



Índice

| | |
|---|-----|
| Editorial | 2 |
| <i>In Memoriam</i> | 3 |
| Noticiário SPQ | 4 |
| Livros | 98 |
| Artigos | |
| Análises químicas da matéria orgânica presente em amostras lunares <i>Zita Martins</i> | 102 |
| Água na Lua: o que sabemos hoje <i>Pedro Mota Machado</i> | 105 |
| Lua: espelho meu, espelho meu, <i>Pedro Mota Machado</i> | 109 |
| Datação diferenciada das planícies vulcânicas lunares através da densidade espacial de crateras de impacto <i>Paula Dias e Pedro Pina</i> | 113 |
| O ensino da Química na Faculdade de Ciências Exatas da Universidade de Timor-Leste <i>Eduarda M. P. Silva, Samuel V. S. Freitas e Ana M. Fernandes</i> | 119 |
| O “pesadelo” de Dmitri Mendeleev <i>Raquel Gonçalves Maia</i> | 124 |
| Sobre a história do cobalto e da sua relação com a indústria do vidro no Bronze Final <i>João M. Peixoto Cabral</i> | 129 |
| Química para os Mais Novos <i>Marta C. Corvo</i> | 138 |
| Destaques | 141 |
| Agenda | 143 |



No dia 20 de julho de 1969 os olhos de cerca de 600 milhões de pessoas de todo o mundo estiveram focados no televisor. O Homem ia pousar no solo lunar e esse acontecimento extraordinário estava a ser transmitido em direto. A televisão portuguesa também transmitiu, em direto e em diferido, horas sucessivas dessa aventura que parecia ficção científica. Cerca das três horas da madrugada (em Portugal) do dia 21, Armstrong saiu do módulo lunar *Eagle* e deu “*um pequeno passo para o Homem, mas um salto de gigante para a humanidade*”. Os arquivos da RTP referem que a alunagem do *Eagle* e o famoso “pequeno passo” de Armstrong foram transmitidos em diferido. A emissão, como era hábito, era interrompida durante a noite.

A ida do Homem à Lua era um sonho antigo e tema de livros de aventuras e de banda desenhada. Os livros de Júlio Verne (“Da Terra à Lua”, de 1865) e de H. G. Wells (“Os Primeiros Homens na Lua”, de 1901) são, porventura, os mais conhecidos. Mas esse tema também entrou na poesia. No poema “Pedra Filosofal”, publicado em 1956, 13 anos antes da chegada do Homem à Lua, António Gedeão (pseudónimo do Físico-Químico Rómulo de Carvalho) já antecipava o “desembarque em foguetão na superfície lunar”!

Depois de Armstrong e Aldrin (missão Apollo 11), apenas mais 10 homens (todos americanos) tiveram o privilégio de passear na “magnífica desolação”. Em dezembro de 2019 faz 47 anos que o homem pisou a Lua pela última vez (missão Apollo 17, 1972) mas a NASA informou recentemente que pretende regressar à Lua em 2024, levando a primeira mulher na viagem. Iremos assistir a uma nova corrida à Lua? A China já está a aquecer os motores e pode antecipar-se!

Cinquenta anos depois de termos chegado pela primeira vez à Lua, o que é que sabemos do nosso satélite natural? Há lá água? E em que quantidade? E está disponível para uso humano? Qual é a composição do rególito e das rochas lunares? Existe lá matéria orgânica? As respostas a estas e outras perguntas encontram-se nos artigos dedicados à Lua que publicamos neste número, o qual teve, no seu planeamento e organização, a valiosa colaboração da Prof. Doutora Zita Martins, do Instituto Superior Técnico.

Augusto Tomé

Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

Propriedade de

Sociedade Portuguesa de Química
NIPC: 501 139 265
ISSN 0870 – 1180
Registo na ERC n.º 125 525
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 153, abril-junho 2019

Redação e Administração

Av. da República, 45 - 3.º Esq. – 1050-187 Lisboa
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
bspq@ua.pt
www.spq.pt

Diretor

Augusto Tomé

Diretores-adjuntos

Ana Paula Esteves, Carlos Serpa, Paulo Mendes,
Sérgio M. Santos, Vasco D.B. Bonifácio

Comissão de Aconselhamento Editorial

A.M. Nunes dos Santos, Helder T. Gomes, Hugh D. Burrows, João Paulo R. F. André, Joaquim L. Faria, Jorge Morgado, Mário N. Berberan-Santos

Estatuto Editorial – disponível em

www.spq.pt/boletim/estatuto_editorial

Publicidade

Leonardo Mendes
Tel.: 217 934 637 ▪ Fax: 217 952 349
leonardo.mendes@spq.pt

Design Gráfico e Paginação

Paula Martins

Impressão e Acabamento

Tipografia Lousanense
Rua Júlio Ribeiro dos Santos – Apartado 6
3200-901 Lousã – Portugal
Tel.: 239 990 260 ▪ Fax: 239 990 279
geral@tipografialousanense.pt

Tiragem

1 250 exemplares

As colaborações assinadas são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ, nem a Direção do 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.

As normas de colaboração e as instruções para os autores podem ser encontradas no fascículo de outubro-dezembro de cada ano e no sítio *web* da SPQ.

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



Peter Joseph Michael Carrott (18/01/1955 – 1/04/2019)

Os Químicos portugueses foram surpreendidos pela inesperada notícia do falecimento do colega Peter Carrott no dia 1 de abril, aos 64 anos. O Peter era Professor Catedrático da Universidade de Évora e um membro ativo da Sociedade Portuguesa de Química, particularmente da sua Divisão de Catálise e Materiais Porosos (à qual presidiu no período 2003–2005, tendo organizado o 6.º Encontro, em Évora, em 2003), e mais recentemente do Grupo do Carbono, ao qual presidia desde janeiro do ano corrente.

Peter Carrott fez a sua formação académica na Universidade de Brunel (UK), onde concluiu o Doutoramento em 1980 sob orientação dos Professores Keneth S.W. Sing e J.D. Birchall, FRS. Seguiu-se um pós-doutoramento com o Professor N. Sheppard na Universidade de East Anglia, depois do qual regressou a Brunel como investigador (de 1983 a 1988). Foi aí que conheceu a colega Manuela Ribeiro (colaboradora da Professora Manuela Brotas de Carvalho e doutoranda do Professor Sing), com quem casou. Após o Doutoramento da Manuela, vieram para Lisboa; a Manuela retomou funções docentes na FCUL, e o Peter obteve um contrato de investigador no Centro de Química-Física e Radioquímica (INIC). Foi em 1990 que tive o meu primeiro contacto com o Peter, quando fui nomeado para o júri de equivalência do grau estrangeiro ao grau de Doutor em Química. Em 1991, o Peter e a Manuela foram contratados pela Universidade de Évora e a partir de então tive o privilégio de acompanhar todo o percurso académico e científico do Peter: em 1997 fiz parte do júri do concurso para Professor Associado; em 2005 fui arguente nas suas provas de Agregação; e em 2017 fiz parte do júri do concurso em que foi selecionado para a vaga de Professor

Catedrático. Também fiz parte dos júris de Doutoramento de muitos dos seus alunos, pelo que posso atestar a elevada qualidade do seu trabalho científico.

Na Universidade de Évora o Peter deixa uma obra notável, tendo sido responsável pela criação da Licenciatura em Química (1997), do Centro de Química (2002), do Mestrado em Química e do Programa Doutoral em Química (ambos em 2008). Introduziu também no currículo algumas unidades curriculares específicas, nomeadamente “Coloides e Superfícies” e “Materiais de Carbono”. A nível científico, o Peter dedicou-se sobretudo à Adsorção e aos Materiais Porosos, nomeadamente Materiais de Carbono, áreas em que era reconhecido internacionalmente. Mantinha uma intensa colaboração com o Grupo Espanhol do Carbono (GEC) e com os Grupos de Adsorção da RSEQ, tendo organizado por duas vezes a Reunião Ibérica de Adsorção (em 1998 e em 2016). Era Editor Associado da revista *Adsorption Science & Technology*. Publicou cerca de duas centenas de trabalhos em livros ou revistas de circulação internacional, e foi autor ou coautor de numerosas comunicações em congressos internacionais. Entre outros cargos que exerceu na Universidade de Évora, destacam-se a Direção do Centro de Química e a Presidência do Departamento de Química.

Lamentamos a perda do nosso querido amigo e colega Peter Carrott, e apresentamos as nossas sentidas condolências à esposa Manuela, aos filhos Filipa e Pedro, e à Universidade de Évora.

José Luís Figueiredo (FEUP)

Reunião da Divisão de Química e Ambiente da EuChemS

Nos dias 8 e 9 de março de 2019 decorreu em Varsóvia mais uma reunião da Divisão de Química e Ambiente (DEC – *Division of Chemistry and the Environment*) da European Chemical Society (EuChemS). Nesta reunião estiveram presentes 12 representantes das sociedades de química de diversos países europeus. Portugal fez-se representar por Eduarda Pereira, docente do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. A reunião decorreu na sede da Sociedade Polaca de Química, que está atualmente instalada na casa onde nasceu Marie Curie (Maria Skłodowska-Curie Museum).

A reunião teve início com uma apresentação sumária da história, da estrutura, da organização e das atividades desenvolvidas pela Sociedade Polaca de Química, que foi criada em 1919, feita pela sua presidente (Izabela Nowak). Seguiu-se uma apresentação do representante da Sociedade Romena de Química que estava a participar pela primeira vez numa reunião da DCE e do professor Bogusław Buszewski sobre o aniversário dos 100 anos da Sociedade Polaca de Química.

Foi depois apresentada e discutida a ata da reunião anterior da DCE, ocorrida em Liverpool em 25 de agosto de 2018, com destaque para os nomes propostos para os prémios *Lifetime Achievement Award and the European Sustainable Chemistry Award*.

Foram depois mencionados os locais e datas das próximas conferências da DCE (*International Conferences on*

Chemistry and the Environment), que terão lugar em 2019 em Thessaloniki (www.icce2019.org) e em 2021 em Veneza, sendo que foi considerada a hipótese desta reunião ter lugar em 2023 em Portugal, na cidade do Porto. O delegado português ficou de elaborar uma proposta para ser aprovada numa próxima reunião da DCE.

Foi discutida a participação da DCE na próxima Conferência da EuChemS (*8th EuChemS Chemistry Congress*), a realizar em Lisboa em 2020 e da necessidade de conseguir que a temática da Química em articulação próxima com o Ambiente possa ter algum destaque nesta Conferência.

Foram identificados aspetos relevantes a considerar no desenvolvimento de investigação a realizar no âmbito da DCE, nomeadamente a importância de se conseguir uma cada vez maior interdisciplinaridade, principalmente em colaboração com a Biologia, em particular na área da ecotoxicidade, para melhor compreender os impactos das atividades antropogénicas, que colocam vários tipos de contaminantes nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

Foi também referida a necessidade de realizar um maior número de atividades de divulgação que sejam da responsabilidade da DCE, nomeadamente através da realização de *Workshops* ou Seminários em diversos países promovidos por membros da DCE.

A próxima reunião da DCE ficou agendada para março de 2020 em Veneza.

Eduarda Pereira, Universidade de Aveiro



Reunião anual da *Division of Food Chemistry* – EuChemS



Por ocasião da *Third International Conference on Food Science and Technology*, realizada nos dias 29 de novembro a 1 de dezembro de 2018, em Budapeste, decorreu a reunião anual da *Division of Food Chemistry* da EuChemS, na qual se fizeram representar sociedades de diversos países, entre as quais a Sociedade Portuguesa de Química. No âmbito desta reunião anual, foram discutidos diversos pontos, nomeadamente a criação de três grupos de trabalho (WG) com o objetivo de aumentar a visibilidade da divisão: WG1 – *Communication and networking*, WG2 – *Scientific Communication* e WG3 – *Industrial relationships*.

Relativamente à agenda de congressos já definidos, relevantes no âmbito da divisão, destaca-se a realização, no presente ano, dos congressos *XX EuroFoodChem* (17–19 junho, Porto, Portugal), *In Vino Analytica Scientia* (25–28 junho, Bordéus, França) e *NUTRICON 2019* (12–14 junho, Ohrid, República da Macedónia). A realização do congresso *Pigments in Foods* foi adiada para 2020. O XXI EuroFoodChem irá decorrer em 2021 em Belgrado, Sérvia.

A próxima reunião da divisão terá lugar no Porto, no âmbito da realização do XX EuroFoodChem, sendo este evento organizado sob os auspícios da SPQ e da FCD-EuChemS.

Aida Moreira e Joana Amaral
Representantes da SPQ na *Division of Food Chemistry* – EuChemS

Olimpíadas de Química Júnior 2019: semifinais regionais e final nacional

As semifinais das Olimpíadas de Química Júnior, destinadas a alunos dos 8.º e 9.º anos de escolaridade, decorreram no dia 6 de abril. A realização das Olimpíadas de Química Júnior tem como principais objetivos dinamizar o estudo e o ensino da Química nas escolas básicas, despertar o interesse por esta ciência, cativar vocações para carreiras científico-tecnológicas entre os alunos dos 8.º e 9.º anos e, também, aproximar as escolas básicas e as universidades.

As provas da edição de 2019, constituídas por 20 questões teóricas e 16 questões de caráter prático, foram preparadas pela Universidade do Algarve em colaboração com as dez Universidades participantes. Todos as equipas, a nível nacional, realizaram as mesmas provas.

A **semifinal realizada na Universidade de Aveiro** decorreu no Departamento de Química e no Complexo Pedagógico, Científico e Tecnológico. Esta semifinal foi organizada pela Professora Graça Oliveira Rocha e pelas Doutoradas Patrícia Silva, Luciana Rocha e Diana Lima. Participaram 30 equipas de três alunos, acompanhados pelos seus professores. A sessão de abertura decorreu no Auditório Renato Araújo e contou com a presença do Professor Doutor Artur Silva – Vice-Reitor para a Investigação, Inovação e Formação de terceiro ciclo e Presidente da Sociedade Portuguesa de Química –, da Professora Doutora Rosário Domingues – Diretora-Adjunta para a área Pedagógica do Departamen-

to de Química – e de Mariana Aguiar, em representação do Núcleo de Estudantes de Química da Universidade de Aveiro. Os professores acompanhantes tiveram a oportunidade de assistir à palestra "Microplásticos no ambiente" proferida pelo Dr. João Pinto da Costa.

As equipas melhor classificadas foram as seguintes:

1.º lugar – equipa “Triquímicos”: Bruno Filipe Santos Ferreira; João Pedro Pereira Carvalho; Vasco Almeida Ribeiro. Professora: Deolinda Pedrosa. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Paços de Brandão.



2.º lugar – equipa “Vinte e Oito”: Constança Rodrigues Fraga dos Santos Seabra; Maria de Carvalho Cara d'Anjo; Sara Tribuna Bastos. Professora: Filipa Manuel Coimbra Semedo. Colégio de Nossa Senhora da Assunção, Anadia.



3.º lugar – equipa “Experiência 508”: Carolina Moreira Vidal; João Miguel Cunha Galhardo; Sofia Marques Barreto Lopes Pires. Professora: Susana França. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Grão Vasco, Viseu.



A semifinal realizada na Universidade do Minho decorreu no anfiteatro da Escola de Ciências e nos laboratórios do Departamento de Química. Esta semifinal foi organizada pelas Professoras Maria Manuela Silva, Maria Gabriela Botelho, Maria José Medeiros, Maria Manuela Raposo, Susana Costa e Sílvia Lima. Estiveram presentes 30 equipas de três alunos de diferentes escolas da região.

Enquanto decorriam as provas, os professores acompanhantes foram convidados a assistir à palestra “A Química de Hollywood” proferida pelo Professor Michael Smith. Após as provas, os alunos participaram num animado *peddy-paper* seguido de um lanche convívio. A classificação final foi a seguinte:

1.º lugar – equipa: Inês Duarte Gomes Silva; Maria Gabriela Freitas Mesquita Guimarães; Vasco Oliveira Magalhães. Professora: Ana Maria Gonçalves Portela dos Santos. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Júlio Brandão, Vila Nova de Famalicão.



2.º lugar – equipa: Clara Sofia Fernandes Martins; Maria Rita de Sousa e Silva; Sofia Sousa de Azevedo. Professora: Maria Fátima Silva Ferreira. Escola Secundária Camilo Castelo Branco, Vila Nova de Famalicão.



3.º lugar – equipa: João Pedro Eira Costa Nogueira; José Carlos Torres Ribeiro; Pedro Henrique Coelho. Professora: Ermelinda Maria Nestor Ribeiro. Escola Básica e Secundária de Vale do Tamel, Barcelos.



Na semifinal realizada na Universidade do Algarve participaram 82 alunos de 17 escolas do distrito de Faro. Esta semifinal foi organizada pela Professora Maria da Conceição Mateus. Paralelamente às provas, decorreu um *workshop* para os professores acompanhantes sob o tema “Desafios da Tabela Periódica” a cargo da docente Maria da Conceição Mateus.

No final das provas foi feita a encenação da Tabela Periódica em 4 datas de referência (começando pela atualidade, 1969, 1919 e 1869). As encenações das diversas Tabelas Periódicas Humanas contaram com a participação de todos os alunos e professores participantes bem como de diversos colaboradores do DQF/FCT (professores, funcionários e estudantes MICEF).

Entre a prova e a entrega dos prémios houve almoço na cantina da Universidade do Algarve. A Faculdade de Ciências e Tecnologia ofereceu o lanche e, conjuntamente com a SPQ, pequenos brindes que foram distribuídos a todas as equipas.

O Vice-Reitor para a Educação e Cultura da Universidade do Algarve, a Diretora da Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Presidente do Departamento de Química e Farmácia estiveram presentes na cerimónia de entrega dos prémios.

Classificação:

1.º lugar – equipa “Iónicos”: Eleazar Ramos Pereira; Íris Martins Fonseca; João Pedro Alexandre. Professor: Adelino dos Santos Veríssimo Afonso. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Eng.º Duarte Pacheco.



2.º lugar – equipa “Covalentes”: Carolina Piseiro Brás; Diogo Filipe Costa de Oliveira; Simão Veríssimo Afonso.

Professor: Adelino dos Santos Veríssimo Afonso. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Eng.º Duarte Pacheco.



3.º lugar – equipa “JCM1”: Alice Alexandra Correia Navalho, Daria Tylchuk e Mauri André Gonçalves Arrais, Professora: Lúcia Reis Gomes. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos José Carlos da Maia.



Na semifinal realizada na FEUP as equipas vencedoras foram as seguintes:

1.º lugar – equipa “Trigénios”: Beatriz Ponte Azevedo; Francisco Alexandre Vieira Oliveira; Marta Alexandra de Sousa Couto. Professora: Raquel Ferreira. Academia de Música de Costa Cabral.

2.º lugar – equipa “Coolgaia”: André Daniel Malta Aires Melo da Cruz; Diogo Simões da Costa Dias; Sixuan Zhu. Professora: Alda Susana Silva. Colégio de Gaia.

3.º lugar – equipa “Os Madeleev”: Gonçalo da Rocha Leite e Pereira Moutinho; Joana Manuel Ferreira Conde; Tomás Pereira Afonso. Professora: Paula Alexandra Pinho. Escola Básica e Secundária de Águas Santas, Maia.

Na semifinal realizada na Universidade de Coimbra as equipas vencedoras foram as seguintes:

1.º lugar – equipa “Nery Periódicos”: Diogo Santos; Mariana Confraria dos Santos; Tiago Parracho. Professor: António Manuel Andrade Almeida. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Prof. Alberto Nery Capucho, Marinha Grande.



2.º lugar – equipa “Os Elementos Metálicos”: Bruno André Justino Inácio; Bruno Miguel Borlido Pereira; Maria Teresa Rodrigues Gaspar. Professora: Paula Isabel Pais Moreira. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Frei Estevão Martins, Alcobça.



3.º lugar – equipa “Estrôncios”: Alexandre Nunes Cardoso; André Guardado Gonçalves; Diogo Rodrigues de Carvalho. Professora: Alice Ferreira. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Eugénio de Castro, Coimbra.



Final Nacional das Olimpíadas de Química Júnior 2019

A Final Nacional teve lugar no dia 27 de abril nas instalações do Departamento de Química e do Complexo Pedagógico, Científico e Tecnológico da Universidade de Aveiro. Participaram 19 equipas, num total de 57 alunos concorrentes, acompanhados pelos seus professores. A Final Nacional foi organizada pela Professora Graça Oliveira Rocha e pelas Doutoradas Patrícia Silva, Luciana Rocha e Diana Lima.

A sessão de abertura contou com a presença do Professor Doutor Artur Silva – Vice-Reitor para a Investigação, Inovação e Formação de Terceiro Ciclo e Presidente da Sociedade Portuguesa de Química –, do Professor Doutor Tito Trindade – Diretor do Departamento de Química – e de Mariana Aguiar, em representação do Núcleo de Estudantes de Química da Universidade de Aveiro.

Os professores acompanhantes tiveram a oportunidade de assistir à palestra "Plásticos biodegradáveis para conservação de alimentos e tratamentos médicos" proferida pelas Doutoradas Ana Filipa Cardoso Barra e Paula Ferreira.

As classificações finais foram as seguintes:

1.º lugar – Medalha de Ouro

Equipa “Iónicos”: Eleazar Ramos Pereira; Íris Martins Fonseca; João Pedro de Freitas Alexandre. Professor: Adelino dos Santos Veríssimo Afonso. Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos Eng.º Duarte Pacheco.



2.º lugar – Medalha de Prata

Equipa “Európios”: Ana Leonor Campos Ramalhete; Francisco Almeida Peça Paulo; Madalena Isabel de Almeida Filipe. Professora: Maria Júlia Gil. Escola Básica da Serra da Gardunha, Fundão.



