutura, a probabilidade de o electrão da LUMO se movimentar para o Al é pequena. Ele é atraído, electrostaticamente, para a HOMO onde falta o electrão (tal como se referiu, formalmente a HOMO fica positiva e associa-se a esta carga positiva o buraco ou lacuna electrónica, que se trata como uma partícula). Para facilitar esta remoção do electrão, mistura-se com o polímero um material que tenha enorme afinidade electrónica, captando assim o electrão promovido à LUMO do polímero excitado. Entre os vários materiais testados, os fulerenos demonstraram ser os mais eficientes. Para permitir uma mistura íntima do fulereno com o polímero, de forma a que o fulereno esteja próximo do segmento do polímero onde se dá a promoção do electrão, os fulerenos são modificados para os tornar solúveis num solvente comum ao polímero. Prepara-se assim uma solução comum, a partir da qual, por evaporação do solvente, se obtém um filme fino deste compósito que se coloca depois na tal estrutura em sanduiche.

A optimização destes dispositivos passa quer pelo desenvolvimento de novos materiais (polímeros e fulerenos e outros aceitadores electrónicos) quer pelo controle da morfologia à escala nanométrica destes compósitos. O facto destes compósitos se apresentarem sob a forma de filmes flexíveis permite o fabrico de painéis solares flexíveis, logo adaptáveis a várias formas arquitectónicas, desde que os eléctrodos sejam feitos de material flexível (por exemplo ITO sobre plásti-

co e um filme fino de Al). Sendo estes filmes preparados a partir de soluções, podem-se utilizar tecnologias de solução em que se podem facilmente fabricar filmes e painéis contínuos de grandes dimensões (com área de vários m<sup>2</sup>). O custo de fabrico, falta de flexibilidade e dificuldade em preparar grandes áreas são aspectos em que os semicondu-

tores inorgânicos poderão abrir lugar para a implantação desta nova tecnologia. Do ponto de vista da eficiência da conversão de energia solar em energia eléctrica, enquanto que as células solares com base em silício cristalino atingem valores da ordem de 20%, as células solares com base em compostos de polímeros conjuga-

dos e em fulerenos atingem valores da ordem de 6%. Há pois um significativo trabalho de investigação a desenvolver nestes sistemas de base polimérica para se aumentar esta eficiência de conversão energética.

JM

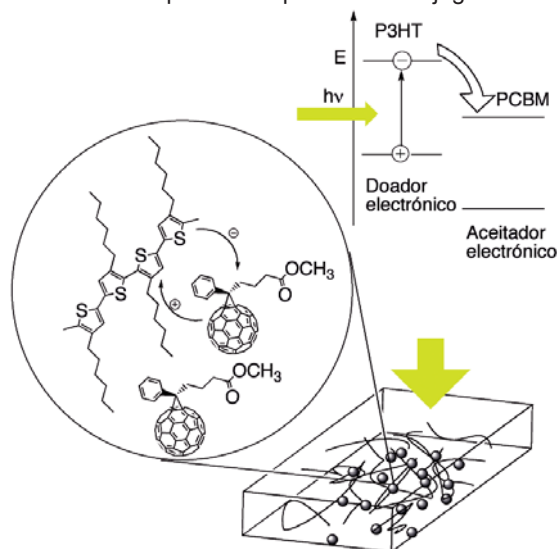


Ilustração dos processos de transferência electrónica de um politiofeno (P3HT) no estado excitado para um fulereno (PCBM)

## CURIOSIDADES HISTÓRICAS



Na farmacopeia inca figurava um medicamento feito com base na casca de um arbusto da família Rubiaceae, que Lineu baptizou em 1742 de Cinchona. A descoberta ocidental das virtudes do quinino no tratamento da malária está envolta em lendas urbanas, e foram descritas pela primeira vez pelo padre jesuíta Antonio de la Calancha, que escreveu na sua «Crónica moralizada del orden de San Agustín en el Perú», de 1633: «Uma árvore cresce, que eles chamam árvore da febre, na região de Loxa, cuja casca tem cor de canela. Quando transformada em pó, juntando-se uma quantidade equiva-

lente ao peso de duas moedas de prata, e oferecida ao paciente como bebida, ela cura febre e ... tem curado miraculosamente em Lima.»

Os jesuítas foram os grandes divulgadores da casca peruana, conhecida na Europa como casca dos jesuítas, introduzida na Europa pelos bons ofícios do padre Bernabé de Cobo e da sua inestimável obra sobre as plantas e animais do Novo Mundo, a «Historia general de las Indias», que terminou em 1653.

Sebastiano Bado, na «Anastasis Corticis Peructiae» de 1663, atribui o crédito pela divulgação da cinchona à esposa do vice-rei do Peru, Ana de Osório, condessa de Chinchón. Segundo Bado, depois de ser curada de malária por um remédio feito com pó da casca da árvore que hoje tem o seu nome - na grafia italiana de Bado -, Ana de Osório distribuiu o remédio milagroso, a que chamariam «pó da condessa», e teria ainda levado con-

sigo uma grande quantidade da casca de cinchona ao regressar a Espanha. Esta atribuição é contestada desde a descoberta em 1930 de um diário do conde de Chinchón, escrito por Don Antonio Suardo, seu secretário. O diário relata que Ana de Osório, a primeira condessa de Chinchón, morreu pelo menos três anos antes de o seu marido ser indicado vice-rei do Peru por Filipe IV. A segunda condessa de Chinchón, Francisca Henríquez de Ribera, nunca sofreu de malária nem regressou a Espanha, tendo morrido em Cartagena.

Mas se há dúvidas em relação a quem agradecer a divulgação da casca que permaneceu o medicamento de eleição no tratamento da malária até à II Guerra Mundial, não há dúvidas sobre as suas benesses, especialmente desde a descoberta em 1820 de um processo de extracção do fármaco pelos químicos franceses Pierre Pelletier e Joseph Caventou.

PS



# METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES DE FUMONISINAS EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS

CELESTE M. LINO\*, LILIANA J. G. SILVA, ANGELINA PENA

As fumonisinas são micotoxinas que ocorrem a nível mundial, principalmente em milho e seus derivados, e que podem afectar a saúde animal e humana. É assim essencial a análise de biomarcadores para avaliar a exposição animal e humana às referidas fumonisinas.

Este artigo revê as diferentes metodologias analíticas para a determinação destes biomarcadores, as próprias fumonisinas e o rácio esfinganina/esfingosina, em amostras biológicas, incluindo os diferentes procedimentos usados na extracção, purificação, derivatização, detecção e quantificação.

## INTRODUÇÃO

As fumonisinas (FBs) são produzidas principalmente pelos fungos *Fusarium verticillioides* e *Fusarium proliferatum* [1]. Ambas as espécies são isoladas no milho, sendo a primeira a mais prevalente [2].

Existem diferentes séries de FBs estruturalmente relacionadas [3]. No entanto, a que se encontra em maior abundância é a fumonisina B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>), sendo também a mais tóxica, seguindo-se a FB<sub>2</sub> e a FB<sub>3</sub> [4].

A FB<sub>1</sub> é um diéster de propano-1,2,3-ácido tricarbóxico e 2S-amino-12-S,16R-dimetilo-3S,5R,10R,14S,15R-pentahidroieicoisano, em que os grupos hidroxilos em C<sub>14</sub> e C<sub>15</sub> estão esterifi-

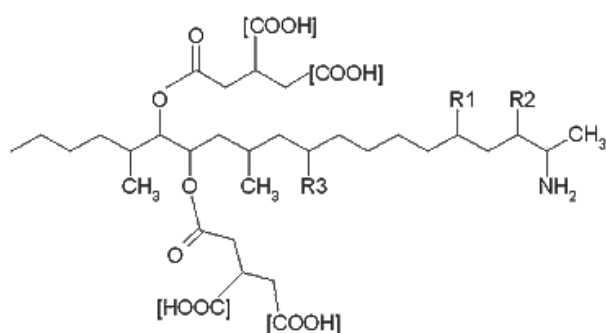
cados com um grupo carboxilo terminal do ácido tricarbóxico. A FB<sub>2</sub> não possui o grupo hidroxilo em C<sub>10</sub>, enquanto que a FB<sub>3</sub> não apresenta o grupo hidroxilo em C<sub>5</sub> (Figura 1) [5].

As fumonisinas são moléculas fortemente polares, solúveis em água e acetonitrilo e insolúveis em solventes orgânicos [5].

A contaminação de alimentos e rações com FBs tem sido associada a doenças várias, quer em animais quer em humanos. Lino *et al.* [5], num artigo de revisão, aludiram a estas patologias, sendo frequentemente citadas, entre outras [6-8], a leucoencefalomalacia equídea (ELEM), edema pulmonar (PPE) em suínos e a toxicidade renal em diferentes espécies. Têm sido epidemiologicamente relacionadas com

o cancro esofágico (EC) em humanos [9] e são suspeitas do aumento da incidência de defeitos no tubo neural (NTD) [10]. Com base nos dados actuais, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro classificou a FB<sub>1</sub> como possivelmente carcinogénica para o homem, incluindo-a no grupo 2B [11].

Uma forma de avaliar a exposição de populações às FBs consiste em calcular a respectiva ingestão diária estimada (EDI), através dos níveis de fumonisinas ingeridos nos distintos itens alimentares. Outra consiste em avaliar os níveis de FBs ou de outros biomarcadores seguros, como a proporção esfinganina/esfingosina (Sa/So) em amostras biológicas [12-15] uma vez que estas micotoxinas interferem no metabolismo dos esfingolípidos [5, 12] (Figura 2).



Fumonissina B1: R1= OH; R2= OH; R3= OH;  
Fumonissina B2: R1= OH; R2= OH; R3= H;  
Fumonissina B3: R1= H; R2= OH; R3= OH;

Figura 1 Fórmula estrutural das fumonisinas B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub>

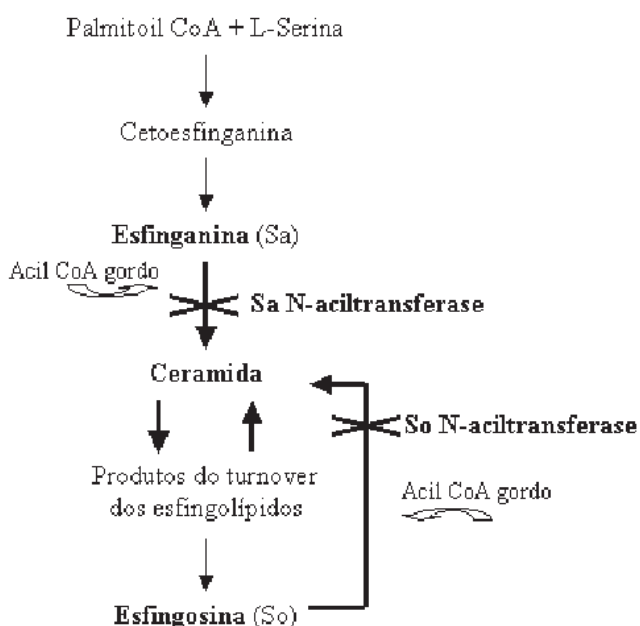


Figura 2 Modo de acção das fumonisinas

\* Grupo de Bromatologia - Centro de Estudos Farmacéuticos, - Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra, 3000-295 Coimbra, Portugal  
cmlino@ci.uc.pt

Apesar dos resultados obtidos a partir do cálculo da ingestão diária serem úteis numa primeira etapa, estes revelam-se pouco precisos porque são baseados na análise de alguns alimentos e em tabelas relativas ao consumo através da dieta [16].

Os níveis reduzidos de FBs no plasma e o seu rápido declínio após a respectiva administração, bem como o insucesso de todos os estudos em detectar quantidades significativas de metabolitos circulantes, mostram que aqueles não são adequados para serem utilizados como biomarcadores na exposição de animais a estas toxinas. Contudo, a observação de que a FB<sub>1</sub> e a FB<sub>2</sub> inibem a enzima N-aciltransferase na biossíntese de novo de esfingolípido, levando a uma acumulação de esfinganina, uma base esfingóide, e a um aumento do rácio esfinganina-esfingosina sugere que esta proporção é um biomarcador com potencial e preferencial relativamente às FBs [5, 17]. Consequentemente torna-se fundamental desenvolver métodos eficientes para monitorizar a exposição humana com o uso de biomarcadores apropriados de forma a garantir a saúde humana [18, 19].

Na determinação de FBs em amostras biológicas, a grande maioria dos métodos referenciados envolve extracção, recorrendo a misturas de solventes polares, seguida de um processo de purificação com extracção em fase sólida (SPE) com colunas de fase reversa (C<sub>18</sub>) [19, 20], cartuchas de troca iónica forte (SAX) [21, 22] e com resina polimérica não iónica Amberlite XAD-2 em mistura com SAX [13]. Na análise de Sa e de So as amostras são sujeitas a extracção, seguida ou não de um processo de purificação com extracção em fase sólida (SPE) com sílica gel [23, 14].

Após derivatização com orto-ftalaldeído (OPA), usado na maior parte dos casos [14, 21-23], ou outro agente de derivatização como o naftaleno-2,3-dicarboxialdeído (NDA) [24], a detecção e quantificação de ambos os biomarcadores são efectuadas recorrendo, principalmente, a mé-

todos cromatográficos, sendo a cromatografia líquida (LC) com detecção fluorimétrica (LC-FD) [17, 19, 21, 23, 25] a mais utilizada. A detecção por espectrometria de massa (LC-MS) [9, 22] tem como vantagem não requerer derivatização. A cromatografia em camada fina (TLC) [19], os métodos imuno-histológicos [26] e os radioactivos [18] são também reportados, embora menos usados.

Neste artigo são abordadas diferentes metodologias analíticas bem estabelecidas e validadas, aplicadas à extracção, purificação, derivatização, detecção, quantificação e confirmação de FBs e esfinganina-esfingosina em amostras biológicas.

## METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE FUMONISINAS

Em 1992, Shephard *et al.* [21] reportaram pela primeira vez um método para a determinação da FB<sub>1</sub> em fluidos biológicos, plasma e urina, de ratos macho BDIX. Até esta data a metodologia analítica usada na determinação da FB<sub>1</sub> restringia-se à sua quantificação em materiais de cultura, milho, rações e alimentos à base de milho.