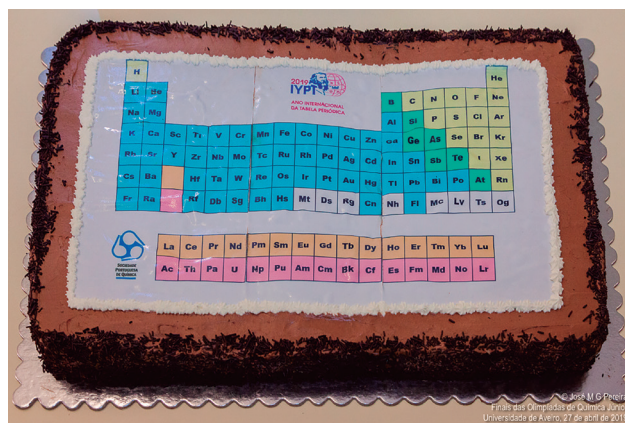
3.º lugar – Medalha de Bronze

Equipa “Iões”: Clara Sofia Fernandes Martins; Maria Rita de Sousa e Silva; Sofia Sousa de Azevedo. Professora: Ana Maria Azevedo. Escola Secundária Camilo Castelo Branco, Vila Nova de Famalicão.



A realização da Semifinal Regional e da Final Nacional das Olimpíadas de Química Júnior, com a participação de um tão elevado número de alunos, só foi possível com o apoio da Reitoria da Universidade de Aveiro, da Sociedade Portuguesa de Química e de um grande empenho do Departamento de Química – docentes, estudantes, bolsеiros de pós-graduação e dos Núcleos de Estudantes de Química e de Engenharia Química. Este evento teve o patrocínio da LaborSpirit, Qlabo, Rotoquímica, PanReac AppliChem, Texas Instruments e The Navigator Company.

Dado que em 2019 se celebram os 150 anos da Tabela Periódica, durante o lanche todos os participantes, Professores e voluntários tiveram a oportunidade de saborear um bolo que representava a Tabela Periódica e que foi oferecido pela Sociedade Portuguesa de Química.



Graça Oliveira Rocha, Universidade de Aveiro

Faça-se sócio da SPQ, receba o Boletim QUÍMICA e tenha acesso:

Às últimas notícias do mundo da Química * A artigos de relevo sobre a Química * A entrevistas com membros ilustres da Química * A uma agenda dos mais importantes eventos sobre Química aqui e além fronteiras.

Olimpíadas de Química⁺ 2019: semifinais regionais e final nacional



Este ano as Olimpíadas de Química⁺, um evento organizado e dinamizado pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) em colaboração com várias Instituições de Ensino Superior, iriam mesmo que de forma singela aderir às comemorações dos 150 anos da Tabela Periódica (TP). Esta extraordinária classificação sistemática dos elementos criada por Dmitri Ivanovich Mendeleev em 1869 foi a inspiração para as provas deste ano. Assim, as provas teóricas das semifinais e da final serviriam para que os estudantes pudessem analisar e utilizar a TP. Pretendeu-se desta forma alertar estudantes, e talvez os seus professores, a compreenderem e recordarem a importância e a genialidade desta criação com 150 anos.



Além das provas, onde a TP pôde ser calcorreada pelos participantes, na semifinal realizada na Universidade de Aveiro (UA) existiram jogos educativos relativos à TP, uma tabela periódica humana e a oportunidade de encerrar o lanche das olimpíadas com os seus participantes a selecionarem justificada e divertidamente os elementos que pretendiam degustar.

Semifinal realizada na Universidade de Aveiro

Nesta semifinal, realizada em 9 de março, estiveram presentes 78 estudantes e 30 professores e, como sempre, contou-se com a preciosa colaboração do Núcleo de Estudantes de Química (NEQ) e com o patrocínio do Departamento de Química e da Reitoria da Universidade de Aveiro. De acordo com o regulamento das Olimpíadas de Química⁺ apenas as duas primeiras classificadas participam na Final Nacional:

1.º lugar – equipa “Bananas”, da Escola Secundária José Falcão, com os alunos Duarte Sebastião Rodrigues; Manuel João Gomes Alves Amorim; Maria Leonor Coutinho Martins. Professora: Cristina Isabel Lobo Fonseca.

2.º lugar – equipa “Os Radicais”, da Escola Secundária Infanta D. Maria, com os alunos Beatriz Crisóstomo Valério Figueiredo, João Pedro Bonito Caldeira e José Eduardo de Jesus Gonçalves. Professoras: Maria Antónia Martins e Ana Paula Branquinho.

3.º lugar – equipa do Agrupamento de Escolas da Gafanha da Nazaré, com os alunos Gabriel do Carmo Rouxinol, Hugo Filipe Margaça Rocha e Joana Filipa Carolina Sampaio. Professora: Célia Maria da Costa Lopes.

Semifinal realizada na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Este ano, e pela primeira vez, a UTAD organizou uma semifinal das Olimpíadas de Química⁺. As provas foram organizadas pelas Professoras Doutoradas Ana Margarida Ferreira, Cristina Marques e Maria Cristina Antunes que, naturalmente, tiveram a ajuda de mais docentes e funcionários do Departamento de Química da UTAD. O evento contou com o alto patrocínio do Vice-reitor para a Área da Investigação e Inovação, Professor Emídio Gomes, da Pró-reitora para a Área da Comunicação e Atratividade, Professora Paula Seixas de Oliveira, do Presidente da Escola de Ciências da Vida e do Ambiente (ECVA), Professor Artur Sá e da Câmara Municipal de Vila Real.

A UTAD acolheu um total de 36 estudantes (12 equipas), acompanhados pelos seus professores, provenientes de 12 escolas dos distritos de Braga, Porto, Vila Real, Guarda e Viseu.

A sessão de encerramento contou com a presença dos professores Artur Silva (Presidente da SPQ), Artur Sá, Presidente da ECVA, Luís Melo de Carvalho (Presidente do Conselho Científico da ECVA), Jorge Ventura (Presidente do Conselho Pedagógico da ECVA), José Alcides Peres (Diretor do Departamento de Química) e do Dr. José Maria Magalhães (Vereador do Pelouro da Educação e Ensino da Câmara Municipal de Vila Real). Nesta sessão foram distribuídos os certificados de participação a todos os participantes, bem como as medalhas às equipas que conquistaram os três primeiros lugares, respetivamente:

1.º lugar – equipa “Megaquímica”, da Escola Secundária de Valpaços, com os alunos Guilherme Coelho Chaves, Joana Cerdeira Lopes e Ricardo Gonçalves Alves;

2.º lugar – equipa “The Young Curies”, da Escola Básica e Secundária Dr. Machado de Matos, Felgueiras, com os alunos Ana Filipa Carvalho Cunha, Joana Glória Guimarães Correia e Matilde Marinho Valente;

3.º lugar – equipa “JAM”, da Escola Secundária Dr. Júlio Martins, Chaves, com os alunos Ana Garcia Amarante, Joana Maria Andrade Baiona e Matilde Alves Pinheiro.

Semifinal realizada na Universidade do Algarve

Nesta semifinal participaram 24 estudantes provenientes de oito escolas da região, acompanhados por nove professores. Estes professores tiveram a oportunidade de participar num *workshop* sob o tema “Combinação inovadora de estratégias químicas e biológicas para a recuperação de metais de efluentes e de lixiviados”, a cargo da Prof. Clara Costa, e de realizar algumas atividades laboratoriais (extração de óleos essenciais de plantas, construção dos respetivos modelos moleculares utilizando um programa de *software* computacional e ainda a síntese do ácido acetilsalicílico). Após o lanche, oferecido pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve, foram entregues os prémios aos melhores classificados.

1.º lugar – Escola Secundária de João de Deus, com os alunos Mafalda Martins Marques, Rita Coelho Baltazar e Sa-

muel André Serrão Pearson, acompanhados pelo professor João Lucas;



2.º lugar – Escola Secundária Dr. Jorge Augusto Correia, Tavira, com os alunos Lurdes de Jesus Teixeira Horta, João Pedro Fernandes Silva e Sara Maria Vaz Domingos, acompanhados pela professora Rosa Maria Leal da Palma;



3.º lugar – Escola Secundária de Loulé, com os alunos Alexandre Faísca Coelho, João Francisco Ricardo e Roxana Valentina Pinero, acompanhados pela professora Ana Paula Maquedones.



Semifinal realizada na Universidade do Minho

Passaram pelo Departamento de Química da UMinho os futuros cientistas provenientes de 12 escolas da região. Esta semifinal foi organizada pelas Professoras Sílvia Lima, Manuela Raposo, Susana Costa, Manuela

Silva, Gabriela Botelho e Maria José Medeiros e contou com a presença dos Professores Maurício Fonseca (Presidente do Conselho Pedagógico da Escola de Ciências da Universidade do Minho) e Ana Paula Esteves (Diretora do Departamento de Química) na sessão de abertura. Para além das provas os participantes tiveram a oportunidade de se envolverem no *peddy-paper* sob o tema “Chemistry Anywhere” e confraternizar no lanche convívio antes da divulgação dos resultados e atribuição dos prémios. As equipas melhor classificadas desta semifinal foram:

1.º lugar – Escola Secundária Camilo Castelo Branco de Vila Nova de Famalicão com os alunos André Costa Lima, Carolina Alves Sousa e Sofia Campinho Fernandes, acompanhados pela professora Maria Manuela Madureira;

2.º lugar – Escola Básica dos 2.º e 3.º Ciclos de Cabeceiras de Basto com os alunos André Augusto Ferreira Oliveira, Humberto Francisco Domingos Basto e Pedro Miguel Henriques Soares, acompanhados pela professora Susana Maria Pavão dos Santos;

3.º lugar – Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico de Felgueiras com os alunos Ana Rita Pereira Ribeiro, Catarina Abreu Felgueiras e Cláudia Maria Magalhães Moreira, acompanhados pela professora Sónia Mari-sa Lopes da Cunha.



Semifinal realizada na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

A FCUP recebeu um grande número de participantes e seleccionou as duas primeiras classificadas para a Final.

1.º lugar – Escola Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico da Maia com os alunos Gonçalo Almeida, António Parchão e Ana Leonor Leitão, acompanhados pela professora Anabela Veiga;



2.º lugar – Escola Básica e Secundária de Campo com os alunos Diogo Miguel Lopes Guedes, Inês Moreira Coelho e Miguel Rodrigues Carrilho Borges, acompanhados pela professora Lúcia Rodrigues;



3.º lugar – Escola Básica e Secundária Fontes Pereira de Melo com os alunos Inês Maria Pereira Paixão, João Afonso Monteiro Velosa e Miguel Lourenço Mesquita Montes, acompanhados pela professora Cristina Carvalhinho.

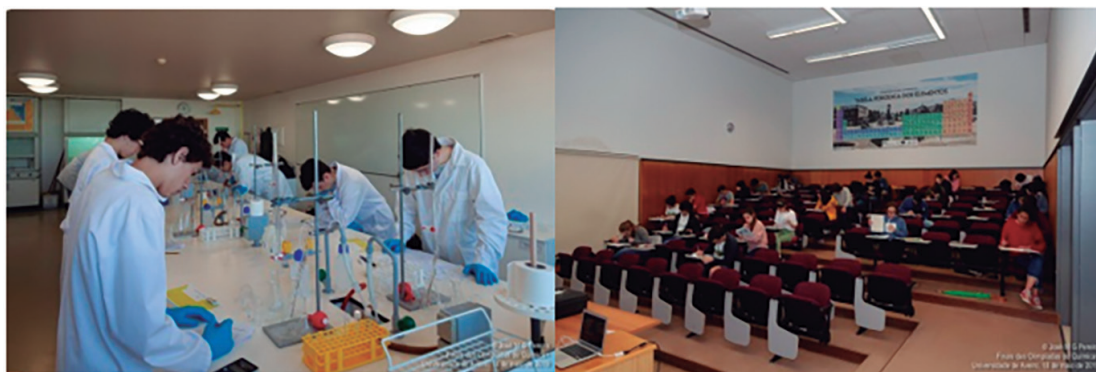


Além das Instituições anteriormente referidas, ainda decorreram semifinais no Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST), Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) e Instituto Politécnico de Bragança (IPB). No total, foram selecionadas 11 equipas para participar na Final Nacional.

Final Nacional

A final nacional das Olimpíadas de Química⁺ decorreu na Universidade de Aveiro no dia 18 de maio. Participaram as seguintes 11 equipas:

| Inst. Acolh. | Escola | Participantes | Professor responsável |
|-----------------|--|--|--------------------------|
| UMinho | Secundária Camilo Castelo Branco | André Costa Lima Carolina Alves Sousa Sofia Campinho Fernandes | Maria Manuela Madureira |
| FCT-UALG | Secundária de João de Deus | Mafalda Martins Marques Rita Coelho Baltazar Samuel André Serrão Pearson | Alexandra Fernanda Nunes |
| UTAD | Secundária de Valpaços | Guilherme Coelho Chaves Joana Cerdeira Lopes Ricardo Gonçalves Alves | Clara Domingues |
| IST | Secundária com 3.º Ciclo do Entroncamento | Manuel Maria Castelo Antunes Joana Beatriz Nobre Simões Rui Miguel Martins Belchior | Zita Maria Neves |
| FCUL | Colégio de São João de Brito | Filipa Heleno S. Catita Neves Margarida Duarte Figueiredo Miguel Maria Carvalheiro Nunes | Rita Maria Barros |
| FCUP | Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico da Maia | Ana Leonor Leitão António Parchão Gonçalo Almeida | Anabela Veiga |
| FCUP | Básica e Secundária de Campo | Diogo Miguel Lopes Guedes Inês Moreira Coelho Miguel Rodrigues Carrilho Borges | Lúcia Rodrigues |
| UAVEIRO | Secundária José Falcão | Duarte Sebastião Rodrigues Manuel João Gomes Amorim Maria Leonor Coutinho Martins | Cristina Isabel Fonseca |
| UAVEIRO | Secundária Infanta D. Maria | Beatriz Crisóstomo Figueiredo João Pedro Bonito Caldeira José Eduardo Gonçalves | Maria Antónia Martins |
| IPB | Secundária com 3.º Ciclo do Ensino Básico Abade de Baçal | Anaísa Fernandes Moreira João Eduardo Vicente Feliciano João Miguel Esteves Pires | Manuel Diogo Cordeiro |
| Açores | Secundária Domingos Rebelo | Guilherme Alberto C. Gonçalves Mariana Pimentel Pereira Marisa Paiva Silva | Maria Beatriz Pereira |



Participantes a realizarem as provas prática e teórica.

É de salientamos que este ano participou na Final Nacional uma equipa proveniente dos Açores. Desde há vários anos que a SPQ e a equipa organizadora das Olimpíadas de Química⁺ têm vindo a tentar que sejam organizadas seminiais nas Universidades dos Açores e da Madeira. Apesar de até agora isso ainda não ter sido possível, mesmo assim, há escolas que devido ao interesse dos seus estudantes por Química, e apoiados pelos seus professores, conseguem formar uma equipa e arranjar apoios institucionais (Governo Regional) para participarem na Final Nacional.



Equipa da Escola Secundária Domingos Rebelo (Ponta Delgada)

Na Final Nacional os estudantes em competição realizam as provas individualmente: a prova prática durante a manhã e a prova teórica durante a tarde.

Estas provas permitem determinar os melhores classificados bem como selecionar um conjunto de estudantes (este ano 13 estudantes) que terão a possibilidade de participar numa preparação a decorrer na Universidade de Aveiro durante o ano letivo 2019/2020 e de poderem vir a ser selecionados para representar Portugal nas Olimpíadas de Química Internacionais (IChO) que decorrerão em 2020 em Istambul (Turquia).

Este ano, o Prémio da “Melhor Escola” foi atribuído à Escola Secundária Infanta D. Maria (Coimbra) fruto do excelente desempenho da equipa “Os Radicais”.



Os três estudantes melhor classificados da edição das Olimpíadas de Química⁺ de 2019 foram:

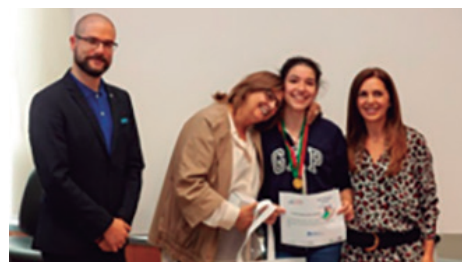
Medalha de bronze – Carolina Alves Sousa, da Escola Secundária Camilo Castelo Branco (Vila Nova de Famalicão);



Medalha de prata – Margarida Duarte Pereira de Figueiredo, do Colégio de São João de Brito (Lisboa);



Medalha de ouro – Beatriz Crisóstomo Valério Figueiredo, da Escola Secundária Infanta D. Maria (Coimbra).



Por fim, houve o tradicional lanche de encerramento que contou com mais uma Tabela Periódica comestível, desta vez foi a tabela criada por Mendeleev na sua versão de 1872. Tal como na semifinal de março, esta TP proporcionou momentos de divertimento na escolha do elemento mais apropriado para ser comido.

A Final Nacional foi mais uma organização de sucesso da SPQ, só conseguido com o empenho e dedicação de docentes, funcionários e Núcleo de Estudantes do Departamento de Química e do alto patrocínio da Direção do Departamento de Química e da Reitoria da Universidade de Aveiro. Contamos voltar com o mesmo entusiasmo no próximo ano!

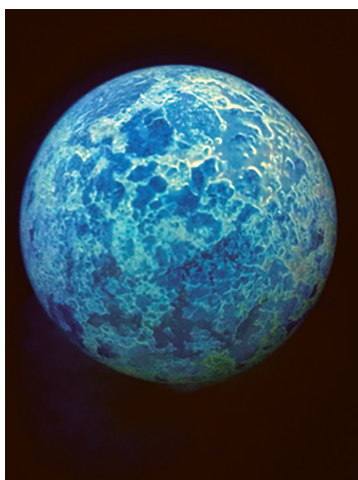
Diana Pinto, Universidade de Aveiro

Concurso de fotografia “Um flash sobre a Química”

O Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da Sociedade Portuguesa de Química desafiou os estudantes inscritos em Mestrados e Doutoramentos na área científica de Química e afins, bem como os jovens investigadores da mesma área, a enaltecer a importância da Tabela Periódica e dos Elementos Químicos nos dias de hoje através de fotografias originais. O concurso pretendeu sensibilizar para a importância da Química na sociedade atual, estimular a criatividade e promover um espírito de competição saudável através da prática fotográfica. Esta 2.^a edição contou com o patrocínio da SOQUÍMICA.

As fotos são espetaculares! Conheça as vencedoras.

1.^o lugar – fotografia “**O poder do hidrogénio**”, da autoria de Rita Figueiredo Pires, estudante de doutoramento no CQFM-IN e IBB, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.

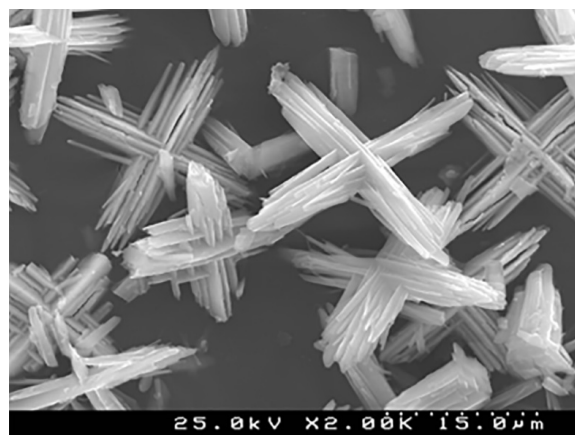


Não é uma visão do Espaço ou um qualquer planeta distante, o que vemos é um balão de vidro. Pura química. Lá dentro, o hidrogénio estabelece pontes entre os braços tentaculares de um dendrímero de poliureia. O resultado é fascinante, uma fluorescência azul, intensa e intrínseca. O fenómeno raro, também observado na natureza durante a agregação de folhas β de fibras amiloides, é explicado pela deslocalização de eletrões através das pontes de hidrogénio. Não é um planeta, mas viajamos com o olhar.

Elementos químicos destacados: hidrogénio, carbono, nitrogénio e oxigénio.

2.^o lugar – fotografia “**MOFs – as redes cristalinas do futuro para resolver os problemas do presente**”, da autoria de Ana Daniela Gonçalves Firmino, doutorada do

Centro de Química Estrutural (CQE), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.



Esta imagem mostra a morfologia bastante peculiar de materiais híbridos, vulgo MOFs. MOFs (ou redes metalo-orgânicas) são polímeros de coordenação porosos com uma rede cristalina muito bem definida. Têm um comportamento químico muito particular: são “materiais-esponja” usados para a separação seletiva de todo o tipo de moléculas. Esta imagem é de uma MOF constituída por um ácido fosfónico e um lantanídeo como centro metálico.

Elementos químicos destacados: hidrogénio, carbono, oxigénio, fósforo e érbio.

Menção honrosa – fotografia “**Sete elementos, sete cores**”, da autoria de João Avó, doutorado do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.



Nesta fotografia evidencia-se a fluorescência de sete compostos orgânicos dispersos numa matriz polimérica, constituídos por sete elementos comuns em química orgânica: hidrogénio, carbono, oxigénio, nitrogénio, enxofre, fósforo e silício. Com apenas estes elementos, foi possível obter uma diversidade de compostos com fluorescência das sete cores do arco-íris e com aplicação em dispositivos luminescentes, células fotovoltaicas, sensores óticos e imagiologia de fluorescência.

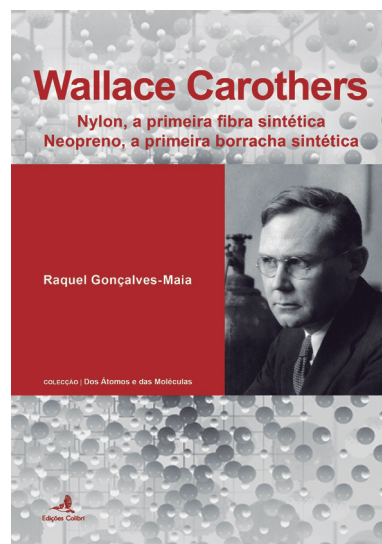
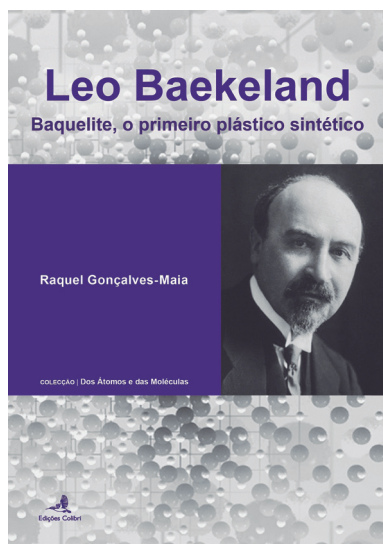
Elementos químicos destacados: hidrogénio, carbono, nitrogénio, oxigénio, silício, fósforo e enxofre.