### EXTRACÇÃO

Em virtude de se tratar de moléculas fortemente polares, as FBs são solúveis em água e solventes polares e insolúveis em solventes orgânicos [27]. Na extracção, nomeadamente para a desproteinização, os solventes de eleição são o metanol (MeOH) [9, 21, 22, 28] e o acetonitrilo (ACN) [9, 20]. Na remoção de lípidos recorre-se à utilização de hexano [9, 22].

Chelule *et al.* [19] determinaram a presença de FB<sub>1</sub> em fezes humanas, procedendo à extracção com EDTA, acidificação e centrifugação.

Os métodos analíticos previamente desenvolvidos para a determinação de FB<sub>1</sub> em amostras fisiológicas foram modificados por Shephard *et al.* [20] para tornar possível a determinação de FB<sub>2</sub>. Esse objectivo foi atingido pelo uso de solventes de extracção

menos polares uma vez que esta micotoxina apresenta uma polaridade inferior à da FB<sub>1</sub>.

Tal como a FB<sub>1</sub>, a FB<sub>2</sub> é fortemente retida na matriz fecal e apenas por repetições sucessivas do processo extractivo é possível uma adequada recuperação analítica. O metanol simples não é indicado para ser utilizado como solvente de extracção na análise desta matriz, aumentando-se a eficiência extractiva com a utilização da mistura EDTA-MeOH [20]. Também a extracção de FBs a partir da matriz cabelo humano é complexa e morosa, para além de exigir pré-tratamento exaustivo da referida matriz [22].

### PURIFICAÇÃO

A purificação é conseguida recorrendo à extracção em fase sólida (SPE) em fase reversa, usando sílica octadeciligada (C<sub>18</sub>) [17, 19, 20, 28] ou troca aniónica (SAX) [9, 13, 17, 21, 22, 28] e ainda Amberlite XAD-2 [13].

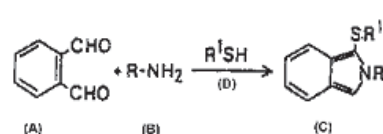
Shephard *et al.* [21] efectuaram a purificação de urina e de plasma de ratos macho BDIX para determinar a presença de FB<sub>1</sub> com SPE, usando cartuchas SAX acondicionadas com MeOH e MeOH-H<sub>2</sub>O, sendo a eluição efectuada com ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) em MeOH. Após evaporação o resíduo redissolve-se em MeOH. Segundo estes autores, a urina contém elevadas concentrações de interferentes, o que obsta a purificação com cartuchas SAX. Assim, para obter recuperações e reprodutibilidade aceitáveis, pequenos volumes de urina devem ser diluídos diversas vezes antes de se iniciar a fase de purificação. Shephard *et al.* [20] procederam de forma semelhante na determinação de FB<sub>2</sub> em amostras animais, no entanto, com excepção da urina, o resíduo foi redissolvido em borato de sódio.

Shetty e Bhat [13] defendem que o método de Shephard *et al.* [21] não pode ser aplicado na análise de urina humana devido ao elevado número de interferentes, tendo usado um método mais sensível para determinar FB<sub>1</sub> neste fluido biológico. Para ultrapassar este inconveniente, o processo de purificação foi realizado em duas

etapas, com resina Amberlite XAD-2 e com cartuchas SAX, o que permitiu a ausência de picos interferentes aquando da análise cromatográfica sem comprometer a recuperação da FB<sub>1</sub>. Estes autores defendem que, através da aplicação deste método, é possível detectar quantidades diminutas (limite de detecção, LOD, inferior a 8 ng/mL) de FBs em urina de indivíduos que consomem uma dieta contaminada.

As cartuchas SAX foram também escolhidas por Sewram *et al.* [22] na análise de FBs em cabelo humano, por Meyer *et al.* [9] na análise de tecidos de suínos, por Shephard e Snijman [17] na purificação de extractos de plasma e urina e por Sewram *et al.* [28] em extractos de amostras de pêlo de macacos vervet. Estes autores recorreram também à utilização de colunas C<sub>18</sub>. Na purificação de extractos fecais, quer aquando da análise de FB<sub>1</sub> ou de FB<sub>2</sub> verifica-se a utilização de colunas C<sub>18</sub> [17, 19, 20].

Na Tabela 1 encontram-se sumariadas as condições cromatográficas utilizadas pelos vários autores.



**Figura 3** Reacção de derivatização com OPA (A: OPA; B: fumonisinas; C: derivado OPA; D: MCE)

Shephard *et al.* [20, 21] realizaram uma derivatização pré-coluna adicionando 200 µL de OPA a 50 µL de resíduo redissolvido. O derivado OPA apresentou-se estável durante 4 minutos. Este método já havia sido usado na determinação de FB<sub>1</sub> em rações à base de milho. Assim, a utilização de OPA foi investigada com o objectivo de desenvolver uma metodologia analítica para quantificar FB<sub>1</sub> em amostras fisiológicas, tendo sido bem conseguida a separação do derivado OPA/FB<sub>1</sub>.

#### DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Tal como na determinação de fumonisinas em milho e em alimentos à base de milho [30], a cromatografia de alta eficácia (LC) é a técnica de separação

analítica para a determinação de FB<sub>1</sub> em amostras biológicas de rato usando colunas de sílica octaligada (C<sub>8</sub>). Outras colunas analíticas de fase reversa, como C<sub>18</sub> têm sido usadas mais recentemente [9, 17, 19, 20, 22, 29].

Na maioria dos casos é usada eluição isocrática, sendo a fase móvel mais recorrente a mistura MeOH-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [17, 19-21, 29]. Sewram *et al.* [22] e Meyer *et al.* [9] usaram eluição em gradiente. Assim, os primeiros autores, fizeram variar ao longo do tempo da corrida a proporção de H<sub>2</sub>O-ACN-ácido fórmico. Os segundos autores empregaram os mesmos solventes, mas isoladamente e em mistura: A: ACN; B: H<sub>2</sub>O; C: H<sub>2</sub>O-ácido fórmico.

Como as FBs apresentam um comportamento iónico em solução, as separações em colunas de fase reversa são baseadas numa mistura de mecanismos de fase reversa e de troca iónica. Observa-se uma grande variação de selectividade entre as diferentes colunas. As FBs não eluem convenientemente da maior parte das

**Tabela 1** Condições cromatográficas por LC para a determinação de bases esfingóides em amostras biológicas

Coluna analítica		Fase Móvel			Fluxo (mLmin <sup>-1</sup> )	λ (nm) OPA	Gama linearidade	Limite de detecção	Referência
Tipo	Comprimento d.i. (cm)	Tamanho da partícula (µm)	Eluição isocrática	Eluição em gradiente					
RP-C <sub>8</sub>	12,5	4,0	5	MeOH:NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M (66:34) ajustado a pH 3,4 com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	Exc:335 Em:440	-	50 ng/mL	[21]
RP-C <sub>18</sub>	5	4,0	3	MeOH:NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M (72:28) ajustado a pH 3,4 com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	Exc:335 Em:440	-	-	[17,20,29]
RP-C <sub>18</sub>	15	3,9		ACN:H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> COOH (50:50:1)	1	Exc:335 Em:440	-	< 8 ng/mL	[13]
RP-C <sub>18</sub>	15	3,9		MeOH:NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M (80:20) ajustado a pH 3,4 com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	Exc:335 Em:440	-	50 ng/g	[19]
RP-C <sub>18</sub>	15	4,6	5	A-H <sub>2</sub> O:ACN:Ác. fórmico (90:10:0,1) B-H <sub>2</sub> O:ACN:Ác. fórmico (10:90:0,1)	0,7		LOQ-100 µg/L	25 pg	[22]
RP-C <sub>18</sub>	15	2,1	3,5	A-ACN B-H <sub>2</sub> O C-H <sub>2</sub> O:Ácido fórmico (95:5)	0,2		-	ND a 2 µg/kg	[9]

- Informação não disponível

#### DERIVATIZAÇÃO

O reagente de derivatização eleito na análise de FB<sub>1</sub> e de FB<sub>2</sub> em amostras fisiológicas é o ortoftaldeído (OPA) [13, 17, 19-21, 29]. A reacção de derivatização dá-se entre o reagente derivatizante e a amina primária das fumonisinas, na presença de 2-mercaptoetanol (MCE) (Figura 3).

mais usada na determinação destas micotoxinas em amostras biológicas.

As fumonisinas, moléculas polares, solúveis em água e em solventes polares, são ideais para a detecção e a quantificação por LC em fase reversa. Em 1992, Shephard *et al.* [21] reportaram, pela primeira vez, metodologia

colunas de fase reversa quando são injectadas com sistemas de solventes neutros e não tamponizados. Para se conseguirem melhores resultados a fase móvel deve ser acídica, o que se consegue através da adição de ácido acético ou fórmico à fase móvel ou pelo uso de um tampão volátil [30]. A LC-FD é amplamente usada na aná-

lise de FBs em alimentos para consumo humano e animal, sendo também amplamente usada na análise das mesmas em amostras biológicas. A grande parte dos investigadores recorre ao detector de fluorescência, estabelecendo como comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) 335nm e como comprimento de onda de emissão ( $\lambda_{em}$ ) 440nm, uma vez que o agente de derivatização escolhido é o OPA [19-21, 29].

A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS) permite a análise directa e a confirmação das FBs [31]. Sewram *et al.* [22] e Meyer *et al.* [9] usaram a interface electro-spray na análise de FBs. Sewram *et al.* [22] optimizaram os parâmetros MS separadamente para a FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> e FB<sub>3</sub>. Uma energia de colisão de 32% foi usada para fragmentar os iões moleculares protonados e os iões resultantes de cada fumonisina foram monitorizados e usados como indicadores da presença destas micotoxinas em cabelo humano. A aplicação de LC-MS permitiu incrementar a especificidade da detecção.

No estudo de Meyer *et al.* [9] a FB<sub>1</sub> foi fragmentada e monitorizada tendo a sua identificação e quantificação sido feita com base nos tempos de retenção e área dos picos dos iões seleccionados ( $m/z$  722, 388, 300) por comparação com um padrão externo.

A aplicação de técnicas de espectrometria de massa permite a obtenção de limites de detecção (LODs) na ordem dos 25pg em amostras de cabelo humano [22], 1 $\mu$ g/kg em tecido muscular e adiposo de suínos e 2 $\mu$ g/kg em tecido cardíaco de suínos [9]. Os autores que aplicaram detecção por fluorescência na análise de FBs em amostras biológicas reportaram LODs na ordem dos 50ng/mL para urina de ratos macho BDIX [21], 8ng/mL para urina humana [13] e 0,05 $\mu$ g/kg para fezes humanas [19].

Chelule *et al.* [19] também analisaram a presença de FB<sub>1</sub> em fezes humanas por cromatografia em camada fina (TLC) em placa de sílica. A dissolução dos extractos secos foi efectuada com ACN-H<sub>2</sub>O, o desenvolvimento com

butanol-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>COOH e a revelação por pulverização com anisaldeído. A purificação insuficiente com C<sub>18</sub> levou ao aparecimento de interferências. O facto de algumas amostras serem positivas quando analisadas com TLC e negativas quando analisadas com LC, pode dever-se ao anisaldeído que não é específico para as FBs.

Também Shephard *et al.* [20] usaram TLC para analisar a pureza radio-química da <sup>14</sup>C-FB<sub>2</sub> isolada a partir de culturas de *F. moniliforme* marcadas com carbono radioactivo.

Em 1996, Prelusky *et al.* [18] aplicaram métodos radioactivos para o estudo da distribuição de resíduos de derivados <sup>14</sup>C em amostras biológicas de suínos Yorkshire alimentados com FB<sub>1</sub> marcada. Para medir a radioactividade das amostras, estas foram analisadas através dum procedimento de combustão de oxigénio. As medições feitas por contagem de cintilação líquida (LSC) foram corrigidas para eficiência de combustão, diluição, extinção, fundo e eficiência de contagem. O limite de detecção em tecidos foi de aproximadamente 46ng/g.

As características hidrofílicas das FBs conduzem à sua rápida excreção dos tecidos animais. Métodos mais sensíveis são necessários para a visualização directa de FBs *in situ*. Uma técnica capaz de identificar as FBs antes da sua excreção seria útil para a sua detecção em tecidos e poderia explicar a origem de algumas lesões. Alguns métodos imuno-histoquímicos têm sido avaliados. A técnica da avidina-biotina-peroxidase consiste numa combinação de técnicas anatómicas, imunológicas e histoquímicas que permite a localização de antígenos específicos em estruturas de tecidos definidas. Foi desenvolvida uma reacção específica entre a FB<sub>1</sub>-anticorpo monoclonal e o sistema avidina-biotina-peroxidase para demonstrar a presença de FBs em células hepáticas e renais de aves, tendo permitido melhorar o diagnóstico patológico de lesões agudas e sub-agudas [26]. Através da utilização de anticorpos monoclonais anti-FB<sub>1</sub> e do sistema avidina-biotina-peroxidase, o fígado e rins de frangos Leghorn brancos, aos quais foi administrada FB<sub>1</sub> e FB<sub>2</sub>, foram analisados por Buim *et*

*al.* [26] com o objectivo de detectar e conhecer a distribuição de FBs. Desta reacção resulta um complexo electro-nodense que pode ser analisado ao microscópio óptico ou electrónico.

## METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO Sa/So

A medição directa de FBs em amostras biológicas não é um bom indicador da exposição, nomeadamente humana, às FBs uma vez que estas micotoxinas são eliminadas pouco tempo após a ingestão [32]. A estrutura química das FBs assemelha-se largamente com a da esfingosina e a da esfingani-na (Figura 4), inibindo a enzima ceramida sintetase, uma enzima chave no metabolismo dos esfingolípido, levando à acumulação de esfinganina e à redução dos níveis de esfingolípido complexos [23].