As fotografias serão exibidas no XXVI Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, que terá lugar na Universidade do Porto, de 24 a 26 de julho de 2019.

O GQJ parabeniza todos os participantes!

“Leo Baekeland – Baquelite, o primeiro plástico sintético” e “Wallace Carothers – Nylon, a primeira fibra sintética; Neopreno, a primeira borracha sintética”

Maria Elvira Callapez*



Autor: Raquel Gonçalves-Maia | Editora: Edições Colibri

ISBN: 978-989-689-825-0 (Vol. 6, Baekeland); 978-989-689-826-7 (Vol. 7, Carothers)

Da série “Dos Átomos e das Moléculas”, acabam de ser lançados os volumes 6 e 7, da autoria de Raquel Gonçalves Maia, sobre a biografia de grandes “químicos industriais” do século XX, respetivamente, Leo Baekeland e Wallace Carothers.

Raquel Gonçalves Maia é uma académica escritora que, nestes dois livros, oferece um olhar histórico e crítico sobre os inventores dos materiais que revolucionaram os hábitos de consumo, praticamente desde o início do século XX. Trata-se de duas obras fáceis de ler e de assimilar, escritas num estilo claro, denotando, por parte da autora, uma jornada intelectual com objetivos bem definidos.

As abordagens dos dois livros são semelhantes e demonstram a riqueza e a importância dos novos materiais, um tema pouco conhecido pelo público em geral e que começa a suscitar o interesse dos historiadores, fazendo da história dos materiais o seu foco principal.

Os volumes, apropriadamente ilustrados, estão organizados em curtos capítulos temáticos, cada um com quinze secções, começando por notas biográficas e concluindo com *Saber +*. Raquel Gonçalves Maia invoca histórias, como veículo para a análise dos protagonistas, sua juventude, educação, das suas invenções e motivações pessoais em torno das descobertas, das condições de trabalho, suas angústias, suas relações familiares e quadro científico e tecnológico do momento.

Em cada secção, a autora traça o perfil dos inovadores, destacando as suas contribuições específicas para o desenvolvimento da ciência dos polímeros. Os 15 capítulos seguem um padrão consistente em que Raquel combina as biografias de Leo Baekeland e de Wallace Carothers com as histórias das suas empresas/corporações/indústrias, incluindo os negócios, as técnicas, as patentes, evidenciando um processo interativo entre vários atores que moldaram o significado da baquelite, do nylon e do neopreno.

Na narrativa sobre os retratos de Leo Baekeland e de Carothers, Raquel Gonçalves Maia, mostra que o trabalho científico resulta de longos anos de estudo sistemático, paciente e metódico em condições, por vezes, bastante duras. Os livros evidenciam como pessoas empreendedoras, dedicadas e criativas, sob circunstâncias difíceis, deram contribuições importantes à ciência e tecnologia. Aprendemos sobre os esforços científicos de Baekeland e Carothers, dos seus colegas, colaboradores e pessoal de laboratório para levar as invenções às aplicações práticas e comerciais.

Em ambos os volumes, Raquel Gonçalves Maia explora a relação simbiótica entre os protagonistas, as empresas, as instituições fazendo uso hábil de exemplos para *evocar as complexas atitudes culturais da época*. Aborda, ainda, a multiplicidade de pontos de vista que os novos materiais sintéticos (baquelite, nylon e neopreno) geraram, pelo entusiasmo em trazer bens de consumo para todos.

*mariaelvira@callapez@gmail.com

A coleção de Raquel Gonçalves Maia terá muitos públicos que reconhecerão os ensaios biográficos como um tributo a cientistas menos conhecidos. Serve de referência útil para acadêmicos, estudantes de química, biologia, história, psicologia, historiadores da química e historiadores de materiais modernos que encontrarão alguns capítulos particularmente informativos para os seus trabalhos.

Leo Baekeland e Wallace Carothers são histórias abrangentes que seguramente serão usadas pelo público em geral e estudiosos. O alcance da pesquisa de Raquel Maia, a clareza da sua escrita e a sofisticação da sua metodologia fazem destas biografias um exemplo para quem

deseja aprofundar estudos em história dos materiais num determinado contexto cultural. Afinal, os materiais sintéticos acabaram por se tornar parte integrante de uma revolução cultural.

Os livros dão uma contribuição importante e refrescante, não só para a história e divulgação da ciência e tecnologia como também para outros estudos interdisciplinares, no âmbito da *história cultural*. Raquel Gonçalves Maia, com a sua coleção “Dos Átomos e das Moléculas”, torna a história mais rica e mais acessível.

Espero ansiosamente por mais um livro de Raquel Gonçalves Maia.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Comutador molecular responsivo ao pH

Os dispositivos moleculares inteligentes da próxima geração serão formados por espécies químicas que possuam múltiplos e distintos estados eletrônicos. Entre os candidatos mais promissores capazes de cumprir estes critérios estão os complexos de coordenação de metais da primeira série de transição, relativamente baratos e acessíveis. Estes podem exibir propriedades magnéticas, eletrônicas e óticas comutáveis em resposta a vários estímulos. Por exemplo, tem sido reportado que a modificação de ligandos por fotoexcitação ou estímulo térmico pode alterar a força da ligação ao metal e ajustar a interconversão entre estados de spin alto (HS) e spin baixo (LS) em complexos de Fe(II) ou Fe(III). Mais recentemente, o desenvolvimento de sistemas responsivos ao pH usando ligandos polidentados que retêm um próton ácido permitiu o desenvolvimento de uma nova classe de complexos comutáveis. A protonação/desprotonação destes “ligandos de Brønsted” modifica dramaticamente o campo dos ligandos à volta do centro metálico e, consequentemente, as propriedades redox do sistema.

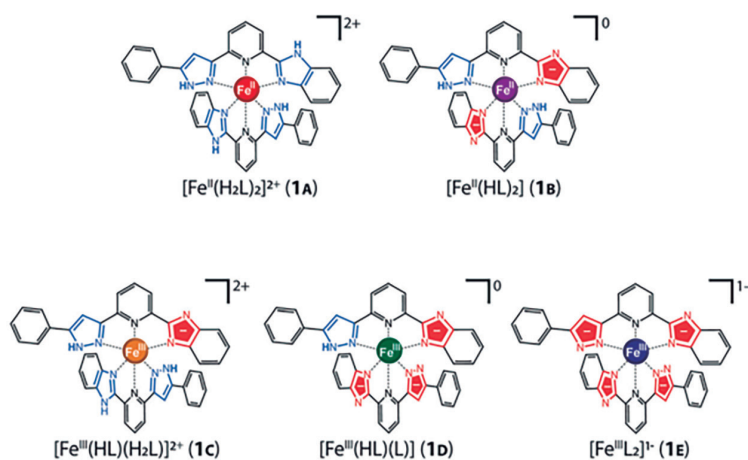
Investigadores da Universidade de Tsukuba, Japão, e da Universidade de Nottingham, Reino Unido, mostraram que um complexo de ferro pode ter propriedades únicas de comutação multiestado graças a um novo tipo de “ligando de Brønsted” assimétrico. O ligando, H_2L (2-[5-fenil-1H-pirazol-3-il]6-benzimidazolepiridina) possui dois prótons ácidos não equivalentes que podem ser removidos de forma faseada. A adição ou remoção gradual de prótons de ou para os ligandos permite a modificação *in situ* da força do campo de ligandos no complexo. Cinco estados distintos, cada um com propriedades eletrônicas, magnéticas e óticas diferentes, foram gerados a partir de um único complexo de ferro mononuclear. Os estados mostraram

ser interconvertíveis em solução e no estado sólido. Na opinião dos investigadores, esta estratégia poderá inspirar o desenvolvimento de novos comutadores moleculares, sensores e dispositivos optoeletrônicos.

Fonte:

Protonation-Based Molecular Switch, https://www.chemistryviews.org/details/ezone/11147841/Protonation-Based_Molecular_Switch.html (Acedido em 26/04/2019)

T. Shiga, R. Saiki, L. Akiyama, R. Kumai, D. Natke, F. Renz, J.M. Cameron, G.N. Newton, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019) 5658–5662.



Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

Individual Member Rate of € 98,-*

for members of ChemPubSoc Europe societies



*[electronic access to your favorite ChemPubSoc Europe title, without local VAT]



www.onlinelibrary.wiley.com



One App

18 chemical society journals



Search for ChemPubSoc Europe in the stores

www.chempubsoc.eu

WILEY-VCH

Síntese de 1,2-tiafosfetanos

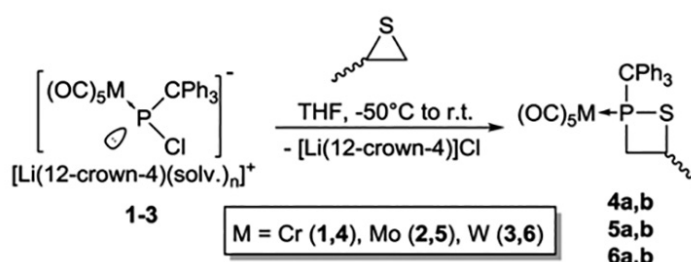
Fosfanos heterocíclicos pequenos são de grande importância uma vez que representam, de forma análoga aos carbociclos, blocos de construção extremamente úteis para obtenção de outros fosfanos acíclicos ou cíclicos. De facto, anéis de três e quatro membros contendo um átomo de fósforo podem ser facilmente usados em várias reações devido à significativa energia de tensão do anel. Enquanto que os 1,2-oxafosfetanos (anéis de quatro membros contendo ligações P(V)–O) são bem conhecidos e extensamente investigados, os 1,2-tiafosfetanos (anéis de quatro membros contendo ligações P(V)–S) têm sido pouco estudados e derivados de P(III) são desconhecidos.

Investigadores da Universidade de Murcia, Espanha, e da Universidade de Bona, Alemanha, reportaram a síntese dos primeiros complexos de metais do grupo 6 contendo 1,2-tiafosfetanos de P(III) bem como do ligando livre. A equipa fez reagir complexos do tipo $[(CO)_5M-P(CPh_3)Cl]^-$ ($M = Cr, Mo, W$) com sulfeto de propileno tendo obtido uma mistura de dois estereoisómeros dos complexos desejados. O ligando livre foi preparado a partir do complexo de molibdénio por reação com 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) em tolueno. Segundos os autores, as propriedades eletrónicas do ligando livre, em particular a pequena diferença de energia HOMO–LUMO, pode torná-lo útil em organocatálise redox.

Fontes:

1,2-Thiaphosphetanes Synthesized, https://www.chemistryviews.org/details/news/11126305/12-Thiaphosphetanes_Synthesized.html (Acedido em 23/01/2019)

A. Wolfgang Kyri, F. Gleim, D. Becker, G. Schnakenburg, A. Espinosa Ferao, R. Streubel, *Chem. Commun.* **55** (2019) 1615–1618.



Síntese *one-pot* de benzilaminas primárias α -substituídas

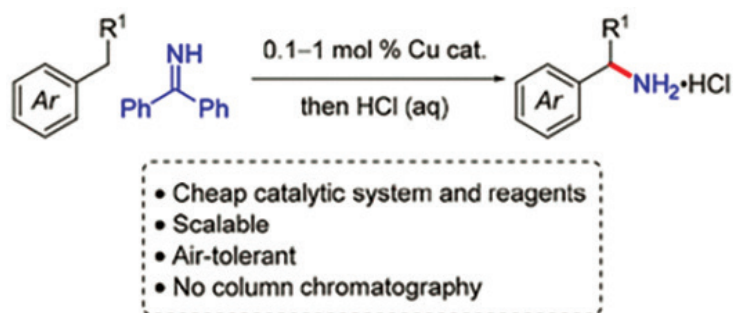
Aproximadamente 85% dos fármacos mais vendidos a nível mundial possui ligações químicas C–N. Dentro dos compostos contendo estas ligações, as benzilaminas α -substituídas possuem uma importância elevada pois podem ser encontradas em numerosos fármacos para tratamento de uma gama diversificada de doenças. A formação catalítica de ligações C(sp³)–N depende da disponibilidade de materiais de partida com as funcionalizações adequadas. Embora esta abordagem permita obter excelente quimiosseletividade e, conseqüentemente, rendimentos elevados, está limitada pela disponibilidade dos materiais de partida com grupos funcionais adequados e, muitas vezes, segue uma via de síntese com muitos passos. Recentemente, a funcionalização direta da ligação C–H benzílica para a formação de ligações C–N recebeu considerável atenção. No entanto, obtêm-se geralmente aminas protegidas requerendo, conseqüentemente, passos adicionais para a desproteção, isolamento e purificação, que podem ser elaborados e demorados. Uma subclasse de funcionalizações C–H são as reações de acoplamento cruzado desidrogenativas (CDC) catalisadas (preferencialmente por Cu), que fazem uso de um agente oxidante para permitir o acoplamento entre dois reagentes através de funcionalizações X–H (X = C, N, O, S, etc.).

Søren Kramer, da Universidade Técnica de Dinamarca, reportou recentemente um protocolo para síntese direta de benzilaminas primárias α -substituídas a partir de alquilarenos e diariliminas. O protocolo segue a estratégia CDC que, curiosamente, ainda não tinha sido explorada para a síntese direta destes compostos. Foram combinados vários alquilarenos com benzofenona imina na presença de (*t*-BuO)₂ como agente oxidante, CuI/1,10-fenantrolina como sistema catalítico e clorobenzeno como solvente. A reação origina as aminas na forma dos seus sais RNH₂•HCl com bons rendimentos. Este protocolo mostrou ser bastante prático uma vez que a reação tolera a presença de ar e humidade, é um procedimento *one-pot* e não requer o uso de cromatografia em coluna para separação dos produtos.

Fontes:

Practical Synthesis of α -Substituted Primary Benzylamines, https://www.chemistryviews.org/details/news/11120248/Practical_Synthesis_of_Substituted_Primary_Benzylamines.html (Acedido em 23/12/2019)

S. Kramer, *Org. Lett.* **21** (2019) 65–69.



Paulo Mendes (pjgm@uevora.pt)

Análises químicas da matéria orgânica presente em amostras lunares

Zita Martins

Centro de Química-Física Molecular - Institute of Nanoscience and Nanotechnology (CQFM-IN), and Institute for Bioengineering and Biosciences (iBB), Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico (IST), Universidade de Lisboa, Portugal
zita.martins@tecnico.ulisboa.pt

Chemical analysis of organic matter present in lunar samples – *Primitive celestial bodies, particularly those containing ice, preserve information that goes back to the formation of the solar system. Hence, research on primitive celestial bodies is crucial to explain the origin and evolution of these bodies and the origin of life in our solar system. The permanently shaded regions (PSRs) of the Moon's polar ice preserve volatile and organic compounds that have been delivered by comets and/or asteroids. On the other hand, the lunar regolith contains organic compounds, but its origin was recently determined to be terrestrial contamination during the handling of samples returned by the Apollo space missions in the 1970s. The chemical analyses of the organic matter present in lunar samples shows the importance of the curation of primitive materials from our solar system.*

Corpos celestes primitivos, em particular aqueles que contêm gelo, preservam informações que remontam à formação do sistema solar. Por isso, a pesquisa sobre corpos celestes primitivos é crucial para explicar a origem e evolução desses corpos e a origem da vida no nosso sistema solar. As regiões permanentemente sombreadas (PSRs) dos gelos polares da Lua preservam compostos voláteis e orgânicos que foram entregues por cometas e/ou asteroides. Por outro lado, o rególito lunar contém compostos orgânicos, mas a sua origem foi recentemente determinada como sendo contaminação terrestre durante o manuseamento das amostras das missões espaciais Apollo na década de 1970. As análises químicas da matéria orgânica presentes em amostra lunares mostram a importância da curadoria na preservação de materiais primitivos do nosso sistema solar.

Química do gelo lunar polar

A evolução química e a origem da vida no sistema solar são eventos que permanecem sem explicação. Informação sobre as condições físicas e químicas durante a formação do nosso sistema solar pode ser obtida estudando corpos primitivos, em particular corpos ricos em gelo que preservam informações inalteradas desde o início do sistema solar. Dados obtidos por missões espaciais e/ou através de análise de amostras de corpos celestes gelados fornecem clarificação sobre os processos químicos que modificaram os materiais originais do sistema solar, bem como sobre a síntese dos blocos moleculares de construção da vida e seus precursores. O gelo está presente em muitos locais do sistema solar, incluindo as regiões permanentemente sombreadas (*permanently shadowed regions* - PSRs) dos gelos lunares polares, que funcionam como uma cápsula do tempo. O Satélite de Observação e Detecção de Crateras Lunares (*Lunar Crater Observation and Sensing Satellite* – LCROSS) detetou um reservatório de gelos nas crateras da região polar sul da Lua [1–3]. As moléculas (e abundâncias relativas) detetadas por refletância no infravermelho próximo no material ejetado pelo impacto da missão espacial LCROSS no polo sul lunar estão apresentadas na Tabela 1 [1]. Mais detalhes sobre estes resultados estão descritos no artigo deste número especial [3].

As regiões permanentemente sombreadas dos gelos lunares polares receberam, e subsequentemente preservaram, compostos voláteis e compostos orgânicos que foram entregues ao sistema Terra-Lua primordial por cometas e/ou asteroides (Figura 1, [4,5]). O gelo lunar presente em crateras de impacto [2] também preserva informação sobre

moléculas orgânicas complexas formadas aquando do impacto de cometas [6]. Por exemplo, a energia gerada pelo impacto de cometas e meteoritos em superfícies geladas produz vários aminoácidos (Figura 2, [6]). Desta forma, as crateras de impacto representam um testemunho do passado geológico e químico da superfície da Lua [2]. Tudo isto fornece um cenário único em termos de preservação da história de compostos voláteis e moléculas orgânicas na Lua, um registro que não é preservado em outras partes do sistema solar interno. A análise *in situ* de amostras de PSRs na Lua nunca foi realizada, e poderá de futuro revelar as reações fotoquímicas que ocorreram em gelos interplanetários antes de sua captura nos polos lunares (imitando a química da superfície em gelos interestelares) [6–8].

Tabela 1 – Abundâncias relativas dos compostos detetados no material ejetado pelo impacto da missão espacial LCROSS na cratera Cabeus do polo sul lunar (através de espectroscopia de refletância no infravermelho próximo) [1].

| Composto | Abundância relativa à água H ₂ O(g) (em %) |
|-------------------------------|---|
| H ₂ O | 100 |
| H ₂ S | 16.75 |
| NH ₃ | 6.03 |
| SO ₂ | 3.19 |
| C ₂ H ₄ | 3.12 |
| CO ₂ | 2.17 |
| CH ₃ OH | 1.55 |
| CH ₄ | 0.66 |
| OH | 0.03 |

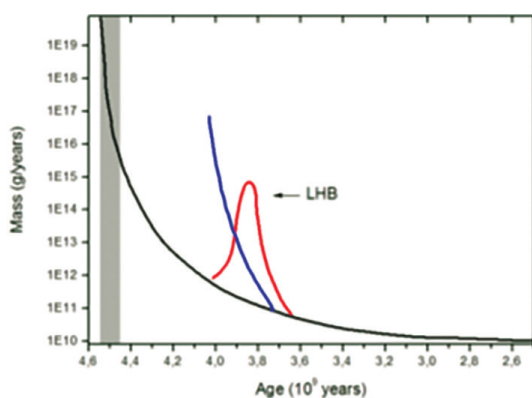


Figura 1 – Estimativas da taxa de acreção de impactos na superfície da Lua (de [4]; adaptado de [5]). A linha preta é uma extrapolação do atual fluxo restringido com dados de impacto lunar. A linha vermelha mostra o evento de Bombardeamento Tardio Pesado (“Late Heavy Bombardment” - LHB) da datação de bacias de impacto lunar e modelação da dinâmica do sistema solar primitivo. A linha azul mostra uma curva de acreção muito improvável.

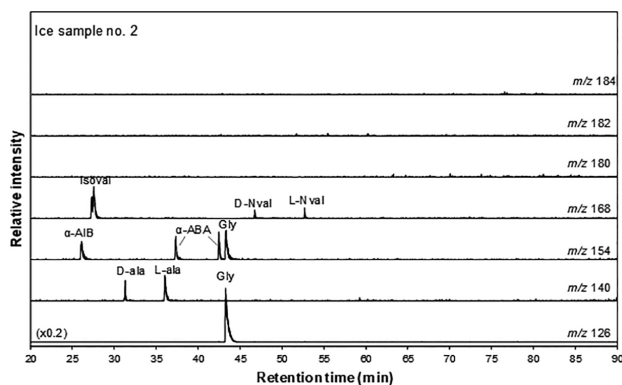


Figura 2 – O impacto de um cometa numa superfície planetária gera energia suficiente para sintetizar compostos orgânicos. Por exemplo, foi mostrado experimentalmente que o impacto de uma mistura gelada de composição análoga a um cometa produz vários aminoácidos, incluindo α -aminoácidos, como mostrado nos cromatogramas (m/z 126, 140, 154, 168, 180, 182 and 184) da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa [6]. A mistura gelada análoga a um cometa que deu origem aos aminoácidos continha NH_4OH (28% em solução de amoníaco gasoso dissolvido em H_2O), CO_2 e CH_3OH na relação molar de 9,1:8:1, tendo o impacto uma velocidade de 7 km/s. A identificação dos aminoácidos derivatizados (N -TFA, O -isopropil) é a seguinte: Gly = glicina; D-ala = D-alanina; L-ala = L-alanina; α -AIB = ácido α -aminoisobutírico; α -ABA = ácido α -aminobutírico; Isoval = D,L-isovalina; D-Nval = D-norvalina; L-Nval = L-norvalina.

Compostos orgânicos em rególito lunar

Para além da análise do gelo lunar, também o rególito lunar tem sido alvo de análises de compostos químicos desde as missões Apollo nos anos 1970 até aos dias de hoje. Pequenas quantidades de hidrocarbonetos, HCN, DCN e aminoácidos foram detetados no rególito lunar [9–17]. Até aos recentes estudos de Elsila e colegas [18], a origem exata das moléculas orgânicas detetadas em amostras lunares permaneceu desconhecida, tendo sido sugerido quatro potenciais origens: i) contaminação terrestre durante o manuseamento e análise das amostras lunares, ii) contaminação terrestre a partir do motor de escape do módulo lunar, iii) vento solar, e iv) entrega exógena por meteoritos carbonáceos, cometas ou partículas de poeira interplanetária [10,12,14,17,19–22]. As limitações do equipamento

analítico usado no século passado (e.g. limites de deteção elevados, impossibilidade de separar enantiómeros, e ausência de equipamento para realizar análises isotópicas de compostos específicos) levaram a que não fosse possível fazer um estudo preciso sobre compostos orgânicos indígenas do rególito lunar.

Em 2016 Elsila e colegas [18] detetaram glicina, D- e L-alanina, D- e L-ácido aspártico, D- e L-ácido glutâmico, D- e L-serina, L-treonina, L-valina, ácido α -aminoisobutírico, D- e L-ácido β -aminobutírico, ácido α -aminobutírico, ácido γ -aminobutírico, β -alanina, e ácido ϵ -aminocaproico em amostras do rególito lunar das missões Apollo 16 e Apollo 17 que tinham sido armazenadas pela NASA, utilizando cromatografia líquida de ultra-alta eficiência com deteção de fluorescência e espectrometria de massa de tempo de voo. Os aminoácidos estavam presentes em baixas concentrações (de 0,2 partes por mil milhões (ppb) a 651,1 ppb), e a maioria dos aminoácidos proteínogénicos apresentavam um excesso do enantiómero L, indicando uma origem terrestre. Estes investigadores realizaram também análises isotópicas de compostos específicos de carbono da glicina, da β -alanina (ácido 3-aminopropanoico) e da L-alanina na amostra de rególito Apollo 70011, tendo obtido os valores de $\delta^{13}\text{C}$ -21‰ a -33‰ , o que é consistente com valores terrestres de aminoácidos (Figura 3, [18]). De facto, estes valores de $\delta^{13}\text{C}$ não se enquadram na gama de valores do vento solar ou de meteoritos carbonáceos (Figura 3). Para determinar a origem exata da contaminação terrestre (i.e., manuseamento das amostras lunares e/ou motor de escape do módulo lunar), a equipa comparou a abundância total de aminoácidos de uma amostra de rególito lunar recolhida debaixo do módulo lunar e outra recolhida a 6,5 km de distância. Se o motor de escape do módulo lunar fosse uma fonte de contaminação, a concentração total de aminoácidos deveria ser muito mais elevada do que na outra amostra recolhida a 6,5 km. A equipa não observou diferenças na concentração total de aminoácidos entre a amostra de rególito lunar recolhida debaixo do módulo lunar e outra recolhida a 6,5 km de distância, claramente indicando que a origem terrestre dos aminoácidos detetados no rególito lunar deverá ter ocorrido durante o processo de manuseamento das amostras (durante os anos de 1970).

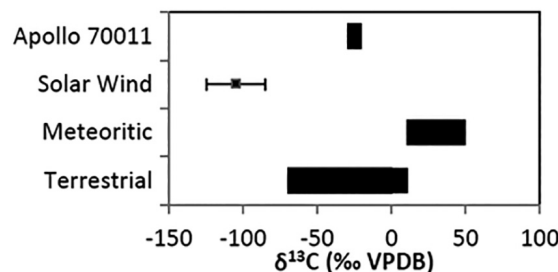


Figura 3 – Gama de valores de $\delta^{13}\text{C}$ medidos para aminoácidos na amostra de rególito lunar Apollo 70011, e comparação com os valores para o vento solar, meteoritos carbonáceos, e fontes biológicas terrestres [18].

As análises de compostos orgânicos em rególito lunar mostram claramente a importância da curadoria na preservação de amostras de corpos celestes, e as implicações para futuras missões espaciais (*in situ* e/ou de retorno de amostras para a Terra) às regiões permanentemente som-

breadas dos gelos lunares polares. Presentemente várias agências espaciais confirmam a importância da curadoria, investindo bastantes recursos humanos e equipamento para preservar amostras extraterrestres, e preparando a receção de amostras de futuras missões espaciais que irão certamente contribuir para desvendar a origem da vida na Terra e possivelmente noutras partes do nosso sistema solar.

Referências

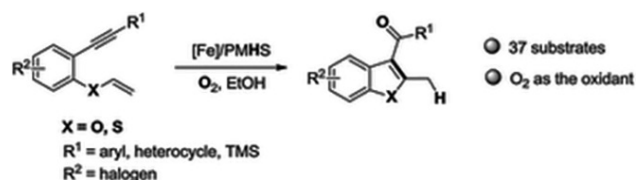
- [1] A. Colaprete, P. Schultz, J. Heldmann, D. Wooden, M. Shirley, K. Ennico, B. Hermalyn, W. Marshall, A. Ricco, R. C. Elphic, D. Goldstein, D. Summy, G. D. Bart, E. Asphaug, D. Korycansky, D. Landis, L. Sollitt, *Science* **330** (2010) 463–468.
- [2] P. Dias, P. Pina, *Química - Bol. SPQ* **43** (2019) 113–118.
- [3] P.M. Machado, *Química - Bol. SPQ* **43** (2019) 105–108.
- [4] H. Cottin, J.M. Kotler, K. Bartik, H.J. Cleaves, C.S. Cockell, J.-P.P. de Vera, P. Ehrenfreund, S. Leuko, I.L. ten Kate, Z. Martins, R. Pascal, R. Quinn, P. Rettberg, F. Westall, *Space Sci. Rev.* **209** (2017) 1–42.
- [5] C. Koeberl, *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **405** (2006) 1–22.
- [6] Z. Martins, M.C. Price, N. Goldman, M.A. Sephton, M.J. Burchell, *Nature GeoScience* **6** (2013) 1045–1049.
- [7] M.P. Bernstein, J.P. Dworkin, S.A. Sandford, G.W. Cooper, L.J. Allamandola, *Nature* **416** (2002) 401–403.
- [8] G.M.M. Caro, U.J. Meierhenrich, W.A. Schutte, B. Barbier, A.A. Segovia, H. Rosenbauer, W.H.-P. Thiemann, A. Brack, J.M. Greenberg, *Nature* **416** (2002) 403–406.
- [9] P.E. Hare, K. Harada, S.W. Fox, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2** (1970) 1799–1803.
- [10] K. Harada, P.E. Hare, C.R. Windsor, S.W. Fox, *Science* **173** (1971) 433–435.
- [11] B. Nagy, C.M. Drew, P.B. Hamilton, V.E. Modzeles, M.E. Murphy, W.M. Scott, H.C. Urey, M. Young, *Science* **167** (1970) 770–773.
- [12] B. Nagy, J.E. Modzeleski, V.E. Modzeleski, M.A.J. Mohammad, L.A. Nagy, W.M. Scott, C.M. Drew, J.E. Thomas, R. Ward, P.B. Hamilton, H.C. Urey, *Nature* **232** (1971) 94–98.
- [13] C.W. Gehrke, R.W. Zumwalt, K. Kuo, J.J. Rash, W.A. Aue, D.L. Stalling, K.A. Kvenvolden, C. Ponnampereuma, *Space Life Sci.* **3** (1972) 439–449.
- [14] S.W. Fox, K. Harada, P.E. Hare, *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta* **2** (1973) 2241–2248.
- [15] V.E. Modzeleski, J.E. Modzeleski, M.A. Mohammed, L.A. Nagy, B. Nagy, W.S. McEwan, H.C. Urey, P.B. Hamilton, *Nat. Phys. Sci.* **242** (1973) 50–52.
- [16] P.T. Holland, B.R. Simoneit, P.C. Wszolek, A.L. Burlingame, *Proc. Lunar Sci. Conf.* **2** (1972) 2131–2147.
- [17] K.L.F. Brinton, J.L. Bada, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1996) 349–354.
- [18] J.E. Elsila, M.P. Callahan, J.P. Dworkin, D.P. Glavin, H.L. McLain, S.K. Noble, E.K. Gibson Jr, *Geochim. Cosmochim. Acta* **172** (2016) 357–369.
- [19] D.A. Flory, B.R. Simoneit, *Space Life Sci.* **3** (1972) 457–468.
- [20] S.W. Fox, K. Harada, P.E. Hare, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40** (1976) 1069–1071.
- [21] C.W. Gehrke, R.W. Zumwalt, K. Kuo, C. Ponnampereuma, A. Shimoyama, *Orig. Life Evol. Biosphere* **6** (1975) 541–550.
- [22] K.L. Thomas-Keprta, S.J. Clemett, S. Messenger, D.K. Ross, L. Le, Z. Rahman, D.S. McKay, E.K. Gibson Jr, C. Gonzalez, W. Peabody, *Geochim. Cosmochim. Acta* **134** (2014), 1–15.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Síntese eficiente de benzofuranos e benzotiofenos

Estruturas contendo benzofuranos e benzotiofenos acilados em C3, e seus derivados, podem ser encontradas em muitos produtos naturais e compostos biologicamente ativos. Os métodos tradicionais para a obtenção destes compostos envolvem principalmente a reação de cicloadição de derivados fenólicos com 1,3-dicarbonilos, a condensação de acetofenonas substituídas com N,N-dimetilformamida dimetilacetal, bem como a acilação C3 direta de benzofuranos e benzotiofenos. No entanto, a maioria destes métodos exige a presença de uma quantidade estequiométrica de ácidos de Lewis, não raras vezes com utilização limitada no que respeita aos substratos usados. Portanto, têm sido desenvolvidas estratégias novas e eficientes para a síntese destes compostos.

Investigadores da Universidade de Jiangnan, China, usaram uma estratégia de transferência de átomo de hidrogénio (HAT) catalisada por ferro, para desenvolver uma reação de ciclização eficiente de 1,6-eninos para obter 3-acilbenzofuranos e 3-acilbenzotiofenos. Foi proposta e confirmada uma sequência reacional envolvendo uma transferência de átomo de hidrogénio/ciclização e inserção de O₂. Os investigadores descrevem o seu método sintético como sendo viável para a obtenção de valiosos compostos heteroaromáticos, experimentalmente simples e seguro e que utiliza reagentes baratos e amigos do ambiente.



Fonte:

Hydrofunctionalization of 1,6-Enynes, https://www.chemistryviews.org/details/news/11121041/Hydrofunctionalization_of_16-Enynes.html (Acedido em 28/12/2018).

X.-F. Xia, W. He, G.-W. Zhang, D. Wang, *Org. Chem. Front.* **6** (2019) 342–346.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Água na Lua: o que sabemos hoje

Pedro Mota Machado

Instituto de Astrofísica e Ciências do Espaço e Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
machado@oal.ul.pt

Water in the Moon: what do we know today – *Although the presence of water on the Moon today is indisputable, there are still several unanswered questions such as: what is the total amount of water in Moon's reservoirs?; what is its distribution, and in what form can we find it? In addition to addressing these issues, we also present here the methods and techniques that led to obtaining the scientific evidence related to the existence of water on the Moon.*

Apesar da presença de água na Lua ser hoje indiscutível, ainda subsistem várias questões em aberto, nomeadamente: qual a quantidade total de água nos reservatórios na Lua?; qual a sua distribuição e em que forma a podemos encontrar? Para além de abordar estes temas, também são aqui apresentados os métodos e técnicas que conduziram à obtenção das evidências científicas relacionadas com a questão da existência de água na Lua.

A evidência da presença de água na Lua é hoje indiscutível. A quantidade e a sua distribuição na superfície e no subsolo lunar são questões que permanecem em aberto e a que urge dar uma resposta cabal.

A água existente hoje na Lua deverá ser de origem primordial (há cerca de 3–4 mil milhões de anos) e ter-se-á mantido até hoje fruto das características únicas da geometria com que a sua superfície é iluminada pela radiação solar [1]. Assim, nas altas latitudes, a radiação solar atinge a borda das crateras de forma rasante o que impede a sua penetração no interior das mesmas. Consequência deste défice de iluminação direta são os aglomerados de gelo de água detetados nas crateras lunares das regiões polares (Figura 1).

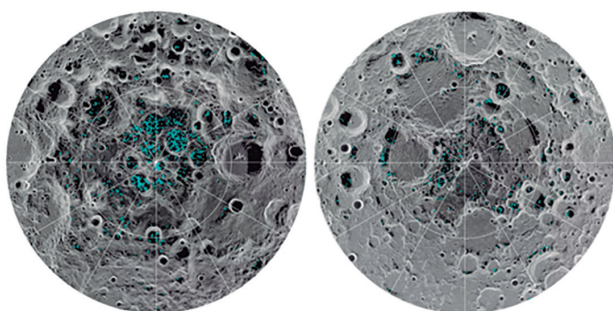


Figura 1 – Mapa com a distribuição de gelos de água presentes nas encostas sombrias de crateras nas regiões polares da Lua. Este mapa foi feito com base em dados obtidos pela missão espacial *Chandrayaan-1*.

Imagem: <https://www.jpl.nasa.gov/news/news.php?feature=7218>, créditos da imagem: NASA.

O contexto histórico da exploração lunar congrega missões americanas nos anos noventa do século XX, como são os casos das missões *Clementine* (NASA/USAF) e *Lunar Prospector* (NASA), a que se seguiram missões da agência espacial europeia (ESA) e da sua congénere japonesa (JAXA), respetivamente *SMART-1* e *Kaguya*. Mais recentemente, a Índia, com a sua missão *Chandrayaan-1*, a China, com a primeira fase da missão *Chang'e* [2], e os Estados Unidos da América, com a missão *Lunar Reconnaissance Orbiter* (NASA), contribuíram para a continuação

da exploração espacial da Lua. A completar o ramalhete da recente exploração lunar por meio de missões espaciais dedicadas, temos a atual segunda fase da missão chinesa (*Chang'e II*) que dá pelo simpático nome de "Coelho de Jade". Por fim, há um neófito no restrito clube dos países que participaram na exploração espacial da Lua, a saber: Israel com a sua missão *Beresheet* e a sua malograda alunagem em abril de 2019.

Para além do gelo de água superficial detetado em crateras e fissuras, sobretudo nas altas latitudes lunares, há também confirmação da existência de água na exosfera lunar e abaixo da superfície [2,3]. A presença de água sub-superficial foi detetada a alguns metros de profundidade (2–5 m) através do estudo do material ejetado por impactos provocados na superfície.

A missão *Chandrayaan-1* teve grande relevância na pesquisa da água na Lua. De facto, o seu foco de investigação e objetivo primordial centrou-se na deteção de evidências inequívocas da existência de água. Vários dos seus instrumentos foram desenhados e concebidos para esse fim. Para além de efetuar um mapeamento detalhado da topografia lunar e, consequentemente, do gelo de água superficial presente nas zonas sombrias das crateras lunares, as experiências científicas a bordo desta sonda espacial tinham como fito entender a génese e subsequente evolução mineralógica e química do nosso satélite natural. Outra investigação fundamental perpetrada por esta sonda consistiu na deteção e identificação de diversos componentes químicos presentes na rarefeita atmosfera lunar. Na verdade, o termo atmosfera é um abuso de linguagem para o caso da Lua. Dada a sua baixa força gravitacional, as poucas moléculas que por sublimação, ou devido a impactos com a superfície, se encontram na fase gasosa atingem muito rapidamente a velocidade de escape, perdendo-se no espaço. A atmosfera residual presente na Lua não está em equilíbrio hidrostático, sendo assim muito diáfana. É o que em geral se denomina uma exosfera.

A descoberta de água perto do polo Sul da Lua remonta a 1994 e ao legado da missão *Clementine* [4]. Esta descoberta foi possível por intermédio do uso de técnicas de ra-

dar a varrer a superfície. Apesar de não ser possível detectar diretamente a presença de água usando radiofrequências, as propriedades refletivas do gelo de água podem ser encontradas através da emissão de radiação polarizada e na análise da sua reflexão em material transparente (gelo de água) presente na superfície lunar. O método baseia-se na emissão de ondas de rádio polarizadas (polarização circular direita) e na detecção do tipo de polarização com que a sua reflexão chega ao detector. A razão entre as duas componentes de polarização na radiação detetada é utilizada para estudar a presença de meios transparentes a efetuar a reflexão das radiofrequências usadas.

A constatação mais recente da existência de água superficial baseou-se na utilização da experiência *Moon Mineralogy Mapper* (M3) a bordo da sonda *Chandrayaan-1* [5,6]. Numa primeira fase foi detetada a assinatura espectral da água/gelo no infravermelho próximo (2–2,5 microns), tendo esta detecção sido efetuada na radiação solar refletida no lado diurno da superfície lunar. Numa segunda análise dos dados foi também detetada a "impressão digital" espectroscópica da presença de água em zonas escuras perto dos polos. A evidência assim detetada era muito ténue comparada com a primeira detecção, devido ao facto de a radiação agora estudada não provir de uma reflexão direta, mas sim de reflexões múltiplas nas encostas interiores das crateras a elevadas latitudes, que desse modo conseguiram transportar os indícios da presença de água nas zonas sombrias do interior das crateras até ao detector M3. A equipa de investigadores desta missão conseguiu reunir evidências complementares às previamente citadas. Foram usados testes de laboratório para detetar padrões de absorção espectroscópica a 1,3, 1,5 e a 2 microns, os quais também estavam presentes nas observações da M3, sendo que estes padrões de absorção espectral constituem uma evidência clara da existência de gelo de água. Na verdade, a confirmação da existência de gelo de água superficial nas crateras a altas latitudes, e já muito perto dos polos lunares, veio dar mais consistência às deteções prévias de gelos perto dos polos pela missão *Lunar Reconnaissance Orbiter* (LRO). Os indícios da presença de gelo detetados pela missão LRO basearam-se em observações efetuadas com o seu altímetro laser (LOLA) e também com recurso a observações obtidas com o espectrofotómetro de ultravioleta (LAMP) a bordo da sonda LRO [7]. O espectrofotómetro UV usou as riscas espectrais Lyman-alfa, muito usadas na exploração de galáxias, para detetar os gelos de água nas crateras próximas dos polos.

No que toca à detecção de água sub-superficial, ela foi conseguida também por intermédio das observações efetuadas com radares de abertura sintética presentes tanto na missão *Chandrayaan-1* como na LRO. Em ambos os casos, os mapas obtidos apresentam valores mais elevados da presença de água sub-superficial perto dos polos lunares.

O satélite LCROSS (*Lunar CRater Observation and Sensing Satellite*, no original), lançado em conjunto com o LRO em 2009, descobriu água nas regiões permanentemente sombrias da cratera Cabeus (perto do polo Sul) (Figura 2). Esta experiência baseou-se no despenhamento controlado de um módulo vazio do veículo lançador dessa missão (*Centaur*). O impacto produziu uma nuvem de detritos composta por duas plumas, uma formada por va-

por e poeiras finas, ejetadas segundo um ângulo acentuado em relação ao solo, e a outra composta por partículas mais pesadas, ejetadas segundo um ângulo menor [8]. A interação do material ejetado com a radiação solar, e a absorção no infravermelho, foi analisada pelos sensores da LRO [9]. Este estudo revelou a presença tanto de vapor de água como de cristais de gelo de água, além de outros componentes minoritários como o monóxido de carbono, amoníaco, metano e uma pletera de moléculas orgânicas muito simples [10]. A experiência LCROSS detetou uma abundância relativa de água superior ao que anteriormente se suspeitava, atingindo um valor de percentagem em massa de $5,6 \pm 2,9\%$. Esta estimativa continua, ainda hoje, a ser um valor de referência [11].

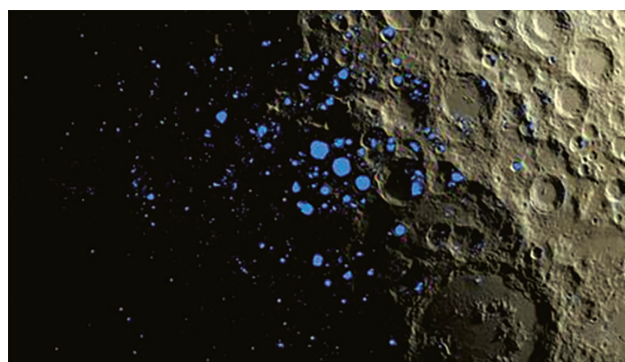


Figura 2 – As zonas permanentemente à sombra (a azul na imagem) cobrem cerca de 3% da região polar Sul da Lua. Missão NASA Goddard/LRO.

Imagem: <https://svs.gsfc.nasa.gov/11230>. Créditos da imagem: NASA's Goddard Space Flight Center.

As áreas de sombra permanente na Lua, como é o caso da cratera Cabeus, podem conter uma chave para a história e a evolução do sistema solar, da mesma forma que uma amostra de gelo terrestre revela dados antigos sobre a sua origem e evolução temporal.