## EXTRACÇÃO

Em 1994, Riley *et al.* [23] reportaram, pela primeira vez, metodologia analítica complexa e morosa [14] para a determinação do rácio Sa/So a partir de soro, urina e tecidos animais diversos. Após extracção com CHCl<sub>3</sub>-MeOH, incubação a 37°C, adição de CHCl<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O alcalinizada e centrifugação, a fase orgânica, após secagem e evaporação, é submetida a um processo de hidrólise alcalina com o objectivo de clivar os acilglicerolípido e hidrolisar os lisoesfingolípido libertando, assim, a esfingosina. A detecção de Sa livre é complexa já que a eficiência extractiva por vezes é baixa, podendo esta limitação ser problemática quando o seu conteúdo é da ordem de pmol/g, observando-se também variações intra e interindividuais na quantificação da Sa e da So. Nesta situação a utilização do padrão interno Sa C:20 simplifica a quantificação. O seu uso é, no entanto, desnecessário quando, para se detectar a inibição da Sa N-aciltransferase induzida pelas FBs, se utiliza a elevação do rácio Sa/So e não as bases esfingóides isoladamente [14, 23, 25, 33].

A metodologia de Riley *et al.* [23] foi seguida por outros autores [32-36], embora com algumas modificações,

nomeadamente no que diz respeito à adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à amostra [14, 32].

Numa tentativa de melhoramento do processo anterior, alguns autores optaram pelo recurso à hidrólise ácida com a finalidade de libertar as bases esfingóides a partir dos esfingolípidos complexos [37].

Na determinação de Sa e So em soro de ratos BDIV e de humanos alguns autores optam pelo acetato de etilo [38, 39] que permitiu reduzir o tempo dispendido no processo extractivo e obtenção de recuperações mais elevadas. Não obstante, a sensibilidade deste método na análise de soro humano não é completamente satisfatória [38].

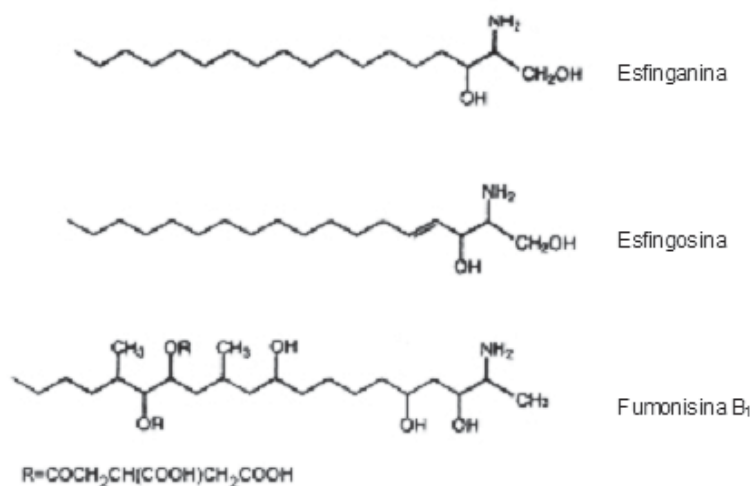


Figura 4 Estrutura química da esfinganina, esfingosina e fumonisina B<sub>1</sub>

Shephard e Westhuizen [40] adaptaram o método que Solfrizzo *et al.* [14] usaram para a determinação do rácio Sa/So na urina, para procederem à análise no soro, defendendo que a determinação de bases esfingóides nesta matriz permite ultrapassar o obstáculo levantado pelos baixos níveis de Sa presentes na urina de indivíduos do género masculino. Após desproteinização do soro com MeOH, centrifugação, mistura com  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a extracção foi efectuada com  $\text{CHCl}_3$ . Esta metodologia foi seguida na análise do rácio Sa/So em plasma e urina de populações rurais da África do Sul expostas a FBs [41].

Para obviar o problema das baixas concentrações de Sa livre na urina nos indivíduos do género masculino [14, 39], o que inevitavelmente origina

baixas sensibilidades, recorre-se ao aumento do volume da amostra. Assim, Qui e Liu [25] e Garren *et al.* [39] extraíram 2 mL de urina de indivíduos do género feminino e 40-60 mL de urina de indivíduos do género masculino.

#### PURIFICAÇÃO

A grande maioria dos autores não recorre à purificação dos extractos [23-25, 32-35, 37, 38, 39, 42]. Porém outros optam por SPE com uma minicoluna de sílica gel [14, 43], que permite reduzir o tempo de análise comparativamente com os que recorrem à hidrólise alcalina. A eluição das bases esfingóides é efectuada com  $\text{CHCl}_3$ -MeOH- $\text{NH}_4\text{OH}$  e o resíduo foi redissolvido em MeOH- $\text{H}_2\text{O}$ .

repouso após a adição do agente derivatizante.

Tal como a extracção, o processo de derivatização reportado por alguns autores [23, 32, 33] é também complexo, uma vez que, após adição de OPA, envolve a centrifugação.

Yoo *et al.* [37] desenvolveram um processo de derivatização simplificado, ressuspendendo o resíduo de bases esfingóides livres em tampão da fase móvel seguido de adição de OPA. Relativamente às bases esfingóides dos esfingolípidos complexos, o resíduo é redissolvido em etanol seguido de diluição em tampão da fase móvel e adição de OPA.

Solfrizzo *et al.* [14] recorreram a um processo de derivatização com OPA mais simples. O método de extracção e de derivatização proposto por estes autores demora, na sua totalidade, 2 horas por oposição ao método de Riley *et al.* [23] que necessita de 9 horas para a sua execução.

A derivatização com OPA é usada rotineiramente na medição dos níveis de bases esfingóides, uma vez que o facto de apresentar boa resolução no modo de fase reversa permite uma quantificação reprodutível. A reacção ocorre com o grupo amina primário das bases esfingóides, formando-se um fluoróforo isoindole, na presença de MCE. Contudo, por vezes, os derivados OPA são instáveis à temperatura ambiente, podendo esta instabilidade ser parcialmente explicada pela desintegração das estruturas isoindole e, por outro lado, pela oxidação experimentada ao longo do tempo pelo MCE. Deste modo, metodologia mais sensível e estável é fundamental na análise de pequenas quantidades de amostra ou amostras com conteúdo reduzido de bases esfingóides [24]. Com o objectivo de aumentar a referida estabilidade, alguns autores optam pela refrigeração o que permite que os derivados permaneçam estáveis durante 24 horas [37, 40].

Cho *et al.* [24] obviaram este problema usando NDA. O princípio desta derivatização é a reacção do NDA, a  $60^\circ\text{C}$ , na presença do ião cianeto, com o grupo amina das bases esfingóides,

formando-se um derivado 1-ciano-2-*n*-alquil-benzoisindole (CBI), uma estrutura altamente fluorescente (Figura 5). Comparativamente à derivatização com OPA, a fluorescência dos derivados OPA diminui 36,8% [24]. Situação análoga foi verificada por Lino *et al.* [44] na análise de amostras de milho e seus derivados. A intensidade da fluorescência, apresentada pelo NDA é também maior [24].

No que concerne às colunas analíticas, todos os procedimentos para LC utilizam colunas de fase reversa  $C_{18}$  para separar as bases esfingóides, já que estas permitem uma eficiência elevada na análise dos derivados OPA, permitindo também uma pressão reduzida e boa estabilidade [14]. Em relação à escolha das dimensões da coluna observa-se alguma disparidade (Tabela 2).

Diversos métodos de LC-FD estão disponíveis para a análise de Sa e de So. No entanto, as interferências provenientes dos diferentes componentes das amostras dificultam uma quantificação precisa e exacta das bases esfingóides. Adicionalmente, estes procedimentos são morosos e complexos, requerendo a execução de inúmeros passos [46].

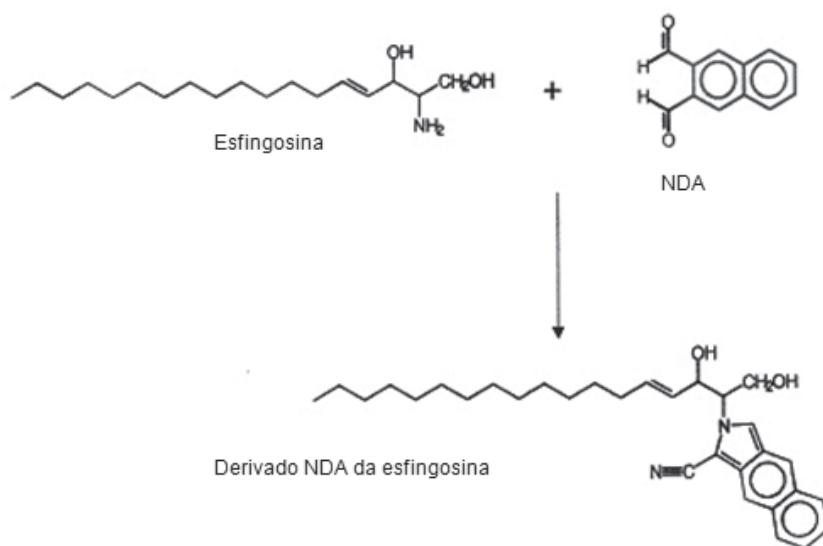


Figura 5 Reacção de derivatização com NDA

## DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

A cromatografia líquida (LC) é a técnica analítica de separação mais usada. A razão desta popularidade, além de residir na sua elevada sensibilidade, na sua capacidade para efectuar determinações precisas e de separar espécies não voláteis, deve-se sobretudo ao facto de possuir uma grande aplicabilidade a substâncias com interesse primordial para a indústria e na investigação científica [45].

Em 1991, Wang *et al.* [42] reportaram, pela primeira vez, o mecanismo pelo qual as FBs inibem a biossíntese de novo dos esfingolípidos. O uso de LC permitiu analisar a massa das bases de cadeia longa.

A cromatografia líquida com detecção por fluorescência (LC-FD) tem sido usada por inúmeros investigadores para determinar a quantidade relativa de So e Sa livres no soro, urina e tecidos variados [14, 23, 25, 32, 33, 37, 38, 39, 41-43].

Dois tipos de eluição são usados, isocrática [23, 24, 32-34, 37, 40, 41] e gradiente [14, 25, 35, 38, 39, 43]. Em ambas as eluições o solvente mais utilizado é o metanol, verificando-se, no entanto, variações nas misturas utilizadas (Tabela 2). Outros autores recorrem ao acetonitrilo [24]. Solfrizzo *et al.* [14] não registaram diferenças nos cromatogramas usando uma fase móvel em cuja composição entrava ou não tampão fosfato de potássio. Consideram que este tampão, usado por Riley *et al.* [23], entre outros autores, não é necessário já que os derivados OPA-Sa e OPA-So não possuem grupos ionizáveis, ao contrário do que sucede com as FBs.

A lavagem da coluna com ACN [33] ou MeOH [14] entre cada injeção é importante para impedir a eluição de picos interferentes.

Os fluxos adoptados variam, sendo o mais utilizado o de 1 ml/min. O mesmo acontece com os comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) e de emissão ( $\lambda_{em}$ ) que variam de acordo com o reagente de derivatização empregue (Tabela 2).

A espectrometria de massa (LC-MS) é uma ferramenta eficiente permitindo elevadas selectividade e sensibilidade [45], tendo também bastante aplicabilidade na análise de FBs [12, 31, 47, 48].

Seefelder *et al.* [45] reportaram metodologia analítica rápida e precisa para a determinação de Sa e de So em culturas celulares do epitélio renal humano usando cromatografia líquida com ionização por *electrospray* e detecção por espectrometria de massa (LC-ESI-MS). A separação cromatográfica foi realizada numa coluna analítica de fase reversa  $C_{18}$  usando gradiente binário de ácido trifluoroacético (TFA) em  $H_2O$  e de TFA em MeOH (fluxo de  $200\mu L/min$ ). A ionização por *electrospray* foi efectuada com uma voltagem de 3,5kV e a  $200^\circ C$ , tendo o  $N_2$  sido usado como sheath e como gás auxiliar. O detector de massa modo *selected ion monitoring* (SIM), detectou íões positivos  $[M+H]^+$  de So ( $m/z$  300), Sa ( $m/z$  302) e PSO ( $m/z$  318). A aplicação deste método permitiu um LOD de 10 pg para a So e de 25 pg para a Sa.

A cromatografia em camada fina (TLC) e métodos radioactivos têm sido usados. Através destas técnicas foi possível verificar que a interrupção do metabolismo dos esfingolípidos seria um evento crítico em doenças associadas ao consumo de FBs [42]. Na análise de lípidos as células expostas a FBs durante 0-4 dias foram depois colocadas num meio com  $[^{14}C]$  serina na presença ou ausência de FBs. Após incubação de 2 a 16 horas, as células foram retiradas do meio e os lípidos extraídos e sujeitos a uma hidrólise ácida. A Sa e a So resultantes foram então separadas por TLC em placas de sílica gel, desenvolvidas com  $CHCl_3-MeOH-NH_4OH$ , e o perfil radioactivo determinado por

**Tabela 2** Condições cromatográficas por LC para a determinação de bases esfingóides em amostras biológicas

Coluna Analítica				Fase móvel		Fluxo (mL.min <sup>-1</sup> )	λ(nm)		Gama de linearidade	Limite de detecção	Referência
Tipo	Comprimento (cm)	d.i. (mm)	Tamanho partícula (µm)	Eluição isocrática	Eluição gradiente		OPA	NDA			
RP-C <sub>18</sub>	10	8	4	MeOH (89-90%):tampão fosfato potássio 0,005M (10-11%), pH 7,0		2	Exc: 335-340 Em: 440-255		-	-	[23, 37]
RP-C <sub>18</sub>	10	8	4	MeOH: tampão fosfato potássio (0,005M) (93:7) pH 7,0		2	Exc: 335-340 Em: 440-255		-	-	[33]
RP-C <sub>18</sub>	15	4,6	5		A-MeOH:H <sub>2</sub> O (9:1), 13min B-MeOH, 5min	1	Exc: 335 Em: 440		-	-	[14, 43]
RP-C <sub>18</sub>	25	4,6	5		A-K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (0,07M):MeOH (1:9) B-MeOH	1	Exc: 340 Em: 355		-	-	[38]
RP-C <sub>18</sub>	15	4,6	5	MeOH:H <sub>2</sub> O (90:10)		1,5	Exc: 340 Em: 355		-	0,02 (rácio)	[40]
RP-C <sub>18</sub>	15	4,6	5	MeOH:H <sub>2</sub> O (91:9)		1	Exc: 340 Em: 355		-	-	[41]
RP-C <sub>18</sub>				MeOH:tampão fosfato potássio (5mM) (91:9), pH7,4					-	-	[34]
RP-C <sub>18</sub>				MeOH:H <sub>2</sub> O (91:9)		2			-	-	[32, 36]
RP-C <sub>18</sub>	15	3,9	4		A- 0,07M K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -MeOH (1:9) B- MeOH	1	Exc: 335 Em: 440		0,1 a 0,3 ng	♀: 0,15ng/mL ♂: 0,005ng/mL	[25]
RP-C <sub>18</sub>	15	4,6		ACN:H <sub>2</sub> O (87%) ACN:H <sub>2</sub> O (90%)		1	Exc:340 Em:455	Exc:252 Em:483	0,1 pmol	10 a 50 pmol	[24]
RP-C <sub>18</sub>	25	4,6	5		A - K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (0,07M): MeOH(1:9) B- MeOH	1	Exc: 335 Em: 440		-	-	[39]

- Informação não disponível

scanning radiométrico e contagem de cintilação, sendo as bases esfingóides visualizadas com ninhidrina.