O espectrógrafo *Lyman Alpha Mapping Project* (LAMP) a bordo da LRO, que opera no ultravioleta longo (100–200 nm), observou a pluma de material lunar ejetado pelo impacto da experiência LCROSS, centrando-se na análise da emissão da fluorescência da radiação solar ao interagir com o hidrogénio molecular (H_2) e monóxido de carbono. A curva de luz observada foi bem simulada pela expansão de uma nuvem de vapor, a cerca de 1000 K, contendo aproximadamente 140 kg de hidrogénio molecular e 570 kg de monóxido de carbono [12]. Desta vez não foi detetada nenhuma evidência da molécula de água nesta gama espectral [10]. Com base neste detetor, a estimativa da presença de hidrogénio molecular na pluma de ejeção fixou-se nos 3,7% em massa. Para dar algum contexto ao valor apresentado, repare-se que a concentração global média de hidrogénio no solo lunar é de cerca de 50 ppm, o que significa que o hidrogénio presente na pluma ejetada a partir da superfície encontra-se enriquecido por um fator de cerca de 740 vezes [13,14]. Por outro lado, a análise de voláteis feita no infravermelho próximo sugere abundâncias na ordem de 2 a 10% em massa do hidrogénio presente de uma forma global, quer a nível atómico quer molecular (H_2 , OH e H_2O). É de notar que o material ejetado proveio de uma profundidade de até 2–5 m.

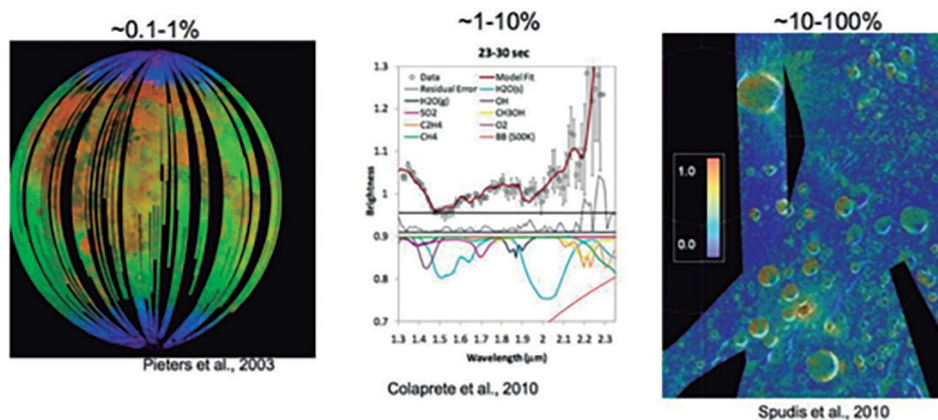


Figura 3 – À esquerda apresenta-se uma imagem da Lua obtida pelo instrumento *Moon Mineralogy Mapper* (Chandrayaan-1). As zonas a azul mostram a assinatura espectral de hidróxido no infravermelho próximo (~3 microns), o que dá uma estimativa da existência de água nessas regiões. Na imagem central, devido à absorção no infravermelho, evidencia-se a presença de vapor de água, e de partículas de gelo de água, nas plumas de material ejetado pela experiência de impacto na superfície lunar LCROSS. À direita, resultados baseados na detecção de hidrogênio por espectrometria de nêutrons na região polar Norte da Lua, missão Chandrayaan-1.

Imagem: <https://www.airspacemag.com/daily-planet/how-much-water-moon-180967751/> [10], créditos: SRO/NASA/JPL-Caltech/Brown Univ./USGS.

A investigação utilizando o infravermelho próximo foi realizada no decurso de três missões lunares (*Chandrayaan-1*, *Cassini* e *EPOXI*). Todas observaram uma banda de absorção perto dos 3 microns, que é gerada pela presença de água (H_2O) e de hidróxido (OH) (Figura 3). A detecção foi efetuada a partir dos 60 graus de latitude e aumentando, paulatinamente, a intensidade da detecção em direção ao polo.

Outra técnica utilizada na pesquisa de água na Lua, mais propriamente da quantidade de hidrogênio, foi a espectrometria de nêutrons. Esta técnica baseia-se na medição da quantidade e energia de nêutrons, produzidos no espaço intergaláctico, após a sua interação com a superfície lunar, onde se dá uma absorção desses nêutrons pelo hidrogênio presente no material do solo lunar. Assim, ao sondar a superfície lunar, um déficit na detecção de nêutrons tem uma elevada correlação com a presença de hidrogênio na zona estudada. O mapeamento de nêutrons ao longo da topografia lunar mostra-nos as regiões ricas em hidrogênio, e porventura em água. Tanto a missão *Lunar Prospector* de 1998, como a missão mais recente *LRO*, tinham entre os instrumentos a bordo (*payload*) um espectrômetro de nêutrons. Ambas as missões mediram valores consistentes da quantidade de hidrogênio nas regiões de elevadas latitudes e já perto dos polos. O valor obtido, perto de 150 ppm, é notoriamente mais elevado do que o que foi detetado entre as latitudes médias (cerca de 50 ppm).

Uma das limitações desta técnica assenta na sua resolução espacial, sendo da ordem da altitude a que o espectrômetro de nêutrons faz o varrimento. Assim, a resolução espacial com que foi feita a detecção com este instrumento é de, na melhor das hipóteses, de 30 a 50 quilómetros. Por conseguinte, o valor de 1,5% em massa obtido nos mapas gerados pelo espectrômetro de nêutrons é um valor médio ao longo da superfície lunar, onde não estão resolvidas as crateras e não é claro o esperado valor mais elevado no seu interior.

Apesar das missões mais recentes terem reforçado as evidências prévias de existência de água na Lua, nomeadamente na forma de gelos nas encostas sombrias de crateras ou fissuras, principalmente nas regiões polares, ainda

há muita controvérsia sobre a quantidade de água na Lua. Os diferentes métodos utilizados para detetar água na Lua deram resultados consistentes e permitiram uma validação cruzada, assente em técnicas independentes, da existência de água na Lua. A dúvida reside na precisão das deteções efetuadas, na abundância determinada pelas diferentes técnicas e na localização dos reservatórios de água.

Hoje ainda não temos uma resposta exata em relação à quantidade de água que existe na Lua. No entanto, uma estimativa conservadora aponta para um valor de cerca de cem milhões até mil milhões de toneladas presentes em cada uma das regiões polares [10]. O que ainda não se sabe, e que é preciso determinar, é, além da quantidade exata existente, a distribuição por estado físico e a distribuição entre a quantidade presente na forma de gelos superficiais e de água subterrânea. Outra questão em aberto prende-se com a sua proveniência: Qual a quantidade de água que tem uma origem primordial, datando da formação da Lua, e qual a quantidade que adveio da queda de meteoritos e de cometas? Um estudo baseado em medições *in situ* usando espectrômetros de massas de modo a determinar, sem ambiguidades, a razão isotópica dos constituintes da molécula de água, poderá trazer luz a este mistério. Além desta investigação ser relevante para o estudo *per se* deste corpo celeste, a sua inserção no estudo mais amplo da formação e evolução do sistema solar irá contribuir para conhecermos melhor o processo da sua formação e da sua história evolutiva.

Uma razão prática ligada à pertinência do estudo da existência, abundância e localização de água na Lua, assenta no recrudescimento do interesse em voltar a visitar a Lua [15]. Atualmente há missões a serem desenhadas pelas diversas agências espaciais, como a NASA (USA), a ESA (Europa), a JAXA (Japão), a China, a Índia e até Israel. A ideia de estabelecer colónias humanas de longa duração na Lua ganha cada vez mais importância, sendo exemplo disto o projeto *Moon Village*, da ESA. Para um projeto desta natureza, a presença de água é determinante [10,16] pois além da sua relevância para consumo humano e para a eventual produção de alimentos localmente (estufas, culturas hidropónicas), a água poderá ser convertida nos seus

constituintes, com o oxigênio a poder ser utilizado para dar viabilidade a *habitats* confinados e sustentáveis, e o hidrogênio e oxigênio como combustíveis para todo o tipo de atividades humanas na Lua, incluindo o seu uso como propelente de foguetões para a viagem de regresso à Terra.

Referências:

- [1] A. Crotts, *Astronomical Rev.* **6** (2011) 4–20.
- [2] R.N. Clark, *Science* **326** (2009) 562–564.
- [3] J.W. Freeman, Jr., H.K. Hills, R.A. Lindeman, R.R. Vondrak, *The Moon* **8** (1973) 115–128.
- [4] R.A. Simpson, G.L. Tyler, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 3845–3862.
- [5] O.R. Green, C. Pieters, P. Mouroulis, M. Eastwood, J. Boardman, T. Glavich, *et al.*, *J. Geophys. Res.* **116** (2011) E00G19.
- [6] C.M. Pieters, J.N. Goswami, R.N. Clark, M. Annadurai, J. Boardman, B. Buratti, J.-P. Combe, M.D. Dyar, R. Green, J.W. Head, C. Hibbitts, M. Hicks, P. Isaacson, R. Klima, G. Kramer, S. Kumar, E. Livo, S. Lundeen, E. Malaret, T. McCord, J. Mustard, J. Nettles, N. Petro, C. Runyon, M. Staid, J. Sunshine, L.A. Taylor, S. Tompkins, P. Varanasi, *Science* **326** (2009) 568–572.
- [7] P. Spudis, D.B.J. Bussey, S.M. Baloga, J.T.S. Cahill, L.S. Glaze, G.W. Patterson, R.K. Raney, T.W. Thompson, B.J. Thomson, E.A. Ustinov, *JGR Planets* **118** (2013) 2016–2029.
- [8] A.P. Jordan, T.J. Stubbs, C.J. Joyce, N.A. Schwadron, H.E. Spence, J.K. Wilson, *JGR Planets* **118** (2013) 1257–1264.
- [9] K. Ennico, M. Shirley, A. Colaprete, L. Osetinsky, *Space Sci. Rev.* **167** (2012) 23–69.
- [10] P. Spudis, *Air & Space Smithsonian*, January 5, 2018.
- [11] A. Colaprete, P. Schultz, J. Heldmann, D. Wooden, M. Shirley; K. Ennico, B. Hermalyn, W. Marshall, A. Ricco, R.C. Elphic, D. Goldstein, D. Summy, G.D. Bart, E. Asphaug, D. Korycansky, D. Landis, L. Sollitt, *Science* **330** (2010) 463–468.
- [12] G.R. Gladstone, D.M. Hurley, K.D. Retherford, P.D. Feldman, W.R. Pryor, J.Y. Chaufray, M. Versteeg, T.K. Greathouse, A.J. Steffl, H. Throop, J.W. Parker, D.E. Kaufmann, A.F. Egan, M.W. Davis, D.C. Slater, J. Mukherjee, P.F. Miles, A.R. Hendrix, A. Colaprete, S.A. Stern, *Science* **330** (2010) 472–476.
- [13] C.D. Neish, D.B.J. Bussey, P. Spudis, W. Marshall, B.J. Thomson, G.W. Patterson, L.M. Carter, *J. Geophys. Res.* **116** (2011) E01005.
- [14] S. Nozette, P. Spudis, B. Bussey, R. Jensen, K. Raney, *Space Sci. Rev.* **150** (2010) 285–302.
- [15] S. Li, P.G. Lucey, R.E. Milliken, P.O. Hayne, E. Fisher, J.-P. Williams, D.M. Hurley, R.C. Elphic, *Nat. Acad. Sci. USA* **115** (2018) 8907–8912.
- [16] P.D. Spudis, “The value of the Moon: how to explore, live, and prosper in space using the Moon’s resources”, Smithsonian Books, 2016.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

A luz como estímulo de catalisadores para a metátese de olefinas

A metátese de olefinas é uma das ferramentas mais atrativas e poderosas para a formação de ligações C=C. Durante as últimas duas décadas, muitos esforços foram centrados no desenvolvimento de catalisadores de metais de transição mais eficientes. Uma atenção especial foi dedicada recentemente ao desenvolvimento de catalisadores de metátese latente, espécies inativas que necessitam de um estímulo externo para se tornarem ativas. Este tipo de catalisadores permite um melhor controle sobre as reações. Vários estímulos têm sido explorados, incluindo calor, luz, ultrassons e comutação ácido/base e redox. A luz é, sem dúvida, o estímulo mais indicado, uma vez que é não-invasivo e pode ser facilmente manipulado. Têm sido publicados estudos sobre a metátese de olefinas promovida pela luz, mas abordam essencialmente a questão da ativação do processo e não tanto o seu controle.

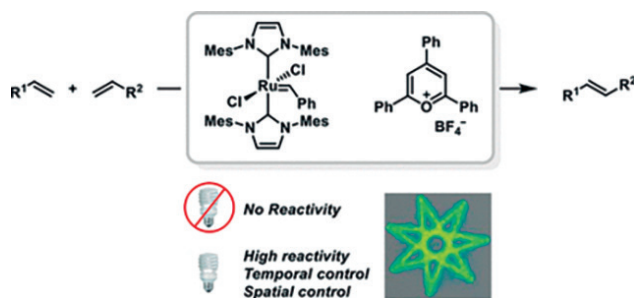
Tomislav Rovis e colegas da Universidade de Columbia, Nova Iorque, desenvolveram um sistema de metátese de olefinas controlada por luz visível que combina um pré-catalisador de rutênio contendo carbenos N-heterocíclicos (NHC) com catálise fotoredox. O catalisador, inativo nas condições ambientais, é ativado por luz visível azul na presença do fotocatalisador tetrafluoroborato de 2,4,6-trifenilpirílio. A oxidação do pré-catalisador leva à dissociação de um dos ligandos NHC e a subsequente reação de metátese. Várias reações foram testadas, incluindo metátese de fecho de anel (RCM) e metátese de abertura de anel (ROMP) tendo sido obtidos os produtos desejados com elevados níveis de resolução temporal e espacial e com bons a excelentes rendimentos. Segundo os autores, está aberta a possibilidade de aplicação em fotolitografia ou impressão 3D.

Fonte:

Olefin Metathesis Controlled with Visible Light, https://www.chemistryviews.org/details/news/11150294/Olefin_Metathesis_Controlled_with_Visible_Light.html (Acedido em 26/04/2019)

C. Theunissen, M.A. Ashley, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 6791–6796.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)



Lua: espelho meu, espelho meu, ...

Pedro Mota Machado

Instituto de Astrofísica e Ciências do Espaço e Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
machado@oal.ul.pt

Moon: mirror, mirror of mine, ... – *Using the Moon as if it was a mirror seems a bizarre idea. However, various scientific approaches have resorted to this technique in order to achieve their objectives. The Hubble Space Telescope's observation of the Venus' transit in June 2012 intended to use this method, since direct observation of the Sun was impossible. Among those research projects, several have used the reflection of the light on the Moon, in order to detect evidence of existence of life on Earth from the analysis of the reflection of the terrestrial glow on the lunar surface.*

Usar a Lua como se fosse um espelho parece uma ideia bizarra. Contudo, diversas abordagens científicas recorreram a este subterfúgio para alcançar os seus objetivos. Para a observação do trânsito de Vénus em junho de 2012, pelo telescópio espacial Hubble, recorreu-se a este método, visto ser impossível uma observação direta do Sol. A análise da reflexão do brilho terrestre na superfície lunar tem também sido utilizada para o desenvolvimento de métodos para detetar evidências da existência de vida na Terra.

No dia 5 de junho de 2012 o planeta Vénus passou em frente ao Sol a partir da linha de visão da Terra. Este fenómeno, denominado trânsito de Vénus, foi acompanhado pelo telescópio espacial Hubble. Atendendo a que o Hubble não pode apontar diretamente para o Sol, usou-se um subterfúgio: utilizou-se a Lua como um espelho. Na realidade, o projeto assentava na reconstrução da frente de onda da imagem do Sol refletida na cratera lunar Tycho (figura 1).

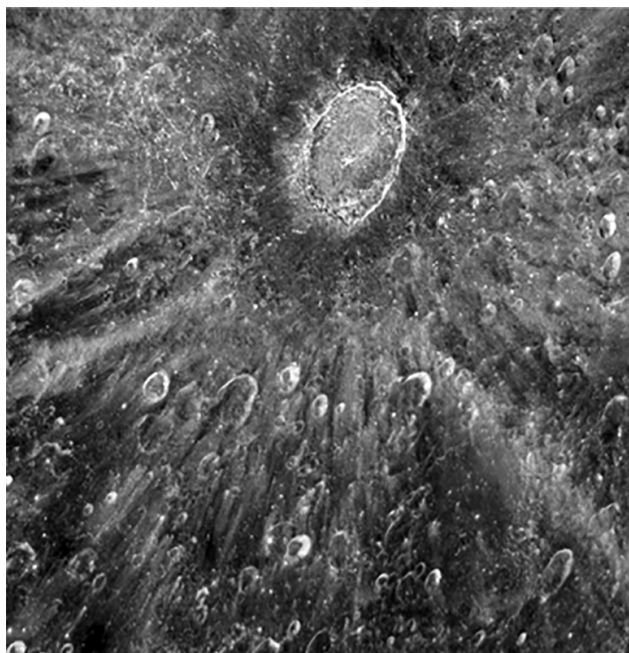


Figura 1 – A cratera lunar Tycho foi observada pelo telescópio espacial Hubble. Esta observação fez parte do projeto de preparação para a observação indireta do trânsito de Vénus em junho de 2012. A ideia base deste projeto era utilizar a imagem do trânsito refletida na Lua, como se esta fosse um espelho. Imagem: <http://hubblesite.org/image/3043>; créditos da imagem: NASA, ESA e D. Ehrenreich (Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG)/CNRS/Université Joseph Fourier).

O método consistiu em selecionar e capturar a fração da luz solar que foi transmitida através da atmosfera de Vénus e que atingiu a cratera Tycho, foi refletida e atingiu o telescópio Hubble. Visto que a interação da luz transmitida com a atmosfera de Vénus deixou a sua marca nessa radiação, como se fosse uma impressão digital dessa atmosfera, foi possível interpretar as consequências da sua passagem pela atmosfera e inferir vários aspetos da atmosfera venusiana, nomeadamente a sua estrutura vertical em função da densidade, o perfil vertical da temperatura, entre outros.

Uma técnica semelhante àquela aqui descrita foi usada no contexto da caracterização da atmosfera de exoplanetas. Essa técnica tira também partido da transmissão da luz da estrela aquando do trânsito de planetas gigantes. Na verdade, a estrutura geométrica do método utilizado para a análise de atmosferas de exoplanetas é análoga à agora usada durante o trânsito de Vénus. A utilização de Vénus como *proxy* é muito relevante dada a sua semelhança em tamanho e massa com o planeta Terra.

O telescópio Hubble observou a Lua durante sete horas de modo a obter uma linha de base estável e consolidada para comparação com a sequência de observações durante o trânsito de Vénus. Foram utilizados diversos instrumentos do telescópio Hubble (figura 2), como a *Advanced Camera for Surveys* (ACS), *Wide Field Camera* (WPC) e o espectrógrafo de imagem do telescópio espacial (STIS). Desse modo foi recolhida uma panóplia de dados quer ao nível de imagem (fotometria), quer a nível espectroscópico, para possibilitar a análise espectral da radiação coletada. A gama de comprimentos de onda sondados compreendeu quer o ultravioleta, passando pelo visível, até ao infravermelho próximo.

A assinatura espectral da transmissão da radiação solar através da atmosfera de Vénus é muito ténue, sendo que apenas cerca de uma parte em cem mil da radiação solar total terá essa informação, o que implicou a necessidade de um tempo muito longo de observação por parte do telescópio espacial Hubble.

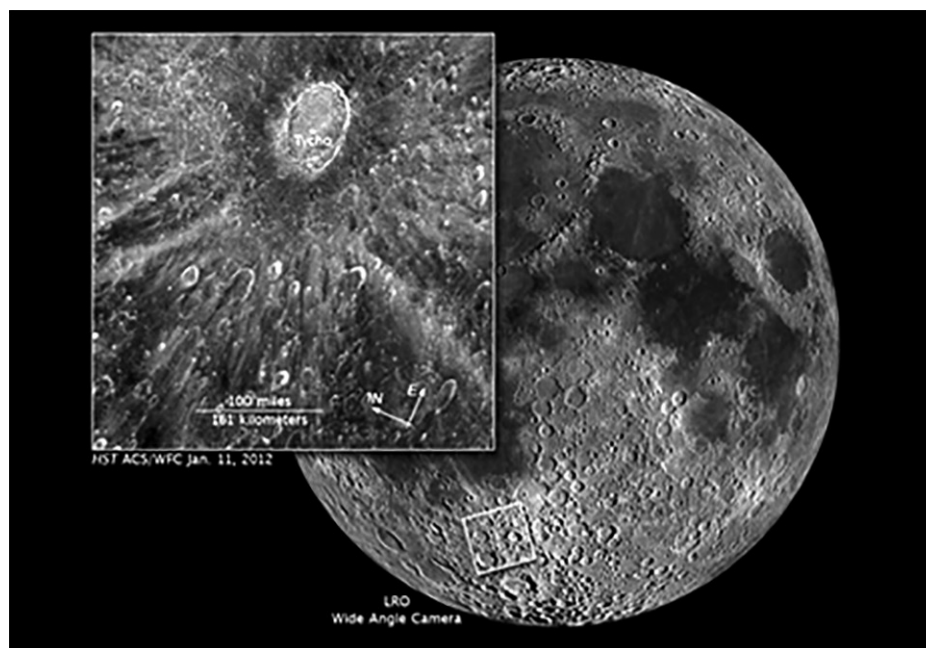


Figura 2 – Posição da região da Lua a ser utilizada como espelho durante o trânsito de Vênus de 2012. Imagem: annesastronomynews.com/hubble-to-use-moon-as-mirror-to-see-venus-transit/; créditos da imagem: NASA/ESA e Z. Levay (STScI).

A assinatura espectral da transmissão da radiação solar através da atmosfera de Vênus é muito tênue, sendo que apenas cerca de uma parte em cem mil da radiação solar total terá essa informação, o que implicou a necessidade de um tempo muito longo de observação por parte do telescópio espacial Hubble.

Uma vez que os trânsitos de Vênus, vistos a partir da Terra, são acontecimentos muito raros (o próximo só irá ocorrer em 2117), houve a necessidade de planejar cuidadosamente esta observação. Uma das preocupações passou por conseguir apontar o telescópio espacial Hubble com precisão para a mesma região da Lua durante sete horas, antes, durante e após o trânsito se completar. Além das dificuldades inerentes devido à órbita do próprio telescópio espacial em torno da Terra, a precisão do apontamento e subsequente acompanhamento (*tracking*) levantavam algumas dúvidas sobre a eficácia máxima que seria possível atingir. De facto, foi a questão do acompanhamento temporal que acabou por levantar problemas à reconstrução da frente de onda da radiação solar refletida pela Lua e que acabou por inviabilizar parte da investigação ulterior ao trânsito de Vênus baseada nesta técnica invulgar de usar a Lua como um espelho.