Na medição da actividade relativa da So N-acetiltransferase em hepatócitos intactos as células foram incubadas com FB<sub>1</sub> e depois com [3H]-So. Os lípidos foram então extraídos e as [3H]-ceramidas da [3H]-So foram separadas usando TLC com placas de sílica desenvolvidas em éter dietílico-MeOH e visualizadas com vapor de iodo e a quantidade de material marcado determinada por contagem de cintilação [42].

Os resultados obtidos por Yoo *et al.* [37] foram confirmados por TLC. Assim, os lípidos obtidos na hidrólise ácida e não derivatizados foram separados em placas de sílica gel desenvolvidas com CHCl<sub>3</sub>-MeOH-NH<sub>4</sub>OH e as bases Sa e So visualizadas recorrendo a vaporização com ninhidrina.

## CONCLUSÕES

Métodos sensíveis e confiáveis para a determinação de fumonisinas e do rácio Sa/So, biomarcadores para as fumonisinas em diferentes matrizes biológicas, são de absoluta necessidade para avaliar o grau de exposição humana e animal.

Atendendo à complexidade das técnicas extractivas e de purificação disponíveis,

são desejáveis outras incursões no sentido de aumentar a especificidade e, simultaneamente, minorar os custos e a morosidade.

De entre os vários métodos abordados neste artigo, a LC com derivatização pré-coluna e detecção fluorimétrica é mais amplamente utilizada na determinação e quantificação de fumonisinas.

Espera-se que, com o desenvolvimento científico, a LC-MS se torne numa técnica mais sensível, menos onerosa e, em consequência, mais disponível para efectuar estes estudos, já que permite a análise directa de extractos, sem recurso à derivatização, e a respectiva confirmação. Espera-se ainda que a metodologia permita cada vez mais uma quantificação precisa e exacta de biomarcadores para que a avaliação da exposição seja o mais fiável possível.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FCT e POCTI (FEDER) a bolsa de doutoramento SFRH/BD/19382/2004 concedida a Liliana J. G. Silva.

## REFERÊNCIAS

[1] C.P. Woloshuk, W. Shim, *Appl. Environ. Microbiol.* **67** (2001) 1607-1612.

[2] P.M. Scott, G. A. Lawrence, *J. Food Protection* **58** (1995) 1379-1382.

[3] J.-A. Seo, Y.-W.Lee, *Appl. Environ. Microbiol.* **65** (1999) 1331-1334.

[4] R. Labuda, D. Tančinova, K. Hudec, *Ann. Agric. Environ. Med.* **10** (2003) 61-66.

[5] C.M. Lino, L.J.G. Silva, A.S. Pena, *Rev. Port. Ciênc. Vet.* **99** (2004) 181-192.

[6] K.A. Voss, R.T. Riley, W.P. Norred, C.W. Bacon, F.I. Meredith, P.C. Howard, R.D. Plattner, T.F.X. Collins, D.K.Hansen, J.K. Porter, *Environ. Health. Perspectives* **109** (suppl. 2) (2001) 259-266.

[7] M.R. Carratù, T. Cassano, A. Coluccia, P. Borracci, V. Cuomo, *Toxicology Letters* **140-141** (2003) 459-463.

[8] E.E. Creppy, P. Chiarappa, I. Baudrimont, P. Borracci, S. Moukha, M.R. Carratù, *Toxicology* **201** (2004) 115-123.

[9] K. Meyer, K. Mohr, J. Bauer, P. Horn, M. Kovács, *Food Add. Contam.* **20** (2003) 639-647.

[10] M.E. Stack, *J. AOAC Int.* **81** (1998) 737-740.

[11] IARC (International Agency For Research On Cancer) in IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans **82** (2002) 301-366. IARC, Lyon, France.

[12] T. Cirillo, A. Ritieni, F. Galvano, R.A. Cocchieri, *Food Add. Contam.* **20** (2003) 566-571.

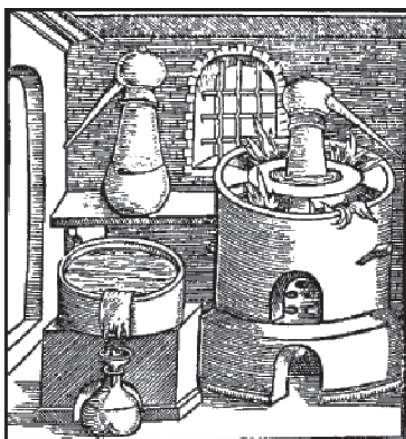
[13] P.H. Shetty, R.V. Bhat, *J. Chromatography B* **705** (1998) 171-173.

[14] M. Solfrizzo, G. Avantaggiato, A. Visconti, *J. Chromatography B* **692** (1997) 87-93.

[15] P.C. Turner, P. Nikiema, C.P.Wild, *Mutation Research* **443** (1999) 81-93.

- [16] H. Crews, G. Alink, R. Andersen, V. Braesco, B. Holst, G. Maiani, L. Ovesen, M. Scotter, M. Solfrizzo, R. van den Berg, H. Verhagen, G. Williamson, *British Journal of Nutrition* **86** (suppl. 1) (2001) s5-s35.
- [17] G.S. Shephard, P.W. Snijman, *Food Chem. Toxicol.* **37** (1999) 111-116.
- [18] D.B. Prelusky, J.D. Miller, H.L. Trenholm, *Food Add. Contam.* **13** (1996) 155-162.
- [19] P.K. Chelule, N. Gqaleni, A. A. Chuturgoon, M.F. Dutton, *Biomarkers* **5** (2000) 1-8.
- [20] G.S. Shephard, P.G. Thiel, E.W. Sydenham, *J. Chromatography A* **692** (1995) 39-43.
- [21] G.S. Shephard, P.G. Thiel, E.W. Sydenham, *J. Chromatography* **574** (1992) 299-304.
- [22] V. Sewram, N. Mshicileli, G.S. Shephard, W.F.O. Marasas, *Biomarkers* **8** (2003) 110-118.
- [23] R.T. Riley, E. Wang, A.H. Merrill, *J. AOAC Int.* **77** (1994) 533-540.
- [24] Y.-H. Cho, H.-S. Yoo, J.-K. Min, E.-Y. Lee, S.-P. Hong, Y.-B. Chung, Y.-M. Lee, *J. Chromatography A* **977** (2002) 69-76.
- [25] M. Qiu, X. Liu, *Food Add. Contam.* **18** (2001), 263-269.
- [26] M.R. Buim, A.P.F.R.L. Bracarense, I.G. Guimarães, O. Kawamura, Y. Ueno, E.Y. Hirooka, *Nat. Toxins* **7** (1999) 279-282.
- [27] C.R. Pozzi, J.R.P. Arcaro, I.A. Júnior, H. Fagundes, B. Corrêa, *Ciência Rural* **32** (2002) 901-907.
- [28] V. Sewram, J.J. Nair, T.W. Nieuwoudt, W.C. Gelderblom, W.F. Marasas, G.S. Shephard, *J. Anal. Toxicol.* **25** (2001) 450-455.
- [29] G.S. Shephard, P.G. Thiel, E.W. Sydenham, P.W. Snijman, *Food.Chem.Toxic.* **33** (1995) 591-595.
- [30] R.D. Plattner, *Nat. Toxins* **7** (1999) 365-370.
- [31] W. Xie, C.J. Mirocha, J. Chen, *J. Agric. Food Chem.* **45** (1997) 1251-1255.
- [32] S. Ribar, M. Mesarié, M. Baumen, *J. Chromatography B* **754** (2001) 511-519.
- [33] G.S. Shephard, L. Westhuizen, P.G. Thiel, W.C.A.; Gelderblom, W.F.O. Marasas, D.J. Schalkwyk, *Toxicon* **34** (1996) 527-534.
- [34] E. Wang, W.P. Norred, R.T. Riley, F.I. Meredith, A.H.Jr. Merrill, *J. Nutrition* **129** (1999) 214-220.
- [35] C.C. Abnet, C.B. Borkowf, Y.-L. Qiao, P.S. Albert, E. Wang, A.H. Merrill, S.D. Mark, Z.-W. Dong, P.R. Taylor, S.M. Dawsey, *Cancer Causes and Control* **12** (2001) 821-828.
- [36] S.T. Tran, J.D. Bailly, D. Tardicu, S. Durand, G. Benard, P. Guerre, *Chemico-Biological Interactions* **146** (2003) 61-72.
- [37] H.-S. Yoo, W.P. Norred, R.T. Riley, *Toxicology in vitro* **10** (1996) 77-84.
- [38] M. Castegnaro, L. Garren, D. Galendo, W.C.A. Gelderblom, P. Chedule, M.F. Dutton, C. P. Wild, *J. Chromatography B* **720** (1998) 15-24.
- [39] L. Garren, D. Galendo, C.P. Wild, M. Castegnaro, *Food Add. Contam.* **18** (2001) 850-856.
- [40] G.S. Shephard, L. Westhuizen, *J. Chromatography B* **710** (1998) 219-222.
- [41] L. Westhuizen, N.L. Brown, W.F.O. Marasas, S. Swanevelder, G.S. Shephard, *Food Chem. Toxicol.* **37** (1999) 1153-1158.
- [42] E. Wang, W.P. Norred, C.W. Bacon, R.T. Riley, A.H.Jr. Merrill, *The Journal of Biological Chemistry* **266** (1991) 14486-14490.
- [43] M. Solfrizzo, S.N. Chulze, C. Mallmann, A. Visconti, A. Girolamo, F. Rojo, A. Torres, *Food Add. Contam.* **21** (2004) 1090-1095.
- [44] C.M. Lino, L.J.G. Silva, A.S. Pena, *Anal. Bioanal. Chem.* **384** (2006) 1214-1220.
- [45] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, In Principles of Instrumental Analysis 5th; Brace College Publishers; Hartcourt, Philadelphia, 1998, p.725.
- [46] W. Seefelder, G. Schwerdt, R. Freuding, M. Glekle, H.-U. Humpf, *J. Chromatography B* **780** (2002) 137-144.
- [47] S.M. Musser, R.D. Plattner, *J. Agric. Food Chem.* **45** (1997) 1169-1173.
- [48] D. Royer, H.-U. Humpf, P.A. Guy, *Food Add. Contam.* **21** (2004) 678-692.

## CURIOSIDADES HISTÓRICAS



Destilação, *Alchemiae Gebri Arabis ...*, 1545.

«A coisa primordial na alquimia é que se pode realizar trabalhos práticos e conduzir experiências, quem não faz trabalhos práticos nem faz experiências nunca dominará a alquimia».

Jābir ibn Hayyān, conhecido pelo seu

nome latinizado Geber, o pai da alquimia árabe, escreveu 22 tratados alquímicos. Desenvolveu métodos básicos que descreveu nos seus livros, nomeadamente técnicas de purificação e separação como fusão, sublimação, cristalização fraccionada, filtração - destilação sem fogo ou *destillatio per filtrum* - calcinação e destilação (simples, fraccionada e por arrastamento de vapor). Desenvolveu ainda vários instrumentos para o seu trabalho alquímico, nomeadamente o alambique com que destilou o espírito do vinho, o al kohl.

Ao estudar várias reacções químicas notou que numa reacção química estão envolvidas quantidades bem determinadas dos reagentes. A descoberta dos ácidos clorídrico e nítrico é atribuída por muitos historiadores a Geber que os teria descoberto destilando vários sais na presença de ácido sulfúrico - Zayt al-Zaj, ou óleo de vi-

tríolo. A ele também é creditada a descoberta do ácido cítrico (existente em limões e outros citrinos), ácido acético (vinagre), ácido tartárico (do resíduo de fabricação de vinho), o uso de dióxido de manganês na fabricação de vidro - um processo ainda hoje utilizado - e a introdução de termos químicos como ál-cali (alcalino).

Na Idade Média, os seus tratados de alquimia, como o *Kitab al-Kimya*, o Livro da Composição Alquímica, traduzido por Robert de Chester em 1144, e o *Kitab as-Sab'een* introduzido por Gerard de Cremona nos finais do século XII, influenciaram marcadamente os alquimistas europeus. Marcelin Berthelot traduziu ainda outros livros de Jābir ibn Hayyān sob os títulos de Livro do Reino, Livro das Balanças e Livro do Mercúrio Oriental.

PS



## ANIVERSÁRIO DO PRIMEIRO PLÁSTICO

MARIA ELVIRA CALLAPEZ\*

No passado mês de Junho comemorou-se o primeiro centenário daquele que viria a ser considerado um material ubíquo, indispensável, um verdadeiro símbolo de tecnologia do século XX. Referimo-nos ao plástico, um polímero que pode ser moldado em múltiplas formas. É inegável que nas sociedades industriais se encontram plásticos por todo o lado. E, mesmo em países subdesenvolvidos, a utilização dos plásticos é uma realidade e, por vezes, pelos piores motivos, como ilustra a inundação causada pelo entupimento dos sistemas de drenagem pelos plásticos (Figura 1).



Figura 1 Homem recolhendo sacos de plástico [1] (Cortesia de Panos Pictures)

Por isso não é excessivo mencionar que as expressões “era dos plásticos”, “idade dos plásticos”, “revolução dos plásticos” são exaustivamente recorrentes. Basta olharmos para nós próprios, para o que vestimos, para o que comemos, para os objectos do nosso dia a dia, em casa ou no trabalho, para comprovarmos aquelas designações ...

Foi no dia 19 de Junho de 1907 que Leo Hendrik Baekeland (1863-1944), um químico norte-americano de origem belga (que renunciou a uma car-

reira universitária, em Ghent, para se dedicar à indústria, nos Estados Unidos da América), anotou no seu caderno de laboratório a reacção química que viria a revolucionar o mundo industrial.<sup>1</sup>

Acabava de sintetizar, por reacção entre o fenol e o formaldeído, a *baquelite* (baquelite), o primeiro plástico, material totalmente sintético, feito pelo homem.<sup>2</sup> Criado o novo material, muitos outros se lhe seguiram e como em qualquer revolução, alguns encontraram obstáculos tendo vindo a desencadear sentimentos tão ambiva-

lentes e antagónicos, como simpatia e desprezo, amor e ódio!

Certamente a frase “Just one word: Plastics” pouco ou nada significará para a maioria dos jovens portugueses ou de outras nacionalidades, mas alguns dos seus pais e avós talvez conheçam o episódio sobre os plásticos, mostrado no filme “The Graduate”, datado de 1968. Bem conhecido dos norte-americanos, este filme mostra na sua cena de abertura um Dustin Hoffman, recém graduado, tímido, inexperiente, a receber o conselho de

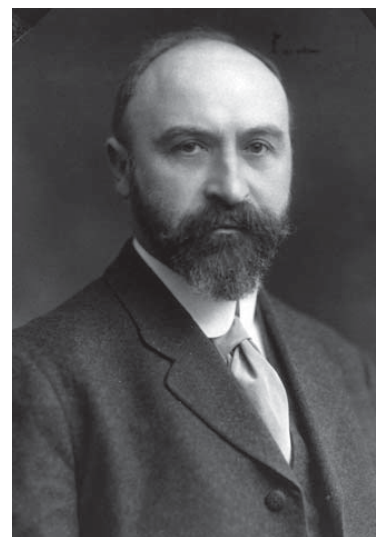


Figura 2 Leo Hendrik Baekeland [2] (Cortesia de Chemical Heritage Foundation Collections)

um amigo empresário sobre uma opção para a sua futura carreira profissional: “I just want to say one word to you. Just one word ... Plastics ... There’s a great future in plastics”.



Quality furniture leads a charmed and charming life surfaced with **Catalin LAMINATING RESINS**

Out to lunch: an all-plastic dining room, 1963.

Figura 3 Uma sala de jantar de plástico, 1963 [3] (Cortesia de Nature Publishing Group)

Embora, no contexto do filme, os plásticos simbolizem o materialismo banal da classe média e a sua su-

\* Centro Interuniversitário de História das Ciências e da Tecnologia (CIUHCT), FCT, e University of California, Berkeley, Office for History of Science & Technology  
mariaelvira.callapez@berkeley.edu

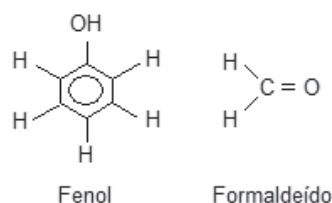
*perificalidade como produto*, o que é certo é que os plásticos, actualmente, estão presentes em todos os lugares e, goste-se ou não deles, o seu volume de produção, em 1979, ultrapassou o do aço, o símbolo da revolução industrial [4,5]! É por isso que os plásticos, tal como aconteceu com a pedra, o bronze, o ferro e o aço, conseguiram atingir um reinado sob a designação de “Era do Plástico”.

Os plásticos penetram diariamente nas nossas vidas, no nosso quotidiano sob as mais diversas formas e funções. Mesmo aqueles que possuem uma imagem negativa dos plásticos, utilizando o adjectivo plástico como sinónimo de falso, superficial, trivial, artificial e aliando, no plano cultural, a palavra “plásticos” a “plasticidade” de uma sociedade, caracterizada por certo artificialismo, por padrões comportamentais postíços, *destituídos de conteúdo e valores*, usam diariamente e inúmeras vezes os objectos de plástico. Estando o mundo contemporâneo de tal ordem rodeado de plásticos, porque é que o grande público, desde as classes mais favorecidas até às menos favorecidas economicamente, passando por velhos, jovens, rurais e urbanos, não olha para eles como uma classe especial de materiais [5]? O que sabe o cidadão comum sobre os plásticos e as suas vantagens? Talvez para a maioria o plástico esteja associado apenas a objectos baratos, que se compram em qualquer loja e em qualquer lugar. No entanto, estes objectos devem muito à investigação científica e tecnológica. Os plásticos são materiais/polímeros sintéticos e, como tal, não são construídos pela natureza mas sim construídos pelo homem, fruto do enorme esforço, imaginação e investigação de várias gerações de cientistas [6,7]. Para produzir os materiais sintéticos, o homem pode fazer uma lista de propriedades que gostaria de incorporar num material e, dentro de certos limites, pode personalizar esse material [6]. Porém, tal tarefa exige o maior investimento, seja do químico mais criativo, do físico, do engenheiro, do designer, do historiador, num campo

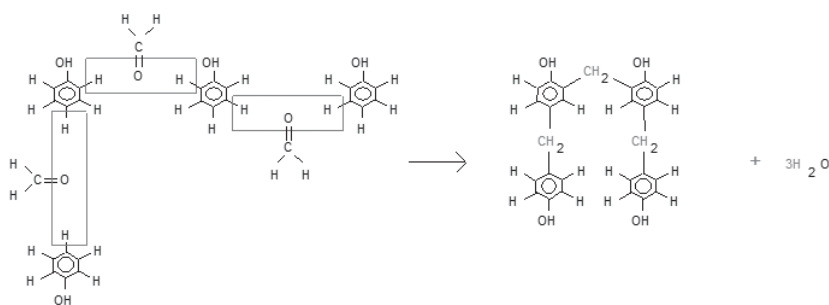
cada vez mais aberto à exploração de novos materiais e aperfeiçoamento dos existentes.

Porquê e como surgiram os plásticos? Quais as motivações que estiveram na origem da sua produção? Uma das razões passou pela necessidade de encontrar materiais mais baratos e mais disponíveis do que os tradicionais. O exemplo mais famoso é o do norte-americano John Wesley Hyatt que “descobriu”, em 1870, o celulóide, um semi-sintético, resultante de uma modificação química da celulose.<sup>3</sup> Este semi-sintético “substituiu” o marfim utilizado no fabrico das bolas de bilhar e rapidamente os seus artigos começaram a ser apreciados e utilizados pelas classes mais abastadas durante a faustosa época vitoriana. O celulóide, apesar de ter encontrado inúmeras aplicações, era inflamável. Na memória de muitos de nós, permanecerá a triste imagem, passada no “Cinema Paraíso”, filme produzido em 1988 por Giuseppe Tornatore, das labaredas de um violento fogo devidas ao incêndio do filme de celulóide.

Depois do celulóide, a grande descoberta foi a baquelite, levada à grande produção em 1910. Tal como Hyatt, Baekeland andava à procura de um substituto para o “shellac”, um material caro e muito requisitado devido às suas propriedades isoladoras. Durante as suas pesquisas e trabalhos laboratoriais obteve a baquelite, por reacção de condensação entre o fenol e o formaldeído (Figuras 4 e 5).



**Figura 4** Estruturas químicas do fenol e do formaldeído



**Figura 5** Esquema de condensação da baquelite

Já antes de Baekeland outros químicos tinham tentado esta reacção mas obtinham substâncias duras, difíceis de moldar e por isso com pouca utilidade.<sup>4</sup> Porém, ao contrário dos seus antecessores, Baekeland percebeu que só impondo condições de temperatura e pressão específicas conseguia controlar a dureza das suas resinas e portanto moldá-las. E foi em resultado desse longo trabalho de investigação sistemática que obteve uma resina moldável, insolúvel e infusível – a baquelite - com boas propriedades eléctricas e mecânicas, com potencialidades comerciais, que de imediato encontrou inúmeras aplicações, nomeadamente, nas indústrias eléctrica, de telecomunicações, automóvel e da rádio.

A partir do aparecimento da baquelite, tanto o período inter-guerras como o pós-guerra assiste à massificação do consumo de plásticos (termoplásticos) como os aminoplásticos, o poliestireno, o policloreto de vinilo, o polietileno, os acrílicos, o “teflon”, etc.<sup>5</sup> Os termoplásticos, materiais bastante significativos no período pós II Guerra Mundial, foram substituindo os termoendurecíveis, dominantes durante o período Inter-Guerras. De materiais “estáveis, inertes e quase imortais”, cuja formação sob a pressão e temperatura se caracterizava por um processo irreversível, passou-se para materiais “instáveis, facilmente fundidos e moldáveis” [8]. Para Jeffrey Meikle, professor de estudos americanos e história de arte, os termoplásticos reflectem “*an expansive culture of impermanence*” [8]. Esta mudança de algo permanente para algo instável, leva Meike metaforicamente a considerar que “ (...) *plastic became a means of creating an abundance ephemeral waste. A thermoset world melted into thermoplasticity*” [8].

Estes materiais adquirem, assim, maturidade e independência e deixam de ser vistos como “ersatz”, materiais triviais, de segunda categoria, inferiores, de substituição, de imitação e até se lhes atribui o estatuto de nobreza. Numa imagem metafórica interessante, é inclusivamente o primeiro plástico, a baquelite, a ser elevado a essa condição: “*the aristocrats of plastics – if the industry can be considered old enough to have an aristocracy – are the phenolics, of which Bakelite is the sire*” [9]. De facto, sempre que provam ser os melhores para fins específicos, os plásticos têm ganho a competição com os materiais tradicionais (vidro, ferro, madeira, ligas metálicas, pedra, porcelana, etc.).

Após a Segunda Guerra Mundial a indústria de plásticos, nomeadamente a americana, importunada com a imagem negativa sobre os seus materiais, devido a algumas más aplicações dos plásticos, lançou uma campanha a seu favor traduzida em editoriais como “*Let’s use the word “Plastics” with pride! Let’s kill all thought of plastics as substitutes. Let’s emphasize their tremendous importance in peace and war. Use the Word “Plastics” with Pride!*” ... “*Image please*” ... “*What does the public know of plastics?*” [10] Paradoxalmente ou não, os plásticos dificilmente poderão ser destronados porque cada vez mais a inovação científica e tecnológica permite, a um ritmo extraordinário, o desenvolvimento de novos plásticos, novos processos, novas aplicações e com as características que se pretende.

Por outro lado, em resultado das suas particularidades, os plásticos, materiais de inovação, dão azo à mais proveitosa imaginação. Por exemplo, se existisse um mundo sintético, colorido, constituído por continentes de plástico (Synthetica – Figura 6), habitados pelo “homem de plástico” tal como utopicamente idealizado, respectivamente, na *Fortune* e na *Science Digest*, no início de 1940, haveria um mundo perfeito, independente de recursos naturais localizados, em que o homem faria tudo à sua medida para satisfação das suas necessidades [11,12]. Conceberia um mundo mais brilhante, mais igual na distribuição dos meios materiais, mais limpo, e

não existiriam críticas e acusações aos plásticos de agentes poluidores de rios, mares, solos, entre outros.

sente no nosso quotidiano, porventura só atrai a nossa atenção no âmbito da discussão sobre poluição ambiental,

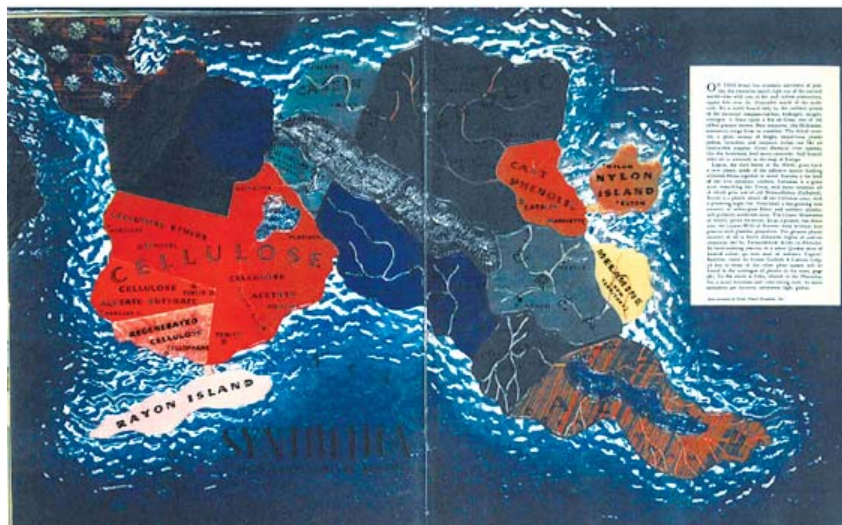


Figura 6 “Synthetica: A New Continent of Plastics”, *Fortune*, Outubro de 1940

Diferente do cenário do mapa “Synthetica” onde se destaca uma geografia, bem delineada, dos países sintéticos, outro exemplo do reino da ficção, conduz-nos ao “An American Dream of Venus” (Figura 7). Aqui surge uma panóplia de objectos de plástico que, nas palavras de Meikle, parecem desafiar qualquer razão [13]. Eles parecem surgir do nada, escapando do domínio dos materiais naturais e espalham-se sobre o torso de uma deusa de acrílico, a Vénus de plástico, e pelo ar, à sua volta, criando uma imagem que “*promised an American dream of shifting shapes, an irrational phantasmagoria of ungrounded, disconnected images, all in brilliant synthetic colours, a carnival of material desire*” [13].

resíduos tóxicos, co-incineração e ser ou não biodegradável. Apesar desta estranha relação entre os plásticos e o público, faz todo o sentido transpor para a actualidade a questão levantada nos idos 1970s “*(...) if they hate plastics so much, how come they’re buying more and more of it?*” [14] Ora, consomem-se cada vez mais plásticos pelos benefícios que estes materiais sintéticos oferecem não só em termos de custos de fabrico, como também devido à facilidade com que esta área se desenvolve ao aperfeiçoar as técnicas de fabrico e ao produzir novos e melhores materiais. Apesar de, por vezes, se comparar estes materiais ao “camaleão”, por “imitarem” o vidro, o ferro a madeira, a porcelana, a lã, o mármore, a pedra, o metal, podemos assegurar que, em consequência das



Figura 7 “An American Dream of Venus”, *Fortune*, Outubro de 1940

O plástico, por ser visto como um material milagroso e por estar tão pre-

inovações científica e tecnológica, os plásticos têm adquirido notoriedade

e importância social e económica, graças à sua versatilidade e possibilidades técnicas superiores. Corroborando as previsões lançadas em 1940 por Yarsley e Couzens, hoje em dia é mais comum perguntar-se que tipo de plástico se vai utilizar para produzir um artigo, do que o tipo de material que se vai usar ... [12]. Sem exagero, os plásticos continuarão a surpreender-nos por muito tempo pois este é, sem dúvida, um campo em constante evolução e progresso.