A Lua foi também usada como espelho para efetuar medições de extrema precisão da distância entre a Terra e a Lua. Tendo isto em mente, astronautas deixaram posicionados alguns refletores na superfície lunar. Contudo, os primeiros esforços para utilizar a reflexão de impulsos laser por estes pequenos espelhos foram infrutíferos para efetuar as ambicionadas medições de elevada precisão da distância Terra–Lua baseados no tempo que o sinal leva a percorrer o caminho de ida e volta em relação ao emissor laser posicionado no Havai. É de salientar a extrema precisão conseguida quando se utilizou um telescópio no observatório do monte Haleakala (ilha de Maui, Havai): a medição dos mais de 384 mil quilómetros que a Lua dista da Terra foi efetuada com um erro inferior a 2 cm.

Com este tipo de medições de alta precisão passou a ser possível estudar a variabilidade da rotação terrestre à escala temporal do dia, assim como as pequenas oscilações da rotação terrestre em torno do seu eixo de rotação [1]. A compreensão e análise das forças responsáveis por estes movimentos do planeta Terra é essencial para entender a génese dos sismos de grande magnitude.

A partir de observatórios na Terra é feita a emissão de impulsos laser de período muito curto, de aproximadamente 200 trilionésimos de segundo, durante o qual a luz move-se cerca de 4 centímetros, até serem atingidos espelhos deixados na Lua por Neil Armstrong e Edwin Aldrin (em 1969 durante a alunagem da missão Apollo 11) e nas subsequentes missões Apollo 14 e 15, ou instalados nos robôs deixados na Lua pelas missões lunares da União Soviética. Após reflexão nestes espelhos na Lua, a radiação é redirecionada para a Terra onde é captada por telescópios dedicados a este projeto. A utilização deste método baseado na reflexão de curtos impulsos laser na superfície lunar permite o estudo dos pequenos movimentos da posição da Lua devido a efeitos gravitacionais subtis gerados no quadro da teoria da relatividade geral.

Durante a missão LCROSS foi obtido o espectro da Terra refletido na Lua, desde o infravermelho até ao ultravioleta, o qual foi comparado com o modelo espectral predito pelo VPL 3D [2]. Nesse estudo tentou-se verificar se o brilho dos oceanos terrestres, e a sua dependência espectral, podiam ser visíveis no espectro terrestre refletido no regolito lunar (camada de material rochoso não consolidado que cobre o leito rochoso e que é consequência do impacto de meteoritos). O modelo espectral 3D VPL foi também usado para explorar a possibilidade de detetar luas em torno de exoplanetas de tipo terrestre, em função do comprimento de onda utilizado e da fase observada [1]. O modelo mostrou que a contribuição espectral de uma exolua no espectro global do exoplaneta (figura 3) a ser estudado era fortemente dependente da fase [2], e que as

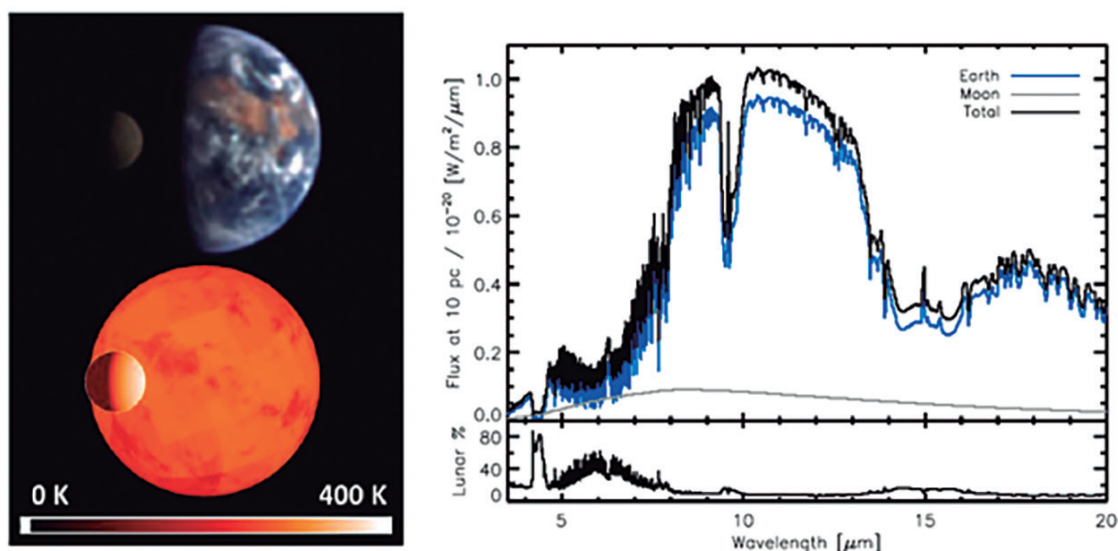


Figura 3 – Técnica para detetar exoluas. Na figura vemos uma imagem em cor verdadeira do sistema Terra-Lua obtida pela missão EPOXI (NASA). O gráfico à direita mostra os espectros correspondentes ao fluxo da Lua a 10 parsecs de distância (cinzento), da Terra (azul) e o espectro combinado (preto) [3].

hipóteses de uma deteção positiva de uma exolua aumentavam significativamente na análise das bandas de absorção relativas ao dióxido de carbono no espectro do exoplaneta em causa [2].

A refletância do regolito lunar foi modelizada usando dados do espectrómetro de interferência de imagem (IIM) a bordo de um orbitador lunar (Chang'e 1), o que levava em conta, para além da composição dos minerais, fatores ligados ao ambiente local. Os modelos prévios exploravam quer o modelo de transferência radiativa, quer modelos de ótica geométrica. O estudo aqui referido usou a convolução associada aos diversos fatores, como sejam a reflexão topográfica do solo lunar a larga escala e o cálculo da intensidade da luz refletida devido ao efeito da dispersão da radiação no interior das partículas do solo lunar. Este novo método combina técnicas de Monte Carlo para as riscas espectrais com o modelo de Hapke's [4], onde são considerados tanto os efeitos de larga escala como os de microescala para modelizar, com maior precisão, a refletância do regolito na superfície lunar. A aplicação deste modelo permitiu reconstruir a frente de onda refletida pela superfície lunar após a remoção da influência da topografia lunar [4].

Um estudo, desta vez sobre a medição de alta precisão da irradiância da Lua, foi efetuado por Cramer em 2013 [5]. Com a incerteza na irradiância espectral medida abaixo de 1% entre os 420 e os 1000 nm, é possível estudar padrões climáticos ligados à presença de gelos, neve e aerossóis e à presença de vegetação. Esta técnica torna possível usar a irradiância lunar como um calibrador padrão para observações a partir de satélites e permite a validação de algoritmos de estudo atmosférico.

Revertendo um pouco a abordagem deste artigo, vamos agora considerar a luz refletida e emitida pela Terra e captada na Lua. Este método, ainda em desenvolvimento, pretende desenvolver técnicas para detetar sinais de vida em exoplanetas. Numa primeira fase, este método será implementado, testado e modelizado no sistema Terra-Lua.

Pela primeira vez, astrónomos conseguiram detetar sinais de vida e de habitabilidade da Terra a partir da Lua

[6]. A deteção de bio-assinaturas neste caso de estudo é na verdade um balão de ensaio onde podem ser otimizados os métodos a serem utilizados na pesquisa e deteção de vida em exoplanetas pertencentes a sistemas estelares longínquos [7].

Já foram equacionados vários padrões a detetar que estão relacionados com a vida, como nós a conhecemos. Desde as bandas espectrais típicas da presença de clorofila ou de outros pigmentos naturais até à presença de elementos químicos em desequilíbrio na atmosfera e que podem ser associados como bio-marcadores [6]. Isto já foi feito e estudado a partir das observações da sonda Galileo (NASA), que durante o seu caminho em direção a Júpiter realizou manobras de assistência gravítica em torno da Terra, tirando partido da sua aproximação ao nosso planeta para efetuar observações como as referidas com o intuito de detetar evidências da presença de vida na Terra.

O método de separar a luz proveniente de um exoplaneta da luz proveniente da sua estrela hospedeira assenta em técnicas polarimétricas. Visto que a luz refletida está, em geral, polarizada, é possível separar a radiação proveniente das duas fontes: exoplaneta e estrela-mãe. Assim, a luz proveniente da Terra que vai até à Lua, e depois ricocheteia de regresso à Terra ao ser refletida na superfície lunar, é analisada em termos polarimétricos e permite detetar componentes da luz que podem ser indicadores da presença de vida na Terra [8].

A partir de observações obtidas com o *Very Large Telescope* (ESO), foram efetuadas medições da intensidade da luz polarizada proveniente da Lua, como descrito antes, e usando técnicas de espetropolarimetria foram detetadas evidências da presença de clorofila e de oceanos na Terra.

Como vimos, o estudo da luz refletida pela Lua tem abordagens multifacetadas. Por um lado, podemos captar a luz transmitida durante um trânsito planetário e assim estudar a "impressão digital" da atmosfera planetária, "impressa" ao ser atravessada pela radiação da estrela-mãe. Esta técnica, ainda em desenvolvimento, pode ser usada no sistema solar (caso do trânsito de Vénus), na caracterização

das atmosferas de exoplanetas ou no estudo da presença de bio-assinaturas presentes na radiação transmitida através das atmosferas planetárias. Por outro lado, usar a Lua como um espelho da Terra possibilita o estudo aprofundado das variações gravimétricas do sistema Terra–Lua.

Referências

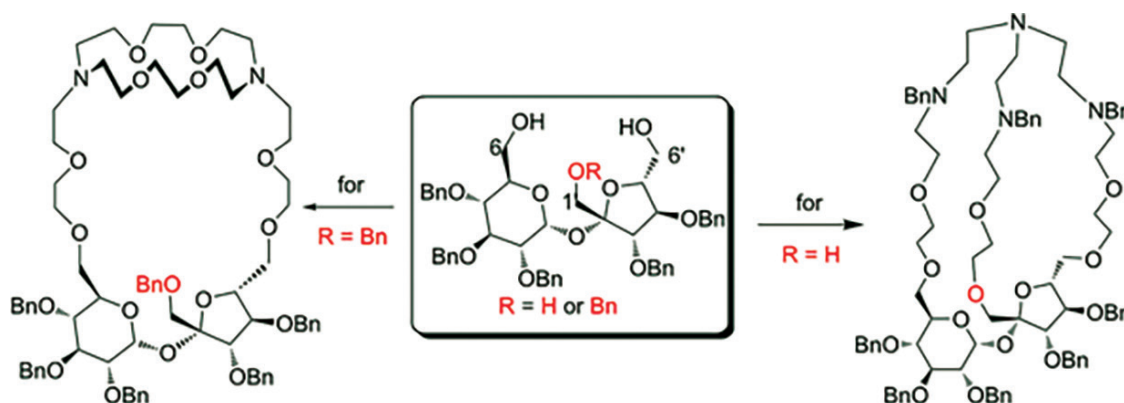
- [1] T. Robinson, V.S. Meadows, D. Crisp, D. Deming, M.F. A'Hearn, D. Charbonneau, T.A. Livengood, S. Seager, R.K. Barry, T. Hearty, T. Hewagama, C.M. Lisse, L.A. McFadden, D.D. Wellnitz, *Astrobiology* **11** (2011) 393–408.
- [2] T.D. Robinson, *Earth and Planetary Astrophysics* (2014) arXiv: 1511.03288.
- [3] T.D. Robinson, *Astrophys. J.* **741** (2011) 51.
- [4] U.-H. Wong, Y. Wu, H.-C. Wong, Y. Liang, Z. Tang, *The Scientific World J.* (2014) article ID 457138.
- [5] C. Cramer, K.R. Lykke, J.T. Woodward, A.W. Smith, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **118** (2013) 396–402.
- [6] M.F. Sterzik, S. Bagnulo, E. Palle, *Nature* **483** (2012) 64–66.
- [7] C. Sagan, W.R. Thompson, R. Carlson, D. Gurnett, C. Hord, *Nature* **365** (1993) 715–721.
- [8] C.U. Keller, *Nature* **483** (2012) 38–39.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Nova classe de ligandos macrocíclicos

A conceção e síntese de recetores macrocíclicos é um dos principais desafios na área da química supramolecular. Estes sistemas possuem muitas aplicações, nomeadamente na complexação seletiva de espécies iónicas e neutras, na química medicinal (transporte de fármacos) e em síntese (como catalisadores de transferência de fase). As propriedades complexantes dependem do tamanho da cavidade, do tipo de heteroátomos presentes no anel, dos grupos funcionais existentes, etc. Estruturas baseadas em hidratos de carbono têm sido estudadas devido à sua capacidade de reconhecimento de enantiómeros. Até agora, praticamente só monossacarídeos têm sido usados para a síntese de estruturas macrocíclicas para reconhecimento quiral e pouca atenção tem sido dada a macrociclos com dissacarídeos (ou oligossacarídeos) fazendo parte do anel.

Investigadores da Academia Polaca das Ciências de Varsóvia reportaram a síntese dos primeiros criptandos com unidades de sacarose. Foram usadas duas metodologias de síntese, uma partindo de uma hexa-O-benzilsacarose (um diol) com introdução de uma unidade macrocíclica adicional que liga as posições terminais e outra usando uma penta-O-benzilsacarose (um triol). A segunda via mostrou ser mais promissora pois possibilita a obtenção de estruturas com cavidades de diferentes tamanhos usando reagentes adequados.

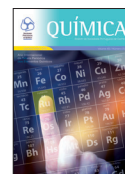


Fonte:

New Class of Macrocyclic Derivatives, https://www.chemistryviews.org/details/news/11126892/New_Class_of_Macrocyclic_Derivatives.html (Acedido em 26/01/2019)

P. Sokołowska, M. Kowalski, S. Jarosz, *Beilstein J. Org. Chem.* **15** (2019) 210–217.

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)



Datação diferenciada das planícies vulcânicas lunares através da densidade espacial de crateras de impacto

Paula Dias e Pedro Pina

CERENA-Centro de Recursos Naturais e Ambiente, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa
paula.dias@tecnico.ulisboa.pt, ppina@tecnico.ulisboa.pt

Differentiated dating of lunar volcanic plains through the spatial density of impact craters

– The great volcanic plains of the Moon, generically known as seas, were emplaced during long periods of time by distinct eruptive events. The identification of the respective geological units within each large plain has been mainly supported by geological interpretations after remote imagery, normally leading to diversified maps that seldom agree with each other. Impact craters, an excellent indicator of the geological history of planetary surfaces, are used to develop an alternative and quantitative methodology for identifying and dating in a differentiated way the great volcanic plains of the Moon through an objective procedure.

As grandes planícies vulcânicas da Lua, genericamente conhecidas como mares, foram formadas por diversos eventos eruptivos ao longo de longos períodos. A identificação das respetivas unidades geológicas em cada grande planície tem sido baseada em distintas interpretações geológicas a partir de imagens remotas que conduzem normalmente a mapas muito pouco concordantes. Sendo as crateras de impacto um testemunho do passado geológico das superfícies planetárias, propõe-se explorar o seu arranjo espacial para desenvolver uma metodologia quantitativa capaz de efetuar a identificação e datação diferenciada das grandes planícies vulcânicas da Lua de uma forma objetiva.

1. Introdução

Os ‘maria’, plural de ‘mare’ em latim, correspondem na Lua às regiões mais escuras da sua superfície. Durante muito tempo, julgou-se que estas regiões, à semelhança da Terra, seriam mares ou oceanos, enquanto as zonas mais claras corresponderiam aos continentes ou ‘terrae’, plural de ‘terra’ em latim. Apesar de posteriormente se ter verificado que tal dicotomia continentes–oceanos não tem sentido na Lua, as designações para os principais tipos de superfícies lunares mantiveram-se inalteradas, mesmo no interior da comunidade científica. As ‘terrae’ correspondem assim às regiões de relevo mais acidentado e de maior altitude sendo por isso também designadas por terras altas. Já os ‘maria’ correspondem a grandes depressões topográficas (crateras de impacto) preenchidas por material vulcânico rico em ferro e por isso com menor capacidade refletora da energia solar. Estas regiões vulcânicas são verdadeiras planícies pois espriam-se por grandes extensões e são topograficamente suaves. Ocupam um pouco menos de um quinto de toda a superfície lunar e estão maioritariamente localizadas na face da Lua que está permanentemente visível a partir da Terra, tendo sido criadas ao longo de prolongados períodos em distintos eventos eruptivos [1], evidenciado pelas diferentes composições mineralógicas [2, 3]. Desta forma, cada ‘mare’ é constituído por unidades geológicas distintas, ocupando menores áreas, com características mineralógicas próprias e de diferentes idades.

A identificação das fronteiras destas unidades tem sido essencialmente efetuada através de abordagens qualitativas de interpretação geológica em imagens remotas obtidas pelas várias missões espaciais, mas principalmente Clementine e Chandrayaan-1 por terem sensores capazes de obter dados multiespectrais da superfície da Lua. A contagem

por tamanhos das crateras de impacto no interior de cada região delineada permite depois estimar as suas idades absolutas através de metodologias aperfeiçoadas e calibradas nas últimas cinco décadas [4]. Por exemplo, o ‘mare’ Sinus Iridum, que tem atraído regularmente a atenção da comunidade científica por ter características muito próprias resultantes de uma evolução geológica complexa como, por exemplo, elevados teores de óxidos de ferro e de titânio. A topografia muito suave também ajudou na sua escolha para o local de aterragem da sonda chinesa Chang’e-3 em 2013 (que afinal acabou por aterrar várias dezenas de quilómetros mais a Sul do que planeado). Sinus Iridum, designação em latim para Baía do Arco-íris, é, no entanto, uma cratera de impacto com cerca de 250 km de diâmetro localizada a noroeste do Mare Imbrium (45,0° N, 31,7° W) que se encontra preenchida com material vulcânico (Figura 1a). A sua diversidade geológica tem motivado o interesse de vários autores que, entre outros aspetos, propuseram as suas várias unidades geológicas [5–9]. No entanto, devido à utilização diferenciada de dados em cada estudo e, sobretudo, devido às diferentes interpretações geológicas, os mapas propostos apresentam claras diferenças entre si, não só no número de unidades detetadas, mas também na localização das respetivas fronteiras (Figura 1b).

De forma a ultrapassar tão evidentes e largas discrepâncias propõe-se uma abordagem alternativa para identificar as fronteiras das unidades vulcânicas, baseada em critérios quantitativos e relacionada com a densidade espacial de crateras de impacto. Saber que as superfícies planetárias que apresentam semelhantes distribuições de tamanho de crateras de impacto são da mesma idade permitiu elaborar a solução que consiste em encontrar a fronteira entre regiões de diferente densidade espacial de crateras.

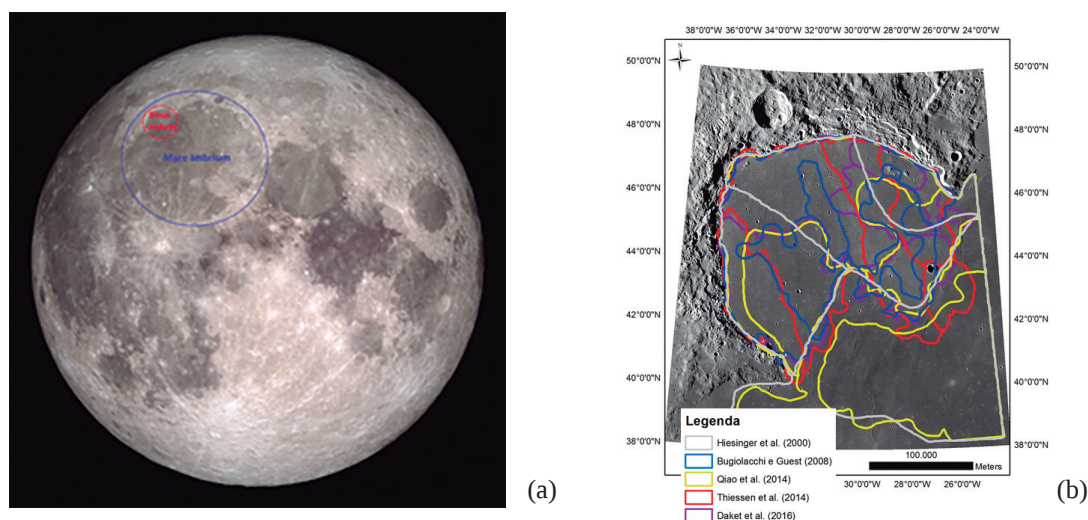


Figura 1 – Região de Sinus Iridum na Lua: (a) Localização geográfica em Mare Imbrium e (b) Unidades geológicas propostas por diferentes autores [2–6], sobrepostas a um mosaico construído a partir de imagens captadas pela câmara TC a bordo da sonda Kaguya da Agência Espacial Japonesa JAXA [Créditos: USGS, Kaguya].

Este artigo encontra-se organizado da seguinte forma: inicia-se pela descrição do tipo de dados utilizado (secção 2), descrevem-se em seguida os principais passos da metodologia proposta (secção 3) e, por fim, os resultados experimentais que levam à delimitação de cinco subunidades litológicas e às respetivas datações, incluindo a sua validação (secção 4).

2. Dados

Os dados utilizados no desenvolvimento e validação da metodologia consistem num mosaico de imagens remotas (imagem de fundo na Figura 1b) e num modelo digital de elevação da região de Sinus Iridum (Figura 2).

O mosaico foi construído e disponibilizado pela USGS – *United States Geological Survey* [11] a partir de um conjunto de imagens captadas pelo sensor TC – *Terrain Camera* [12] a bordo da sonda japonesa Kaguya, apresentando uma resolução espacial de 7.4 m/píxel.

O modelo de elevação foi construído a partir de medições laser com o instrumento *Lunar Orbiter Laser Altimeter* (LOLA), a bordo da sonda da NASA *Lunar Reconnaissance Orbiter* (LRO). O modelo utilizado neste trabalho foi o LDEM 256 que na zona equatorial da Lua tem uma resolução de 256 píxeis por grau, correspondendo na região de Sinus Iridum a uma resolução espacial de 119.5 m/píxel.

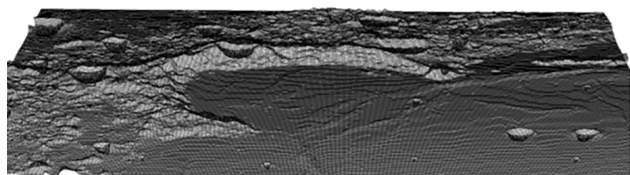


Figura 2 – Representação em perspectiva do modelo digital de elevação da região de Sinus Iridum construído com os dados do sensor LOLA a bordo da sonda *Lunar Reconnaissance Orbiter* da NASA.

3. Metodologia

A abordagem metodológica que se descreve em seguida foi inspirada por alguns trabalhos desenvolvidos

por outros autores, relacionados com a criação de mapas de densidade de crateras [12,13] e com a análise da sua aleatoriedade espacial para verificar se tem origem em impactos primários [14]. Desta forma, a metodologia quantitativa de delimitação de unidades vulcânicas é constituída por quatro passos principais: i) identificação das crateras de impacto; ii) construção de um mapa de densidade espacial de crateras; iii) delimitação objetiva de regiões de igual densidade; iv) datação absoluta de cada unidade através da técnica baseada na distribuição de tamanhos de crateras.

3.1. Identificação das crateras de impacto

O mosaico de imagens que cobre a região de Sinus Iridum serviu para identificar todas as crateras com diâmetro (D) superior a 500 m numa área circular correspondente à região da depressão topográfica original (Figura 3a). Os agrupamentos ou alinhamentos direcionais óbvios de crateras (Figura 3b) não foram considerados visto corresponderem a crateras secundárias, ou seja, crateras formadas por material ejetado na sequência de um impacto primário. O conjunto final é assim constituído por 1316 crateras primárias com um diâmetro médio de 809 m, tendo a de maior dimensão 8666 m. A maioria destas crateras (51%) apresenta diâmetros no intervalo 500–707 m, sendo a distribuição de tamanhos a que se apresenta no histograma da Figura 4.

3.2. Construção do mapa de densidade de crateras

Esta tarefa consiste na criação de um mapa que, a partir de amostras pontuais (centros das crateras), indica a densidade de crateras de impacto em toda a região em análise. No cálculo da densidade é necessário definir dois parâmetros: a dimensão da célula que descreve essa quantidade e uma distância ou raio de procura para efetuar o seu cálculo. A escolha dos parâmetros foi efetuada criteriosamente a partir de diferentes mapas experimentais (Figura 5), sendo o par que melhor descreve o arranjo espacial das crateras da zona de estudo o seguinte: célula de 500 m e raio de procura igual a 12000 m.

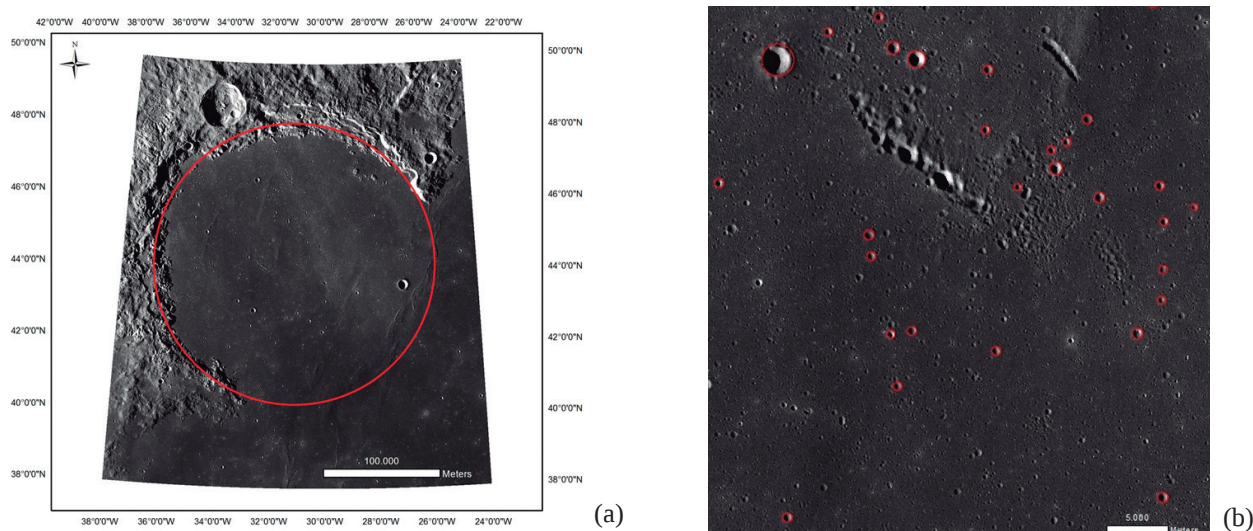


Figura 3 – (a) Delimitação da zona de estudo em Sinus Iridum e (b) Identificação de crateras primárias de diâmetro $D > 500$ m.

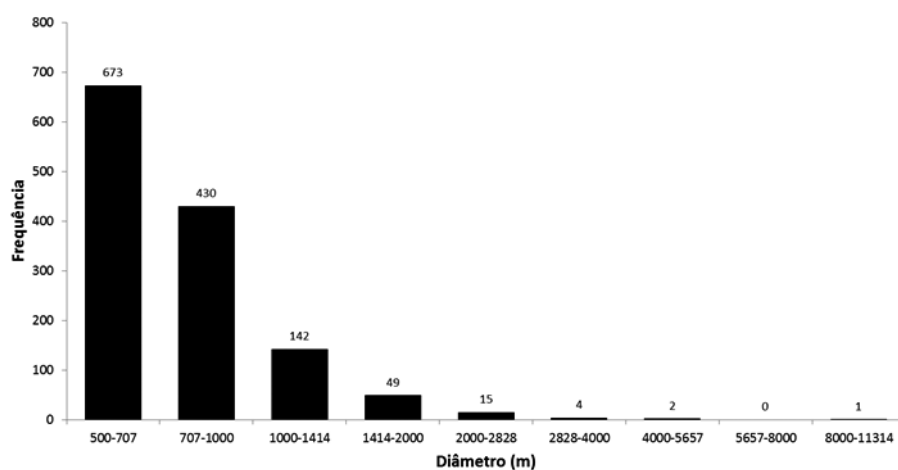


Figura 4 – Distribuição de tamanhos das crateras de impacto de diâmetro $D > 500$ m em Sinus Iridum.

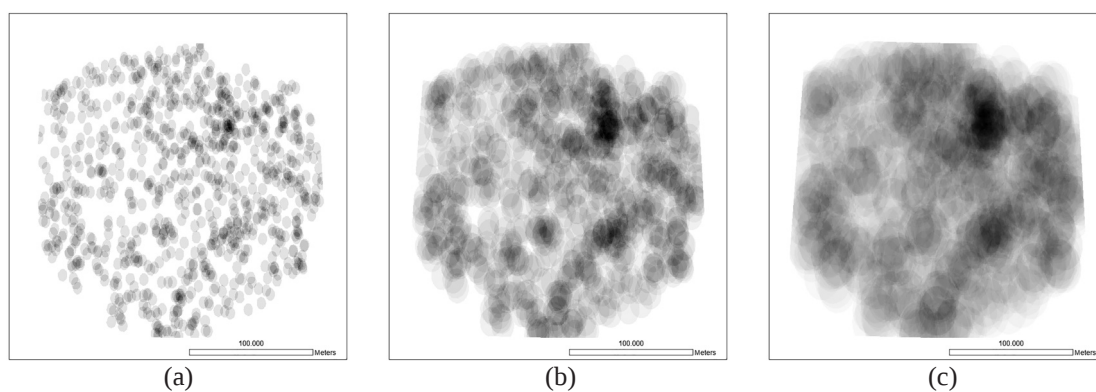


Figura 5 – Mapas de densidade espacial de crateras com células quadradas de 500 m e raios de procura de: (a) 500 m; (b) 12000 m e (c) 20000 m.

3.3. Delineação de regiões homogêneas

O conjunto de métodos de análise de imagem dedicado à segmentação dispõe de vários operadores adequados para determinar as zonas homogêneas de uma imagem segundo determinadas propriedades. Um dos métodos mais robustos é a transformação *watershed* [15], que simula a inundação de uma superfície topográfica a partir de todos os seus mínimos. Nesta analogia, quando a água de duas bacias hidrográficas adjacentes se vai encontrar é construída uma barragem para evitar a sua mistura. A união de todas as

barragens corresponde às linhas de fecho do relevo, ou seja, às linhas que delimitam as zonas homogêneas da imagem. A transformação *watershed* não depende de parâmetro algum, podendo a segmentação ser melhorada se se atuar antes e depois da sua aplicação. No caso do pré-processamento é de todo conveniente eliminar mínimos locais, ou seja, mínimos que correspondem a estruturas com menor interesse. Este procedimento é efetuado com filtros morfológicos do tipo abertura-fecho [14], designando-se por *Scale* (S) o parâmetro associado: quanto maior o seu valor,

numa escala 0–100, maior será a quantidade de mínimos filtrada. No caso do pós-processamento, a segmentação pode ainda ser simplificada por agrupamento das bacias ou objetos adjacentes que sejam semelhantes, usando o parâmetro *Merge* (M): quanto maior o seu valor, numa escala 0–100, maior será o número de bacias agrupadas.

O mapa de densidade de crateras de Sinus Iridum foi assim segmentado com a transformação *watershed*, sendo testados diferentes valores dos parâmetros dos operadores de pré- e pós-processamento (Figura 6). O par que conduziu ao melhor resultado foi $S = 40$ e $M = 95$ em que são delineadas seis regiões com densidades homogêneas de crateras (Figura 6c).

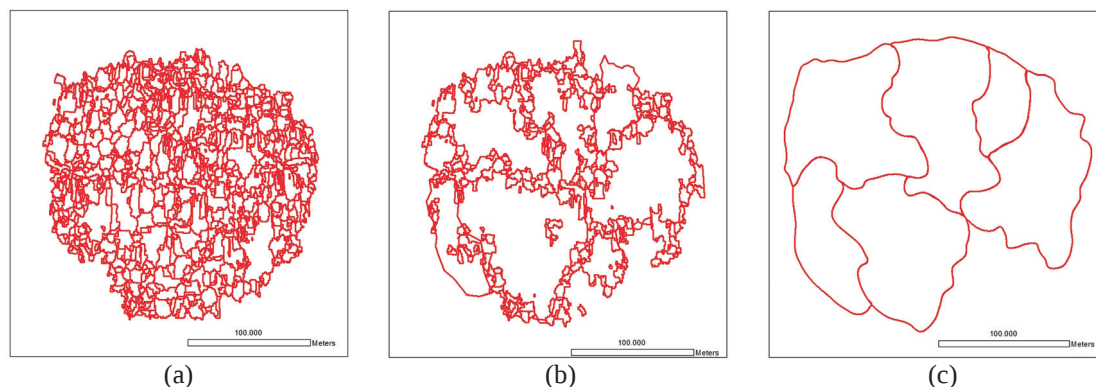


Figura 6 – Segmentação por *watershed* do mapa de densidades com diferentes parametrizações: (a) $S = 0$ e $M = 0$; (b) $S = 40$ e $M = 40$ e (c) $S = 40$ e $M = 95$.

3.4. Datação absoluta

O método utilizado para a datação de superfícies recorre à distribuição de tamanhos vs. frequência de crateras [4], supondo que numa dada altura cada unidade litológica da superfície estava num estado em que não possuía nenhuma cratera de impacto, sendo essa época assumida como a correspondente à idade de formação da unidade geológica. A partir desse momento inicial, a superfície irá acumular crateras até ao presente, e cuja quantidade e distribuição de tamanhos é indicadora da idade atual. Por isso, somente as crateras primárias descrevem adequadamente essa acumulação natural.

Apesar de as crateras secundárias óbvias não terem sido consideradas aquando da sua identificação, é provável que existam outras menos óbvias e de menores dimensões que o foram. Este aspeto é mais comum na Lua, já que a permanência das crateras mais pequenas na sua superfície, sem serem apagadas, é bastante mais prolongada do que noutros corpos planetários devido à inexistência de grande parte dos agentes erosivos típicos. Desta forma, antes de se efetuar a datação, recorre-se a um critério adicional objetivo para se detetar eventuais populações de crateras secundárias menos óbvias. Avalia-se assim, em cada unidade, se a distribuição espacial de todas as crateras existentes em cada intervalo de tamanho é aleatória (nesse caso as crateras são primárias) ou se indicam algum tipo de arranjo (nesse caso, existem crateras secundárias). É uma análise quantitativa baseada na média da distância de cada cratera à segunda cratera mais próxima. Tal variável, proposta por G.G. Michael [12] e designada abreviadamente por M2CND

(*Mean 2nd-closest neighbour distance*), é comparada com o histograma médio de iguais distâncias simuladas pelo método de Monte Carlo (3000 simulações) de forma a testar a aleatoriedade espacial das crateras em cada unidade (Figura 7). No caso de a avaliação indicar não-aleatoriedade, pode-se editar o mapa e eliminar alguns agrupamentos mais evidentes, voltando-se a testar novamente a aleatoriedade do conjunto modificado. Se o arranjo espacial corrigido for aleatório, a classe de tamanho será incluída no processo seguinte de datação, caso contrário não será considerada.

A elaboração de um modelo de idades para cada unidade geológica permite assim efetuar a sua datação abso-

luta (Figura 8). Verifica-se que as seis regiões previamente identificadas correspondem somente a quatro idades principais (Figura 9): 3.17 Ga das regiões 3 e 6, 3.36 Ga da região 2, 3.42–3.45 das regiões 1 e 5, e 3.74 Ga da região 4 (1 Ga = 1 milhar de milhões de anos = 10^9 anos).

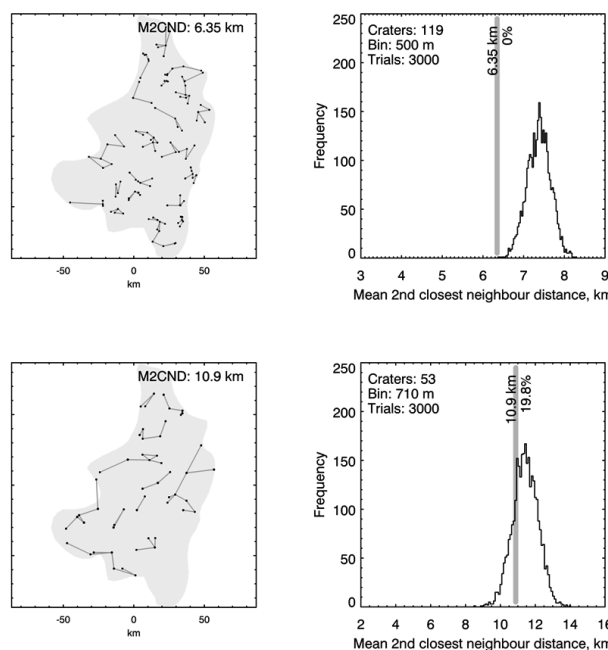


Figura 7 – Aleatoriedade espacial de crateras para duas classes de tamanho numa das subunidades de Sinus Iridum: a de 500 m é não-aleatória (cima) e a de 710 m é aleatória (baixo) (gráficos elaborados com a aplicação *freeware* Craterstats 2.0 [16]).

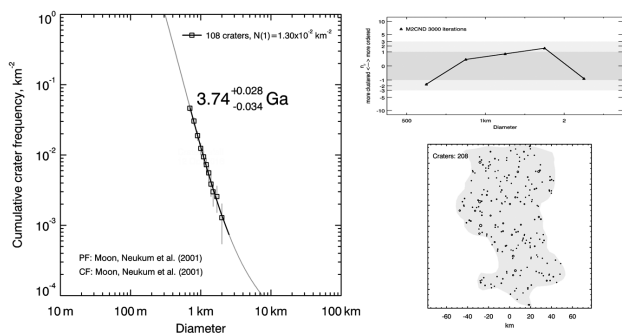


Figura 8 – Datação absoluta de uma unidade vulcânica de Sinus Iridum após ajuste da frequência cumulativa de crateras de dimensões 0.71–2 km à isócrona de 3.74 Ga (gráficos elaborados com aplicação *freeware* Craterstats 2.0 [16]).

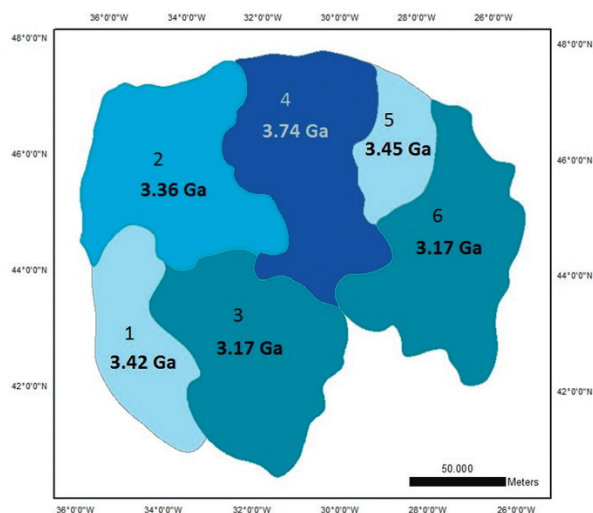


Figura 9 – Modelo de idades absolutas das unidades geológicas em Sinus Iridum identificadas através da nova metodologia.

3.5 Validação

De forma a avaliar a bondade das diferenciadas datações e, de certa forma, a própria metodologia, recorre-se a duas abordagens distintas. Na primeira validação, e de uma forma simples e direta, avalia-se se o princípio de sobreposição da estratigrafia se mantém, ou seja, se as unidades mais recentes se sobrepõem às unidades mais antigas. Na segunda abordagem, mais complexa e requerendo trabalho adicional, verifica-se se as fronteiras entre as diferentes unidades geológicas se mantêm inalteradas com a identificação de crateras mais pequenas.

Para se efetuar a avaliação do princípio de sobreposição basta traçar criteriosamente um conjunto de perfis topográficos recorrendo ao modelo digital de elevação LDEM-256 de Sinus Iridum. Verificou-se em todos eles que as unidades geológicas datadas com uma idade mais recente se sobrepõem às unidades mais antigas, tal como os dois exemplos ilustrativos da Figura 10 demonstram. Verificando-se que o declive de Sinus Iridum se inclina no sentido NO, pode-se concluir que o seu preenchimento com material vulcânico se deu em quatro fases distintas.

No segundo procedimento de verificação foi aplicada a mesma metodologia de quatro passos (identificação de crateras, construção do mapa de densidades, segmentação das zonas homogêneas e sua datação) em quatro regiões quadradas de 30 km de lado localizadas nas transições entre as

fronteiras anteriormente encontradas, usando agora crateras mais pequenas. Foram identificadas todas as crateras de diâmetro superior a 50 m. Devido ao seu elevado número em cada região (entre sete mil e nove mil) foi aplicado um método automático de deteção de crateras baseado no classificador Adaboost [17,18], com posterior validação pericial, acrescentado manualmente as crateras não detetadas e suprimindo as falsas deteções. O mapa de densidades e a sua segmentação por *watershed*, seguida da datação de cada sub-região identificada foram efetuados em sequência [19,20]. Os resultados obtidos são interessantes, mas não são totalmente claros, pois a concordância entre as fronteiras obtidas com crateras mais pequenas ($D > 50$ m) e maiores ($D > 500$ m) é evidente somente para duas das quatro regiões analisadas (Figura 11). A razão para tal, pode dever-se ao facto de o suporte de análise ser demasiado pequeno para uma adequada construção e segmentação do mapa de densidades e também por qualquer destas regiões estar próxima de atingir a saturação de crateras. É, no entanto, um procedimento que apesar de ser inconclusivo, deve continuar a ser investigado, expandindo grandemente as regiões de análise e recorrendo à deteção automática de crateras.

4. Conclusões

O craterismo de impacto é o processo geológico mais comum no Sistema Solar e que tem ocorrido ininterruptamente desde a sua formação até aos dias de hoje, apesar do seu reconhecimento ser bastante recente, pois não havia observações diretas da criação das estruturas de impacto. A principal utilidade das crateras de impacto tem sido na datação das superfícies planetárias rochosas, tendo-se explorado neste artigo uma outra vertente, relacionada com a sua densidade espacial para identificar regiões homogêneas nas grandes planícies vulcânicas da Lua.

A metodologia proposta é original e, sendo maioritariamente baseada em procedimentos quantitativos, remove muita da subjetividade inerente aos métodos anteriores de delineação e datação diferenciada das unidades geológicas das planícies vulcânicas lunares.

A validação criteriosa dos resultados obtidos, efetuada de formas distintas, reforça a utilidade da metodologia e a possibilidade de ser utilizada a larga escala em todas as outras planícies vulcânicas da Lua. Necessita, no entanto, de ser acompanhada por métodos automáticos de deteção de crateras, visto uma quantidade significativa destas estruturas não estar ainda catalogada.

Referências

- [1] W.K. Hartmann, R.G. Strom, S.J. Weidenschilling, K.R. Blasius, A. Woronov, M.R. Dence, R.A.F. Grieve, J. Diaz, C.R. Chapman, E.N. Shoemaker, K.L. Jones, Chronology of planetary volcanism by comparative studies of planetary cratering, in "Basaltic Volcanism in Terrestrial Planets", Pergamon, New York, 1049–1127.
- [2] P.G. Lucey, D.T. Blewett, B.L. Jolliff, *J. Geophys. Res.-Planet.* **105** (2000) 20297–20305.
- [3] J.J. Gillis, B.L. Jolliff, R.C. Elphic, *J. Geophys. Res.-Planet.* **108** (2003) 5009.
- [4] W.K. Hartmann, G. Neukum, *Space Sci. Rev.* **96** (2001) 165–194.