## NOTAS

<sup>1</sup> Já em 1899, Baekeland inventara o *Velox*, um papel para fotografia, façanha que o fez ganhar uma fortuna.

<sup>2</sup> A baquelite é um termoendurecível ou termoestável. São termoendurecíveis, os polímeros que endurecem durante o seu processo de fabrico e moldagem a quente. Solidificam formando um corpo sólido e estável, o que impede a sua posterior re-utilização. Portanto, não podem ser novamente transformados, i. e., amolecidos e moldados. Na sua forma de emprego são duros e rígidos e decompõem-se ao serem aquecidos acima de uma determinada temperatura. Exemplos: resina, ureia-formaldeído, as resinas epóxi, a borracha vulcanizada e alguns poliuretanos. Sobre este assunto cf. Tese de mestrado defendida em 1998, na FCT-UN: Maria Elvira Callapez, *A Origem da Indústria Transformadora de Plásticos em Portugal*, Monte de Caparica/Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 1998; Maria Elvira Callapez, *Os Plásticos em Portugal – A Origem da Indústria Transformadora*, Editorial Estampa, Lisboa, 2000.

<sup>3</sup> Já em 1862, o inglês Alexander Parkes tinha sintetizado a Parkesine, também um semi-sintético, derivado da celulose, mas com propriedades inferiores às do celulósido. Cf. Maria Elvira Callapez, op. cit., *A Origem da Indústria Transformadora de Plásticos em Portugal*.

<sup>4</sup> Antes da descoberta de Baekeland, químicos como Sir James Swinburne, Adolf von Baeyer, Werner Kleeberg e Adolf Luft, entre outros, produziram massas duras e viscosas através da reacção do fenol com o formaldeído, mas nunca se aperceberam das potencialidades desses produtos (S. T. I. Mossman e P. J. T. Morris, *The Development of Plastics*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994).

<sup>5</sup> Estes materiais pertencem à categoria dos termoplásticos - polímeros duros à temperatura ambiente, mas moles e flexíveis a temperaturas elevadas. Assim, podem ser moldados plasticamente tantas vezes quantas necessárias, voltando ao estado sólido depois de arrefecidos. Exemplos: polietileno, o poliestireno, o polipropeno, o policloreto de vinilo (PVC), os acrílicos e o «nylon».

## REFERÊNCIAS

[1] Angela Spivey, "Recycling: Plastic Bags. Prolific Problems", *Environmental Health Perspectives* **111** (2003) A208. Ver também Maria Elvira Callapez, "Paper or plastic?", *Ciência Hoje – Ciência e Tecnologia em Directo*, 7 Março 2006 (<http://www.cienciahoje.pt/index.php?oid=2619&op=all>); Elvira Callapez, "Alguém consegue viver sem plásticos?", *De Rerum Natura*, 4 Junho 2007 (<http://dererummundi.blogspot.com/2007/06/alguem-consegue-viver-sem-plasticos.html>).

[2] *Newsmagazine of the Chemical Heritage Foundation* 25 Summer (2007) 16.

[3] Howard P. Segal, "From durable to disposable", *Nature* **379** (1996) 781-782.

[4] Eileen Boris, *The American Historical Review* **102** (1997) 561-562.

[5] Jeffrey L. Meikle, "Plastic, Material of a Thousand Uses" in Joseph J. Corn, *Imagining Tomorrow – History, Technology, and the American Future*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1986.

[6] Joseph L. Nicholson, George R. Leighton, "Plastics come of age", *Harper's Magazine*, August (1942) 300-307.

[7] L. H. Woodman, "Miracles? ... Maybe", *The Scientific Monthly* **58** (1944) 421-426.

[8] Jeffrey L. Meikle, *American Plastic: A Cultural History*, N. J. Rutgers University Press, New Brunswick, 1995.

[9] "What Man Has Joined Together", *Fortune* March (1936) 68-75 e 143-150.

[10] a) Editorial, "Let's use the word 'plastics' with pride", *Modern Plastics* **28** (1951) 5; b) Editorial, "Image please", *Modern Plastics* **46** (1969) 43; c) "What does the public know of plastics?", *Modern Plastics* **24** (1946) 5 e 222.

[11] "Plastics in 1940", *Fortune* **22** (1940) 89-96 e 106 e 108.

[12] V. E. Yarsley e E. G. Couzens, "The Expanding Age of plastics", *Science Digest* December (1941) 57-60.

[13] Jeffrey L. Meikle, "Into the Fourth Kingdom: Representations of Plastic Materials, 1920-1950", *Journal of Design History* **5** (1992) 173-182

[14] "What is plastics image, anyway", *Modern Plastics* **47** (1970) 66-70.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

A Samsung há muito que anuncia o seu interesse em equipar os dispositivos móveis que vende com células de combustíveis, nomeadamente computadores portáteis, PDA's e telemóveis. A semana passada o gigante sul-coreano anunciou que lançará, muito provavelmente ainda em 2007, um portátil, o Sense Q35, alimentado por uma célula de combustível com uma autonomia assombrosa: podemos utilizá-lo oito horas por dia, cinco dias por semana durante um mês sem recarga.

Uma empresa norte-americana, a Medis, antecipou-se, no entanto, à Samsung e a sua página anuncia já a primeira célula de combustível comer-

cial, o Medis 24/7 Power Pack que servirá para carregar baterias convencionais de telemóveis, ipods e dispositivos similares. Os progressos do «primo» mais potente do 24/7, que se destina a recarregar portáteis, serão apresentados no *Intel Developer Forum*, em São Francisco.

Embora quando se fala em células de combustível se pense imediatamente em pilhas de hidrogénio, na realidade pode-se usar qualquer combustível e a Samsung escolheu o metanol na sua *Direct Methanol Fuel Cell*. A Medis optou por hidrogénio produzido *in situ* a partir de um sal de borohidreto. A vantagem das pilhas de combustível em relação às restantes são óbvias: apre-

sentam autonomia e vida útil (desde que seja fornecido o combustível e oxigénio ou ar) muito superior a todas as tecnologias de baterias actualmente disponíveis.

O Brasil foi nos dias 24, 25 e 26 de Setembro o anfitrião de um evento, o *Brazil H2 Fuel Cell Expo/Seminar 2007*, em que universitários e investigadores de empresas como a General Motors ou a BASF Fuel Cells, discutiram temas relacionados com a produção, armazenamento, distribuição, tecnologia e aplicações das pilhas de hidrogénio! Como os anúncios da Samsung e da Medis indicam, a energia do futuro está a chegar!

PS

## ACIDEZ AMBIENTAL

MARIA FILOMENA CAMÕES\*

O modelo sócio-económico que se tem vindo a desenvolver desde a segunda metade do Século XX, com a propagação de aglomerados urbanos, culturas intensivas de animais e vegetais, zonas industriais e tráfego automóvel intenso, tem resultado num acréscimo de problemas ambientais que originam o aparecimento de novas substâncias onde antes não existiam, ou de mais elevados níveis químicos de diversas substâncias que já ocorriam em menor quantidade e concentração.

A poluição, alteração dos valores normais dos parâmetros de qualidade ambiental, é uma problemática sobretudo das zonas de interface, Litosfera-Atmosfera-Hidrosfera-Biosfera, onde os poluentes, substâncias mais ou menos reactivas, entram directamente e circulam enquanto são processados e/ou removidos dos sistemas em que se encontram.

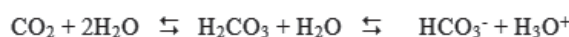
Os poluentes que entram na Troposfera (zona da Atmosfera mais próxima da superfície da Terra, até cerca de 7 a 17 km de altitude), na forma de gases ou de matéria particulada (aerossóis sólidos ou líquidos), são transportados pelos movimentos das massas de ar, transformando problemas locais em regionais e finalmente em globais. Efeito de estufa, nevoeiro fotoquímico (*smog*) e chuvas ácidas são exemplos de fenómenos preocupantes, alvo de estudo e debate, a fim de que, através do seu controlo, e do das actividades antropogénicas que em grande escala estão na sua génese, se caminhe para níveis de baixo risco das substâncias que lhes dão origem. Para todos eles contribuem o dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, e compostos de enxofre, designadamente óxido de enxofre, SO<sub>2</sub>, de origem natural ou antropogénica, proveniente de fontes naturais (ex: vulcões e fontes termais) e da queima de combustíveis fósseis (carvão

mineral e derivados do petróleo), bem como o ozono, O<sub>3</sub>, e óxidos de azoto, NO<sub>x</sub>, formados a partir do oxigénio, O<sub>2</sub>, e do azoto, N<sub>2</sub>, atmosféricos. Adicionalmente, medições em áreas urbanas evidenciam abundância de compostos orgânicos voláteis (VOC), hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos carboxílicos, enquanto ambientes marinhos, costeiros, ou continentais podem contribuir com expressiva libertação de compostos orgânicos de origem biogénica (ex: sulfureto de dimetilo, DMS, que dá origem ao ião sulfato). As áreas rurais e florestais apresentam maioritariamente derivados terpénicos característicos da vegetação; vários ácidos resinicos são directamente emitidos pelas coníferas, entre as quais o pinheiro típico da floresta portuguesa.

iões metálicos (ex: Fe<sup>3+</sup>), mais fortes que o ácido carbónico. Define-se acidez como a capacidade de neutralizar o ião hidróxido, OH<sup>-</sup>.

Os iões H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ou por simplicidade de escrita H<sup>+</sup>) livres, presentes em solução aquosa, definem a chamada **acidez livre** do sistema, que é avaliada pelo valor medido de **pH**= -log [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]. Um valor de pH=5,6 corresponde a uma acidez livre ([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]) de 2,5x10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup>.

No entanto ácidos fracos, como é o caso de ácido carbónico, não estão completamente ionizados. A sua ionização completa consegue-se pela adição de base forte, que desloca o equilíbrio de ionização no sentido da sua maior extensão(\*\*):



A água das chuvas, atravessando a atmosfera, apresenta carácter ligeiramente ácido conferido pela concentração normal de CO<sub>2</sub> (cerca de 35 ppm), dando origem a ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que só por si baixa o pH da água da chuva, de aproximadamente 7, característico da substância água, H<sub>2</sub>O, para cerca de 5.

Na Figura 1 representa-se uma curva de titulação de uma solução de ácido carbónico 0,001 mol dm<sup>-3</sup>, com hidróxido de sódio, NaOH= 0,005 mol dm<sup>-3</sup>. Sendo o ácido carbónico um ácido diprótico fraco, o primeiro ponto de equivalência ocorre a pH≈8 e o segundo ponto de equivalência não é detectável, pois ocorreria a um pH>10, próximo do da solução titulante de NaOH.

De uma forma mais ampla e em termos genéricos, a acidez de uma água, consoante o seu percurso e localização no ciclo hidrológico, corresponde à presença não só de CO<sub>2</sub> dissolvido, mas também de ácidos minerais mais ou menos fortes, de sais hidrolisáveis, de proteínas, de ácidos gordos, ou de

Pelo facto de pH ser definido como uma função logarítmica, uma solução de pH=4 é dez vezes mais ácida que uma de pH=5, uma de pH=3 é dez vezes mais ácida que uma de pH=4 e assim sucessivamente.

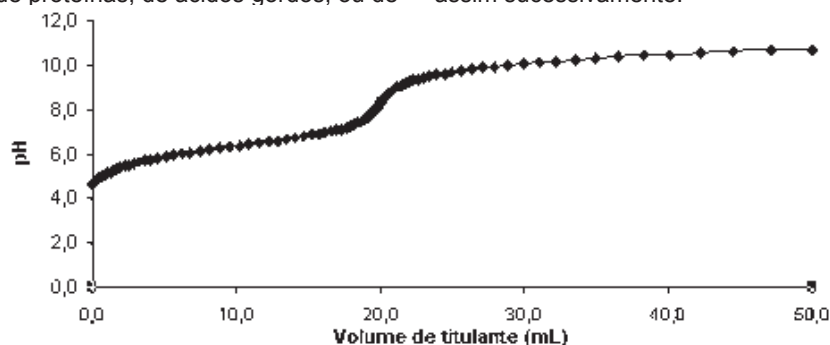


Figura 1 Curva de titulação de 100 mL de ácido carbónico 0,001 mol dm<sup>-3</sup> com 0,005 mol dm<sup>-3</sup> NaOH

\*\* A maior parte de CO<sub>2</sub> dissolvido em água encontra-se livre e hidratado, sendo apenas uma pequena percentagem que existe na forma de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

\* fcamos@fc.ul.pt

Ao executar uma titulação ácido-base pode-se contabilizar a totalidade dos hidrogeniões tituláveis, definindo a **acidez total**, sempre igual (caso de presença exclusiva de ácidos fortes) ou superior (caso de presença de espécies de fraca acidez sozinhas ou na presença simultânea de ácidos fortes) à acidez livre. A diferença entre ambas, que só existe no último caso, é designada por **acidez potencial ou residual**.

Outros gases e aerossóis atmosféricos, depositando-se por via seca em superfícies várias, como seja o caso de folhas e troncos de árvores, ou por via húmida quando arrastados pela precipitação da água, são responsáveis pelo problema da acidificação da água das chuvas (chuvas ácidas) e de águas de superfície, a valores de pH inferiores, para os quais também contribuem os ácidos presentes no meio biológico atravessado, ou seja as plantas, por exemplo pinheiros.

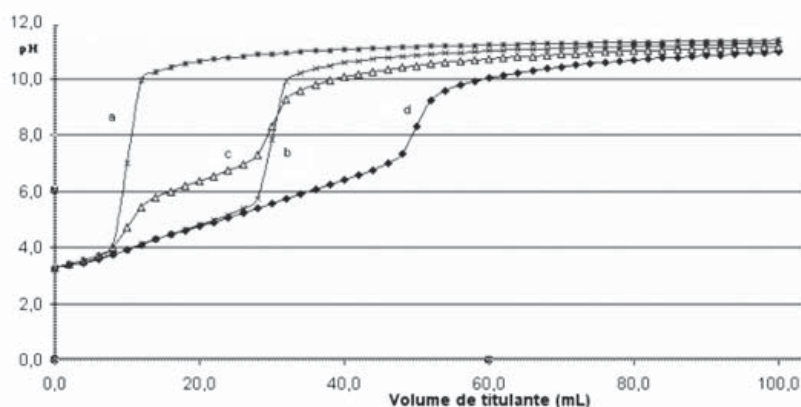
Óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , tendo  $\text{SO}_2$  uma solubilidade em água superior à do  $\text{CO}_2$ ) e óxidos de azoto, em contacto com a água transformam-se em ácidos sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e nítrico,  $\text{HNO}_3$ , ácidos minerais fortes, cuja acidez livre é igual à sua acidez total, por estarem totalmente ionizados;  $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,3 \leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ; outras fontes poderão também ocasionar poluição por outros ácidos minerais fortes como seja o ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , de comportamento análogo.

Uma chuva ácida, pelo facto de ter normalmente uma mistura de ácidos minerais fortes, de  $\text{CO}_2$  e de ácidos orgânicos fracos, apresenta acidez livre, acidez total e acidez potencial distintas, Figura 2.

Nos casos apresentados nas Figuras 2a), b), c) e d) todas as soluções apresentam igual acidez livre que é só fruto da expressão dos hidrogeniões dos ácidos fortes. O valor de pH inicial é o mesmo para todas, pois que a presença de ácidos fortes, totalmente ionizados, reprime a ionização dos ácidos fracos; que, assim, não se manifestam, logo não contribuindo com hidrogeniões livres. Por sua vez a titulação vai revelando as presenças de outros ácidos mais fracos a dife-

rentes volumes de titulante adicionado. Para atingir o ponto de equivalência a  $\text{pH} \approx 7$  gastar-se-ia no caso representado pela Figura 2a), cerca de 10 mL de base titulante, enquanto que na situação descrita pela Figura 2b) ocorreria um ponto de equivalência a 30 mL e  $\text{pH} \approx 8$ , em 2c) seriam detectados dois pontos de equivalência, um a 10 e outro a 30 mL e  $\text{pH} \approx 4,5$  e  $\text{pH} \approx 8$  respectivamente, e em 2d) não seria detectado mais que um ponto de equivalência a 50 mL e  $\text{pH} \approx 8,5$ . Nos casos das misturas ácidas apresentadas ou outras de comportamento equivalente, uma titulação a  $\text{pH} = 7$  não quantifica  $\text{CO}_2(\text{aq})$  nem outros ácidos fracos que eventualmente existam em solução (ex: ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $K_a(298\text{K}) = 1,8 \times 10^{-5}$ ).

curva de titulação efectua-se de forma prática, sensível e com elevado rigor, com detecção potenciométrica, num vulgar aparelho de pH que funciona com base na variação dos valores de potencial de um eléctrodo sensível a iões hidrogénio, geralmente o eléctrodo de vidro, medidos em relação a um eléctrodo de referência de potencial constante, geralmente um eléctrodo de calomelanos, ou um eléctrodo de prata/cloreto de prata, em função da acidez da solução em que estão mergulhados (os dois eléctrodos são vulgarmente obtidos comercialmente numa montagem comum, constituindo o chamado eléctrodo combinado de vidro, também conhecido como "eléctrodo de pH").



**Figura 2** Curvas de titulação (de 100 mL com 0,005 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaOH) de: a) 0,005 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$ ; b) 0,005 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  + 0,001 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; c) 0,005 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  + 0,001 mol  $\text{dm}^{-3}$  HAC; d) 0,005 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  + 0,001 mol  $\text{dm}^{-3}$  HAC + 0,001 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{CO}_3$  (HAC: Abreviatura para ácido acético, exemplo típico de ácido orgânico seleccionado).

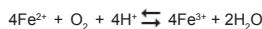
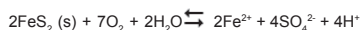
Para detectar o ponto de equivalência de uma curva de titulação, pelo processo colorimétrico, a regra é escolher um indicador cuja zona de viragem coincida o mais possível com a zona de variação brusca do operador p, (pH no caso ácido-base). Para detectar os pontos de equivalência das curvas apresentadas, pelo método colorimétrico, terão que à partida ser escolhidos indicadores diferentes consoante a zona de pH a pesquisar; caso contrário ver-se-á eventualmente a mudança de cor do indicador sem que a isso tenha correspondência qualquer ponto de equivalência e inflexão da curva de titulação. Para detectar a acidez livre, a  $\text{pH} \approx 4,5$ , é recomendado o indicador alaranjado de metilo e para a acidez total,  $\text{pH} \geq 7$ , a fenolftaleína.

A construção ponto a ponto de uma

A acção das chuvas ácidas, com efeitos perniciosos sobre a crosta terrestre, designadamente no metabolismo das plantas e animais, pode levar também ao aumento da acidez de águas de superfície e de profundidade, com efeitos de lixiviação de solos, retirando-lhes propriedades de adequação à agricultura e mobilizando aniões (ex: sulfato) e catiões metálicos de reconhecida toxicidade. A acidez de solos resultante de ácidos húmicos e de matéria orgânica em putrefacção pode ser fortemente agravada pela acção das chuvas ácidas.

As águas de profundidade mais ácidas conhecidas têm valores de pH negativos ( $\text{pH} = -3,6$ ), são da zona da Montanha de Ferro, no Canadá, e resultam dos produtos de oxidação de pirites (sulfureto de ferro,  $\text{FeS}_2$ ) também

existentes na chamada Faixa Piritosa Ibérica, com particular expressão em Portugal na zona de Aljustrel (ex: minas do Lousal):



A acidificação de cursos de água e de águas marinhas costeiras também se tem agudizado pela pressão das actividades humanas nas bacias hidrográficas, não só em termos de efluentes urbanos (tipicamente orgânicos), como industriais (ex: instalações de tratamento de peças metálicas com utilização de banhos ácidos e remoção de iões metálicos), sendo também uma consequência indirecta

dos processos de eutrofização que resultam na morte das formas de vida aquática. Desta forma, grandes massas de água, tais como os oceanos, que funcionavam como sumidouros de dióxido de carbono atmosférico minimizando o seu contributo para o efeito de estufa, surgem agora, em algumas situações, ao invés, como fornecedores de  $\text{CO}_2$  para a Atmosfera. A crescente acidez das águas, provocando efeitos secundários como seja o da mobilização dos metais dos solos, contribui duplamente para agravar situações de toxicidade.

Medições discretas de pH e medidas ao longo de titulações são de extrema relevância para controlo da qualidade dos sistemas ambientais, pois fornecem indicação não só sobre os diferentes tipos de acidez, mas tam-

bém sobre outros tipos de poluição por espécies químicas cuja concentração é função dos equilíbrios comuns em que estejam envolvidos, e que recomendem a tomada de medidas preventivas e correctivas.

## REFERÊNCIAS

- [1] Maria Filomena Camões, "Porque ardem as florestas", *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **102** (2006) 55-56.
- [2] Célia Alves, "Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica", *Quim. Nova* **28-5** (2005) 859-870.
- [3] [http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Cur-tipot\\_html](http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Cur-tipot_html)

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### MUDANÇAS DE COR PARTICULARES

Yadong Yin e colegas da Universidade da Califórnia, em Riverside, verificaram que um simples magneto pode ser usado para alterar a cor de nanopartículas de óxido de ferro em suspensão aquosa. Esta descoberta pode conduzir ao desenvolvimento de um novo tipo de displays electrónicos de baixa potência. Tem igualmente o potencial de ser explorada em aplicações como papel electrónico reutilizável e tintas electrónicas (*e-ink*). Yin explica que a chave do sucesso foi o processo particular de síntese química que possibilitou a construção de uma estrutura adequada para as nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), de modo a que estas formassem cristais tridimensionais ordenados, suspensos em água e contidos num campo magnético.

A equipa observou que uma alteração na intensidade do campo magnético aplicado à suspensão coloidal, provocava uma mudança da cor da solução

de óxido de ferro. Assim, o campo magnético perturbava o arranjo das partículas esféricas de óxido de ferro na solução, modificando a forma como a luz passava através da solução.

As nanopartículas de óxido de ferro são superparamagnéticas, ou seja, apenas exibem um comportamento magnético na presença de um campo magnético exterior. Por outro lado, os materiais ferromagnéticos geram o seu próprio campo magnético. Neste caso, o campo magnético aplicado magnetiza as nanopartículas, que ajustam os espaçamentos entre elas. A modificação destes espaços inter-particulares altera, por sua vez, o comprimento de onda e, conseqüentemente, a cor da luz que é reflectida pela suspensão aquosa.

Yin explica que "Estes cristais, designados por cristais fotónicos, exibem cores vivas, por reflectirem a luz. O nosso trabalho foi o primeiro desenvolvimento de um cristal fotónico que é completamente ajustável em toda a gama visível do espectro electroma-

gnético, da luz violeta à luz vermelha". Os cristais fotónicos têm sido alvo de bastante atenção por parte dos investigadores devido à sua capacidade de controlar um fluxo de fotões de maneira análoga ao controlo do fluxo de electrões observada em materiais semicondutores. No entanto, Yin salienta que "Outros cristais fotónicos apresentados apenas reflectem luz num comprimento de onda fixo. Por outro lado, os cristais agora desenvolvidos demonstram uma resposta óptica rápida, alargada e completamente reversível, a um campo magnético exterior". Estes novos materiais fotónicos podem contribuir para o design de novos sistemas microelectromecânicos e unidades de *display*. Podem também ser aplicáveis em áreas como: telecomunicações (fibras ópticas), sensores ou lasers. (adaptado de *webzine Reactive Reports* **67**, 2007).

Paulo Brito



## Innovation Comes In Many Forms

Zebron - Revolutionizing the Field of Gas Chromatography



**Zebron™ ZB-WAX<sup>PLUS</sup>:** Ideal for **polar compounds**. 100 % aqueous stable.

**Zebron MultiResidue™:** Perfect for **pesticide analysis**. For US EPA 8081A, baseline resolution is achieved in just 10 minutes!

**Zebron ZB-1HT Inferno™ and ZB-5HT Inferno:** The world's highest temperature non-metal GC columns. Provides true boiling point separation for **hydrocarbon distillation** methods.

Zebron has been revolutionizing the field of gas chromatography with its commitment to producing innovative, high quality columns that meet the needs of today's gas chromatographers. Our scientists have developed key technologies, such as Engineered Self Cross-linking™ (ESC) and Arylene Matrix Technology™ (AMT), to create GC columns that provide high temperature stability, improved lifetime, low bleed, and low activity. Each and every column is individually QC tested to ensure that they have excellent batch-to-batch reproducibility so you will have reliable and reproducible results, every time. **For a column that best meet your needs, please contact your local Phenomenex Technical Specialist.**

Zebron, ZB-1HT Inferno, ZB-5HT Inferno, Engineered Self Cross-linking, Arylene Matrix Technology, and MultiResidue are trademarks of Phenomenex, Inc. © 2007 Phenomenex, Inc. All rights reserved.

**www.phenomenex.com**  
Phenomenex products are available worldwide. For the distributor in your country, contact Phenomenex USA, International Department by telephone, fax or e-mail: international@phenomenex.com.

**phenomenex**  
...breaking with tradition™

5171.L

<b>Australia</b> tel.: 02-9428-6444 info@phenomenex.com.au	<b>Austria</b> 01-319-1301 austria@phenomenex.com	<b>Canada</b> (800) 543-3681 info@phenomenex.com	<b>Denmark</b> 4824 8048 dkinfo@phenomenex.com	<b>France</b> 01 30 09 21 10 franceinfo@phenomenex.com	<b>Germany</b> 06021-58830-0 austria@phenomenex.com	<b>Italy</b> 051 736176 italianinfo@phenomenex.com	<b>Ireland</b> 01 247 5405 ireland@phenomenex.com	<b>New Zealand</b> 09-4780951 info@phenomenex.co.nz	<b>Puerto Rico</b> (800) 541-HPLC info@phenomenex.com	<b>United Kingdom</b> 01625-501367 ukinfo@phenomenex.com	<b>USA</b> (310) 212-0555 info@phenomenex.com
--	---	--	--	--	---	--	---	---	---	--	---



## 7ª CONFERÊNCIA DE QUÍMICA INORGÂNICA 30 NOVEMBRO-1 DEZEMBRO 2007 EM FÁTIMA

A Divisão de Química Inorgânica da Sociedade Portuguesa de Química organiza em Fátima a sua 7ª Conferência bienal, mantendo assim a tradição dos “Bairrada Meetings”.

Embora a Conferência se realize fora das suas datas tradicionais – 30 de Novembro e 1 de Dezembro – a organização do evento conta, ainda neste final de ano de 2007, com a participação de todos os investigadores para dois intensos dias de discussão e reflexão sobre temas na área da Química Inorgânica e suas interfaces.

E-mail: [7confQI@fc.up.pt](mailto:7confQI@fc.up.pt)



## CONGRESSO NACIONAL MICRO-BIOTEC 2007 30 NOVEMBRO-2 DEZEMBRO 2007 EM LISBOA

A Sociedade Portuguesa de Microbiologia e a Sociedade Portuguesa de Biotecnologia promovem esta iniciativa, a qual, na presente edição, integrará as XXXIII Jornadas Portuguesas de Genética, promovidas pela Sociedade Portuguesa de Genética.

Nesta realização conjunta as três sociedades querem contribuir para um espaço de divulgação e discussão dos avanços mais recentes em termos de Investigação & Desenvolvimento das áreas que representam, integrando assim as respectivas transversalidades numa perspectiva de interligação conjunta suficientemente abrangente e integradora.

E-mail: [secretariado@microbiotec07.info](mailto:secretariado@microbiotec07.info) URL: [www.microbiotec07.info](http://www.microbiotec07.info)

## 5º ENCONTRO NACIONAL DE CROMATOGRAFIA 10-12 DEZEMBRO 2007 EM AVEIRO

O 5º Encontro Nacional de Cromatografia, do Grupo de Cromatografia da Sociedade Portuguesa de Química, realizar-se-á nos dias 10, 11 e 12 de Dezembro de 2007, no Auditório do Departamento de Mecânica da Universidade de Aveiro. O programa inclui conferências plenárias e sessões de apresentação de comunicações orais e painéis sobre aspectos relacionados com as técnicas cromatográficas nas áreas de preparação de amostras, sistemas de amostragem, tecnologia de colunas, cromatografia gasosa e líquida, cromatografia multidimensional, cromatografia enantioselectiva, electromigração, sistemas de detecção, técnicas hífenadas, análise vestigial, validação de métodos e nas mais diversas aplicações, nomeadamente ambiental, aromas e fragrâncias, alimentos, biomédicas e farmacêuticas, forense, indústria petroquímica e energia e produtos naturais.

E-mail: [scarrico@dq.ua.pt](mailto:scarrico@dq.ua.pt)

URL: [quimica.fc.ul.pt/5\\_EncontroNacionalCromatografia/index.htm](http://quimica.fc.ul.pt/5_EncontroNacionalCromatografia/index.htm)



## XIII SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL 9-13 DE MARÇO 2008 EM BELÉM DO PARÁ, BRASIL

O XIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SILUBESA) é uma iniciativa conjunta da APRH (Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos), da APESB (Associação Portuguesa para Estudos de Saneamento Básico) e da ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária) e constitui um evento de referência na área da engenharia sanitária e ambiental.

O evento pretende dinamizar o debate e promover o intercâmbio de experiências entre os profissionais do sector, procurando desenvolver e ampliar o conhecimento e a pesquisa para a definição de políticas adequadas à preservação e tratamento do meio ambiente. O Simpósio é dirigido a todos os que se interessam pela temática da engenharia sanitária e ambiental, sejam técnicos, cientistas, académicos, gestores ou responsáveis políticos.

E-mail: [eventos@abes-dn.org.br](mailto:eventos@abes-dn.org.br) URL: [www.abes.locaweb.com.br/XP/XP-EasyPortal/Site/XP-PortalPaginaShow.php?id=397](http://www.abes.locaweb.com.br/XP/XP-EasyPortal/Site/XP-PortalPaginaShow.php?id=397)

**8TH EUROPEAN CONFERENCE ON INDUSTRIAL FURNACES AND BOILERS (INFUB-8)**  
**25-28 MARÇO 2008 EM VILAMOURA**

A INFUB-8 (8th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers) surge na sequência de uma série de conferências realizadas com muito sucesso em Portugal desde 1988. As edições anteriores contaram com a presença de participantes de mais de 30 países, em número considerável da indústria, que contribuíram com a apresentação de cerca de 90 trabalhos envolvendo investigação fundamental e aplicada.

O principal objectivo das INFUB é contribuir para uma actualização do conhecimento sobre os fundamentos, os princípios e as práticas associadas ao projecto e operação de fornalhas industriais e caldeiras. As Conferências servem como meio de disseminação de informação relacionada com actividades recentes de investigação e desenvolvimento na área da tecnologia de fornalhas e caldeiras e áreas relacionadas, nomeadamente, controlo de processos e combustão e redução de emissões de poluentes.

E-mail: [cenertec@cenertec.pt](mailto:cenertec@cenertec.pt)



**V CONGRESSO IBEROAMERICANO DE FÍSICA E QUÍMICA AMBIENTAL**  
**14-18 ABRIL 2008 EM MAR DEL PLATA, ARGENTINA**

O V Congresso Iberoamericano de Física e Química Ambiental irá realizar-se na Cidade de Mar del Plata, na Província de Buenos Aires na Argentina de 14 a 18 de Abril de 2008. O Congresso tem como objectivo proporcionar um espaço de apresentação e discussão de trabalhos científicos relacionados com o uso de ferramentas químicas e físicas para o estudo, preservação, tratamento e gestão ambiental, estando incluídos no programa científico os seguintes tópicos: processos físicos e química atmosférica, água e meio ambiente, processos, tecnologias ambientais e química verde. Para informações mais detalhadas consultar a página *web* do evento.

E-mail: [vcifqa@cnea.gov.ar](mailto:vcifqa@cnea.gov.ar) URL: [www.vcifyqa2008.com.ar](http://www.vcifyqa2008.com.ar)



**II CONFERÊNCIA NACIONAL DE MÉTODOS NUMÉRICOS EM MECÂNICA DE FLUIDOS E TERMODINÂMICA**  
**8-9 MAIO 2008 EM AVEIRO**

A II Conferência Nacional de Métodos Numéricos em Mecânica de Fluidos e Termodinâmica, realizada sob os auspícios da Associação Portuguesa de Mecânica Teórica, Aplicada e Computacional, vai ter lugar em Aveiro, a 8 e 9 de Maio de 2008.

Certos de que esta Conferência é uma das poucas oportunidades, no contexto nacional, para os investigadores a desenvolver trabalho nesta área apresentarem os seus trabalhos, a organização do evento conta com uma participação significativa. Os temas a abordar na Conferência incluem, entre outros, a mecânica de fluidos experimental e computacional, métodos experimentais e computacionais e aplicações em termodinâmica aplicada, combustão, aplicações em micro e em nano sistemas, energias alternativas e sistemas de conversão e armazenamento de energia.

E-mail: [sabrina@ua.pt](mailto:sabrina@ua.pt) URL: [iicnmmft.web.ua.pt](http://iicnmmft.web.ua.pt)

**MODERN SYNTHETIC METHODS & CHIRAL EUROPE: REACTION TO REALITY**  
**20-23 MAIO 2008 EM VILAMOURA**

O Chiral Europe é um encontro anual que pretende reunir investigadores do meio académico e industrial para discutir e examinar o impacto dos desenvolvimentos mais recentes em métodos de síntese e em química quiral. A indústria raramente desenvolve novos métodos de síntese quando pretende sintetizar novas moléculas, preferindo usar ou modificar métodos existentes que foram desenvolvidos no meio académico. É por isso essencial que o químico industrial tenha conhecimento dos avanços mais recentes na síntese de química orgânica para que possa conceber métodos práticos e eficientes para a síntese de novas moléculas.

E-mail: [sciup@scientificupdate.co.uk](mailto:sciup@scientificupdate.co.uk)

URL: [www.scientificupdate.co.uk/conferences/msm/index.php](http://www.scientificupdate.co.uk/conferences/msm/index.php)

**EUROSCIENCE OPEN FÓRUM - ESOF 2008**  
**18-22 JULHO 2008 EM BARCELONA, ESPANHA**



Os “EuroScience Open Forums” são uma oportunidade única para a discussão da Ciência na Europa. O “EuroScience Open Forum 2008” é já o terceiro evento pan-europeu organizado pela Euroscience ([www.euroscience.org](http://www.euroscience.org)) - depois do ESOF 2004 em Estocolmo e do ESOF2006 em Munique e vai decorrer em Barcelona, por iniciativa da Fundació Catalana per a la Recerca i la Innovació (FCRI). Os jornalistas dedicados à ciência são também elementos importantes na comunidade ESOF e a sua participação assegura que os avanços mais relevantes na ciência e tecnologia desenvolvida na Europa sejam transmitidos ao maior número de pessoas e assim permitam entender como a ciência e a tecnologia enriquece as nossas vidas.

E-mail: [info@esof2008.org](mailto:info@esof2008.org) URL: [www.esof2008.org](http://www.esof2008.org)

**5º CONGRESSO LUSO-MOÇAMBICANO DE ENGENHARIA**  
**2-4 SETEMBRO 2008 EM MAPUTO, MOÇAMBIQUE**

O 5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia decorrerá em Maputo entre 2 e 4 de Setembro de 2008. O objectivo é juntar engenheiros, professores e técnicos de engenharia, portugueses e moçambicanos, para uma troca de ideias e experiências.

As áreas temáticas do encontro são: ensino de engenharia, engenharia de produção, energia, ambiente e recursos hídricos, automação e electrónica, agronomia e engenharia florestal, informática e tecnologias de informação, obras públicas e comunicações, gestão e engenharia industrial, geotecnia e infra-estruturas de transportes, materiais e estruturas e outros temas de engenharia. Em simultâneo com o Congresso, serão organizados Workshops, Simpósios e Exposições de equipamentos, *software* e serviços relacionados com os temas em debate.

E-mail: [sg@fe.up.pt](mailto:sg@fe.up.pt) URL: [paginas.fe.up.pt/clme/2008](http://paginas.fe.up.pt/clme/2008)

**10TH INTERNATIONAL CHEMICAL AND BIOLOGICAL ENGINEERING CONFERENCE (CHEMPOR 2008)**  
**4-6 SETEMBRO 2008 EM BRAGA**



A 10ª edição da Conferência Internacional de Engenharia Química e Biológica (CHEMPOR) irá decorrer em Braga de 4 a 6 de Setembro de 2008, sendo organizada pelo Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho e pela Ordem dos Engenheiros. A Sociedade Portuguesa de Química associa-se a este evento como entidade patrocinadora.

Tradicionalmente, a CHEMPOR reúne académicos, cientistas, engenheiros, empresários e clientes para discutir os desenvolvimentos mais recentes nas diferentes áreas da engenharia química e biológica. Um dos tópicos principais da CHEMPOR 2008 é a Qualidade de Vida, devido à importância da engenharia química e biológica nesta área. Este tópico é complementado por outros que incluem as Ciências e os Fundamentos da Engenharia, Processos Industriais e Engenharia de Processos. Está também previsto um painel de discussão sobre Educação em Engenharia Química e Biológica.

A CHEMPOR 2008 pretende assim fornecer uma excelente oportunidade para a apresentação de novos resultados e para a discussão dos tópicos de investigação mais recentes e dos novos desenvolvimentos na área da engenharia química e biológica.

A data limite para a submissão de resumos alargados é 18 de Março de 2008. Estes serão analisados pela Comissão Científica e publicados no livro de resumos. Será dado ênfase especial a contribuições da indústria e a desenvolvimentos resultantes de colaborações entre a indústria e o meio académico. Todos os autores que irão apresentar comunicações deverão fazer o seu registo na Conferência até 15 de Julho de 2008.

E-mail: [chempor2005@eq.uc.pt](mailto:chempor2005@eq.uc.pt) URL: [www.deb.uminho.pt/chempor2008](http://www.deb.uminho.pt/chempor2008)

Secção compilada por Helder Gomes

## 30 Novembro-1 Dezembro 2007 em Fátima

7ª Conferência de Química Inorgânica  
E: 7confQI@fc.up.pt

## 30 Novembro-2 Dezembro 2007 em Lisboa

Congresso Nacional Micro-Biotec 2007  
E: secretariado@microbiotec07.info URL: www.microbitech07.info

## 5-7 Dezembro 2007 em Lisboa

EuroBioForum 2007  
URL: www.esf.org/activities/eurobiofund/eurobioforum-lisbon-2007.html

## 10-12 Dezembro 2007 em Aveiro

5º Encontro Nacional de Cromatografia  
E: scarrico@dq.ua.pt URL: www.spq.pt/texto\_congressos\_eventos.asp

## 6-8 Janeiro 2008 em Cambridge, Reino Unido

2nd International Meeting on Developments in Materials, Processes and Applications of Nanotechnology (MPA-2008)  
E: info@mpa-2008.org URL: www.mpa-2008.org

## 30 Janeiro-1 Fevereiro 2008 em Brugge, Bélgica

Tenth International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers (HTC-10)  
E: htc@ordibo.be URL: www.ordibo.be/htc

## 9-13 de Março 2008 em Belém do Pará, Brasil

XIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental  
E: eventos@abes-dn.org.br  
URL: www.abes.locaweb.com.br/XP/XP-EasyPortal/Site/XP-PortalPaginaShow.php?id=397

## 25-28 Março 2008 em Vilamoura

8th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB-8)  
E: cenertec@cenertec.pt

## 14-18 Abril 2008 em Mar del Plata, Argentina

V Congresso Iberoamericano de Física e Química Ambiental  
E: vcifyqa@cnea.gov.ar URL: www.vcifyqa2008.com.ar

## 5-9 Maio 2008 no Funchal

5th Marie Curie Cutting Edge Conference - Synthesis and applications of self-assembling materials at nano-scale  
URL: www.inventscience.org

## 8-9 Maio 2008 em Aveiro

II Conferência Nacional de Métodos Numéricos em Mecânica de Fluidos e Termodinâmica  
E: sabrina@ua.pt URL: iicnmmft.web.ua.pt

## 20-23 Maio 2008 em Vilamoura

Modern Synthetic Methods & Chiral Europe: Reaction to Reality  
E: sciup@scientificupdate.co.uk  
URL: www.scientificupdate.co.uk/conferences/msm/index.php

## 22-26 Junho 2008 no Porto

2008 TERMIS-EU (The European Chapter of Tissue Engineering and Regenerative Medicine International Society) Meeting  
URL: www.termis.org/eu2008

## 29 Junho-4 Julho 2008 em Taipé, Taiwan

42nd International Symposium on Macromolecules – IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2008)  
E: acsu@mx.nthu.edu.tw URL: www.pst.org.tw/macro2008

## 6-9 Julho 2008 em Istambul, Turquia

9th European Conference on Research in Chemical Education  
E: mehmah@istanbul.edu.tr URL: www.ecrice2008.org

## 18-22 Julho 2008 em Barcelona, Espanha

EuroScience Open Forum 2008  
E: info@esof2008.org URL: www.esof2008.org

## 28 Julho-1 Agosto 2008 em Gotemburgo, Suécia

XXII IUPAC Symposium on Photochemistry  
E: gust@asu.edu URL: photoscience.la.asu.edu/Goteborg2008

## 3-8 August 2008 em Pointe aux Piments, Maurícias

20th International Conference on Chemical Education: Chemistry in the Information & Communications Technologies Age (20th ICCE)  
E: p.ramasami@uom.ac.mu URL: www.uom.ac.mu/20icce.htm

## 2-4 Setembro 2008 em Maputo, Moçambique

5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia  
E: sg@fe.up.pt URL: paginas.fe.up.pt/clme/2008

## 4-6 Setembro 2008 em Braga

10th International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR 2008)  
E: chempor2005@eq.uc.pt  
URL: www.deb.uminho.pt/chempor2008

## 16-20 Setembro 2008 em Torino

2nd EuCheMS Chemistry Congress  
E: info@euchems-torino2008.it  
URL: www.euchems-torino2008.it

## 6-10 Outubro 2008 no Porto

6th Marie Curie Cutting Edge Conference - Stem cells from the Petri dish to the clinical application  
URL: www.inventscience.org

Secção compilada por Helder Gomes