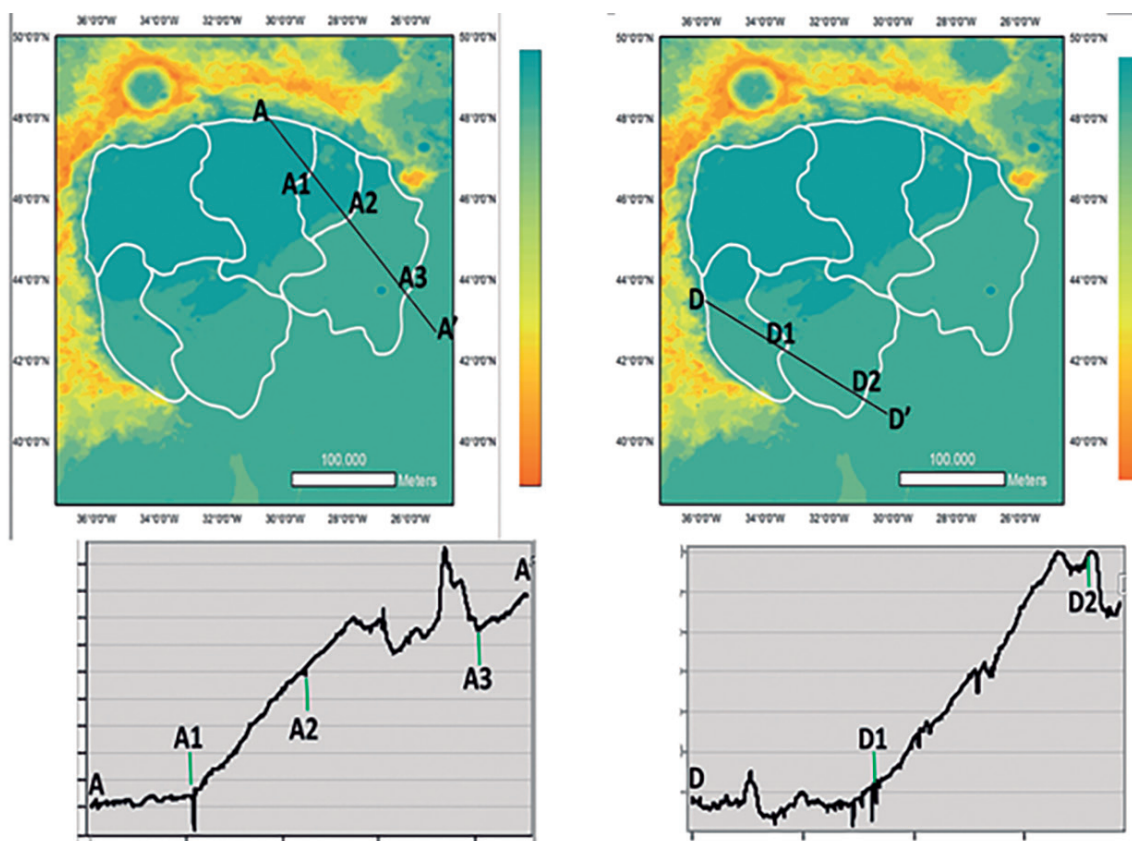


Figura 10 – Perfis topográficos para verificação do princípio de sobreposição da estratigrafia nas idades das unidades geológicas identificadas.

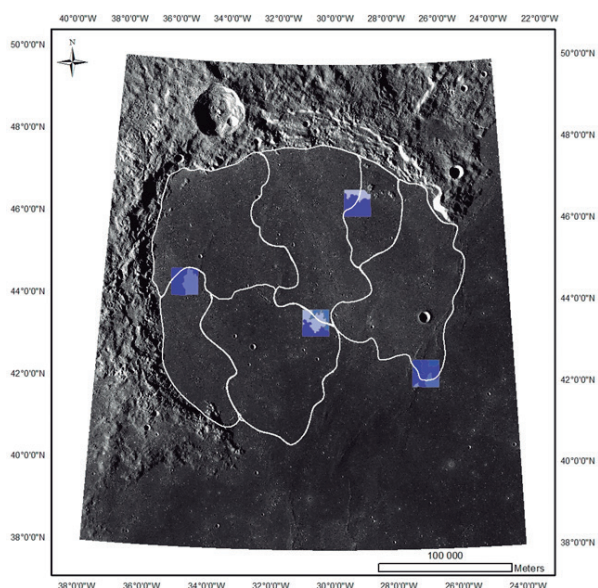
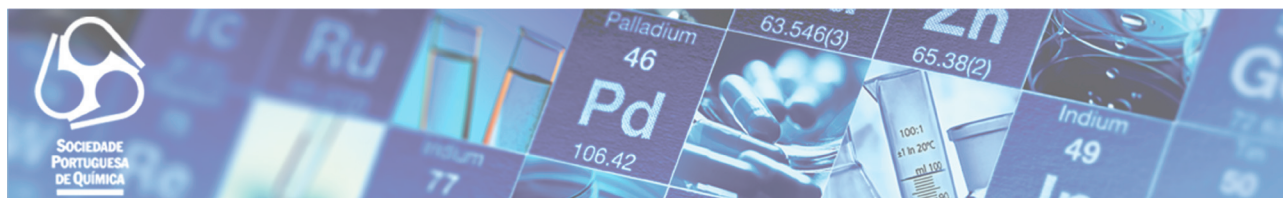


Figura 11 – Aplicação da metodologia com crateras mais pequenas ($D > 50$ m) em quatro pequenas regiões-teste localizadas nas fronteiras identificadas com crateras maiores ($D > 500$ m).

- [5] H. Hiesinger, R. Jaumann, G. Neukum, J.W. Head III, *J. Geophys. Res.-Planet.* **105** (2000) 29239–29275.
 [6] R. Buggiolacchi, J.E. Guest, *Icarus* **197** (2008) 1–18.

- [7] L. Qiao, L. Xiao, J. Zhao, Q. Huang, J. Haruyama, *Planet. Space Sci.* **101** (2014) 37–52.
 [8] F.Thiessen, S. Besse, M.I. Staid, H. Hiesinger, *Planet. Space Sci.* **104** (2014) 244–252.
 [9] Y. Daket, A. Yamaji, K. Sato, J. Haruyama, T. Morota, M. Ohtake, T. Matsunaga, *Earth, Planets and Space* **68** (2016) 157.
 [10] M. Kato, Y. Takizawa, S. Sasaki, SELENE Project Team, *LPSC XXXVII* (2006) 1233.
 [11] C. Isbell, L. Gaddis, P. Garcia, T. Hare, M. Bailen *LPSC XLV* (2014) 2268.
 [12] G.G. Michael, T. Platz, T. Kneissl, N. Schmedemann, *Icarus* **218** (2012) 169–177.
 [13] L.R. Ostrach, M.S. Robinson, *LPSC XLV* (2013) 1086.
 [14] L.R. Ostrach, M.S. Robinson, *LPSC XLV* (2014) 1266.
 [15] P. Soille, “Morphological Image Analysis. Principles and Applications”, 2nd edition, Springer, Berlin, 2004.
 [16] Craterstats 2.0, Freie Universität Berlin, <https://www.geo.fu-berlin.de/en/geol/fachrichtungen/planet/software/craterstats.html>
 [17] R. Martins, P. Pina, J.S. Marques, M. Silveira, *IEEE Geosci. Remote Sens. Lett.* **6** (2009) 127–131.
 [18] M. Machado, L. Bandeira, P. Pina, *LPSC XLVI* (2015) 1797.
 [19] P. Dias, P. Pina, *LPSC XLVIII* (2017) 1836.
 [20] P. Dias, P. Pina, *LPSC XLIX* (2018) 1217.



O ensino da Química na Faculdade de Ciências Exatas da Universidade de Timor-Leste

Eduarda M. P. Silva^{1,*}, Samuel V. S. Freitas² e Ana M. Fernandes³

¹ LAQV, REQUIMTE, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira 228, 4050-313 Porto, Portugal

² Faculdade de Ciências Exatas, Universidade Nacional Timor Lorosa'e, Campus de Balide, Díli, Timor-Leste

³ LAQV, REQUIMTE, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal
*esilva@ff.up.pt

The teaching of Chemistry at the Faculty of Exact Sciences of the University of East Timor – The establishment of the Faculty of Exact Sciences and the implementation of the opening course in Exact Sciences in 2015 was planned to mitigate the shortage in East Timor of qualified human resources in these areas that are crucial for the development of the country. In fact, in 2014, none of the seven existing faculties dedicated to teaching and research at the University of Timor Lorosa'e provided educational and research solid foundations dedicated to Exact Sciences, namely Mathematics, Physics and Chemistry. For the implementation and success of the Faculty of Exact Sciences, the University of East Timor has, since the first day, the technical and educational support of the University of Aveiro. Upon arrival of the first senior students of this course to Portugal to attend, at the University of Aveiro, course units of the 5th year and the degree's final project, it is now important to evaluate the activities and successes of this young faculty in what concerns the teaching of chemistry, one of the fundamental disciplines of its inaugural course.

A criação da Faculdade de Ciências Exatas e a implementação do curso inaugural de Licenciatura em Ciências Exatas em 2015 surgem como forma de mitigar a escassez, em Timor-Leste, de qualificações nestas áreas tão necessárias para o desenvolvimento do país. De facto, em 2014, nenhuma das sete unidades orgânicas de ensino e investigação existentes na Universidade de Timor Lorosa'e orientava em exclusivo o ensino e a investigação científica dentro dos domínios do conhecimento das áreas das ciências exatas, concretamente as básicas como a Matemática, a Física e a Química. Para a implementação da Faculdade de Ciências Exatas, a Universidade de Timor-Leste conta, desde o primeiro dia, com o apoio técnico e pedagógico da Universidade de Aveiro. Com a chegada dos primeiros finalistas deste curso a Portugal para frequentarem algumas das unidades curriculares do 5.º ano e o projeto final do curso na Universidade de Aveiro, achamos relevante fazer agora, com esta comunicação, um balanço das atividades e sucessos desta jovem faculdade no que se refere ao ensino da Química, uma das disciplinas basilares do seu curso inaugural.

1. Introdução

A capacitação de recursos humanos para a utilização e desenvolvimento dos recursos naturais de Timor-Leste de forma a contribuir para o desenvolvimento do país tem sido uma prioridade para a Universidade Nacional de Timor Lorosa'e (UNTL), única universidade pública de Timor-Leste. Neste contexto, a formação de profissionais com competências multidisciplinares na área das ciências exatas através do ensino e investigação em disciplinas tão fundamentais como a Matemática, a Física e a Química constitui uma forma de mitigar a escassez de qualificações necessárias à materialização dos objetivos explanados no Plano Estratégico de Desenvolvimento 2011–2030 do país [1].

A UNTL era, até 2014, constituída por sete unidades orgânicas, designadamente, pelas Faculdades de Agricultura; Engenharia, Ciências e Tecnologia; Educação, Artes e Humanidade; Medicina e Ciências da Saúde; Economia e Gestão; Direito e Ciências Sociais. No entanto, nenhuma destas faculdades orientava, em exclusivo, o ensino e investigação científica dentro dos domínios do conhecimento nas áreas de Matemática, Física e Química. Neste contexto surge, à data, a necessidade da criação de uma nova unidade orgânica cuja visão e missão estariam centradas na

disseminação e promoção de ciências exatas no ensino superior timorense.

A Universidade de Aveiro (UA) surge naturalmente como um parceiro para a implementação da Faculdade de Ciências Exatas (FCE) dada a sua já antiga ligação a Timor-Leste e cooperação no domínio da educação. Assim, para criar a FCE e o respetivo curso inaugural de Licenciatura em Ciências Exatas - Habilitação em Matemática, Física e Química (LMFQ) [2], a UNTL conta com o apoio da UA e, em janeiro de 2014, é assinado um protocolo de cooperação entre as duas instituições sendo criada uma Comissão Instaladora da FCE constituída por membros das duas academias. No processo de implementação da FCE e da LMFQ, a UA fica deste modo responsável pela identificação das infraestruturas e dos equipamentos necessários à criação desta faculdade, pela elaboração do currículo do curso inaugural em parceria com professores timorenses, pela lecionação durante os primeiros anos de parte das unidades curriculares (UCs) e pela formação de um corpo docente da faculdade a quem, numa primeira fase, foi dada formação em Timor-Leste e em Aveiro.

23 de fevereiro de 2015 é considerado o dia da implementação da FCE da UNTL. O corpo docente inicial incluía professores da UA que lecionavam as UCs nucleares

do curso LMFQ. Nessa altura, um grupo de timorenses licenciados em Matemática, Física ou Química, selecionados por mérito, ingressaram na UA para receber formação de pós-graduação (mestrado) e de técnico de laboratório. Os formandos que concretizaram os objetivos da formação foram posteriormente integrados no corpo docente e técnico da FCE.

A língua Portuguesa foi colocada como língua oficial na constituição de Timor-Leste em 2002 [3] e obrigatória como língua de instrução (língua Tétum como auxiliar didático) em novembro de 2006, conforme o Decreto-Lei n.º 21, que trata da Lei Orgânica do Ministério da Administração Estatal [4]. Assim, e seguindo os desígnios governamentais da implantação da língua Portuguesa pela via educacional, a FCE tem feito um enorme esforço para que todas as suas aulas sejam lecionadas em português. No entanto, é evidente a ausência de imersão da língua Portuguesa noutros espaços escolares e o uso das línguas maternas, e até do Bahasa (Indonésia), para a comunicação quotidiana, o que constitui um entrave ao fortalecimento do conhecimento dos estudantes timorenses relativamente às diferentes áreas de estudo ao nível superior. Torna-se claro, portanto, que a chave para o estabelecimento de um sistema de ensino sólido em ciências exatas que contribua para o desenvolvimento socioeconómico de Timor-Leste seja uma contínua e forte aposta na língua de instrução escolhida pelo país e é esse o caminho claramente traçado pela FCE desde a sua génese.

Em 2018, frequentavam a FCE 159 alunos provenientes dos 13 municípios administrativos de Timor-Leste (Figura 1). Como se pode constatar pela Figura 1, a maioria dos alunos são provenientes do município onde se localiza a capital Díli (20,1%), seguido de Lautem (19,5%), Baucau (17%) e Viqueque (10,1%). Nestes distritos, as escolas públicas fizeram claramente uma aposta pedagógica forte no ensino das ciências exatas e esse trabalho reflete-se nesta procura pelo curso. É de realçar ainda que destes 159 estudantes, cerca de 43% são do sexo feminino (Figura 1), o que constitui um importante indicador sociocultural da presença das mulheres no ensino superior em Timor-Leste.

2. Licenciatura em Ciências Exatas – Perfil de formação em Química

O curso de LMFQ tem uma duração de cinco anos (10 semestres) num total de 45 UCs correspondentes à obten-

ção de 300 créditos ECTS (Tabela 1), distribuídas em 315 horas de contacto com os docentes e 308 de estudo autónomo em cada semestre constituindo uma carga total de trabalho de 623 horas.

Esta estrutura do curso deve-se, fundamentalmente, à exigência associada à aprendizagem dos conhecimentos nas áreas científicas da Matemática, da Física e da Química. Por outro lado, existe ainda uma fragilidade evidente dos conhecimentos adquiridos nestas áreas científicas pelos alunos graduados nas escolas secundárias timorenses. Assim, o primeiro ano do curso destina-se a consolidar conceitos básicos nas áreas de Química, Física e Matemática e a complementar o conhecimento nas Línguas Inglesa e Portuguesa.

Globalmente, na área de formação em Química, o ciclo de estudos integra nove UCs obrigatórias de Química, das quais apenas duas não incluem uma componente laboratorial (Tabela 1). Estas UCs estão direcionadas não só para a transmissão de conhecimentos teóricos mas também para a aplicação prática desses conhecimentos nas aulas de prática laboratorial ao longo de todo o curso.

O último ano do curso é essencialmente composto pela UC de Projeto e um leque alargado de Opções sob a forma de *menores* nas áreas de Ambiente, Didática, Engenharia Química, Gestão e Informática e de *especialização* (Tabela 1). As UCs de especialização permitem, a cada aluno, definir o seu perfil como Químico ou Físico ou Matemático. No caso da Química, a oferta das UCs Química dos Processos Industriais e Análise de Águas Naturais e Residuais pretende direcionar a formação para áreas fundamentais ao desenvolvimento de Timor-Leste.

Com a realização do projeto final de curso nos laboratórios da FCE, ou de outros estabelecimentos de ensino e investigação ou até em empresas/indústrias, os alunos terão adquirido ao longo da sua formação de cinco anos um conjunto de competências práticas laboratoriais únicas em Timor-Leste e muito importantes para aceder ao mercado de trabalho na área de laboratórios de análises, de controlo de qualidade, assistência técnica em indústrias químicas, etc. Os primeiros finalistas da FCE (estudantes que estão no quinto ano da LMFQ) chegaram à UA no início de fevereiro de 2019 para uma estadia de seis meses, em que, além de frequentarem UCs complementares, estarão envolvidos em projetos de investigação que visam dotá-los de competências científicas experimentais de difícil aquisição em Timor-Leste.

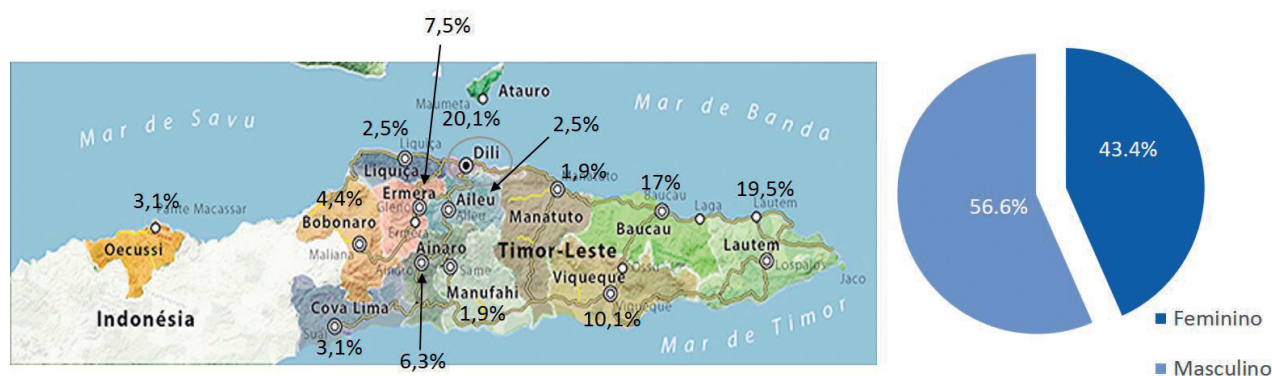


Figura 1 – Caracterização dos estudantes (local de residência e género) que frequentavam a FCE no ano letivo de 2018.

Tabela 1 – Caracterização do programa de estudos da Lic. em Ciências Exatas com habilitação em Matemática, Física e Química.

| Área Científica | ECTS | Número de UC |
|-------------------|------------|--------------|
| Matemática | 67 | 10 |
| Física | 64 | 9 |
| Química | 66 | 9 |
| Informática | 17 | 2 |
| Língua Portuguesa | 16 | 4 |
| Língua Inglesa | 16 | 4 |
| Língua Tétum | 4 | 1 |
| Direito | 4 | 1 |
| Opções | 16 | 2 |
| Projeto | 14 | 1 |
| Especialização | 16 | 2 |
| Total | 300 | 45 |

- **Introdução aos Conceitos de Química** (4h T/TP, 1º sem.)
- **Laboratórios de Química** (1h TP + 4h P, 2º sem.)
- **Química Básica** (4h T + 3h P, 3º sem.)
- **Estrutura Atômica e Molecular** (5h T/TP, 4º sem.)
- **Técnicas Laboratoriais de Química** (3h T + 4h P, 5º sem.)
- **Química Orgânica** (4h T + 4h P, 7º sem.)
- **Química Física** (4h T + 3h P, 8º sem.)
- **Métodos de Análise Química** (4h T + 3h P, 8º sem.)
- **Química Inorgânica** (3h T + 3h P, 8º sem.)

3. Ensino experimental da Química na FCE

A importância do ensino experimental na construção dos saberes é inegável e evocada como inerente, essencial e imprescindível no ensino da Química. O desenvolvimento das capacidades de observação, formulação de hipóteses explicativas da observação, experimentação e interpretação de resultados é fundamental ao longo dos diferentes ciclos de estudo. No entanto, a implementação de trabalho experimental no nível superior é, por vezes, complexa requerendo equipamentos e instrumentação específicos e dispendiosos. Este facto torna-se ainda mais relevante em países em desenvolvimento com recursos e um financiamento do ensino superior claramente insuficientes. A implementação destas aulas experimentais constitui um desafio ainda maior em países com escassez de recursos humanos e com abordagens clássicas de ensinar ciências. Nestes casos, o ensino experimental tem implicações na mudança das concepções sobre a Ciência, não só dos alunos mas também dos professores.

Um dos maiores problemas para a implementação das UCs de Química com componente prática no curso inaugural da FCE foi a falta de infraestruturas próprias da faculdade, ou mesmo da UNTL, adequadas para a execução de todo o programa de formação em Química experimental. No entanto, a UNTL procurou estabelecer um protocolo com o Instituto Nacional de Formação de Docentes e Profissionais de Educação (INFORDEPE), que vigora desde 2015, para a utilização do seu laboratório de Química (Figura 2), dos equipamentos e material de vidro, reagentes e solventes, etc. Foi este espaço que permitiu que a FCE fosse a primeira faculdade da UNTL a ministrar aulas práticas de Química. É aqui que funcionam todas as aulas práticas de Química da FCE assim como atividades de divulgação do curso e da Química a alunos de escolas do ensino secundário (Figura 2, A e B). A FCE encara agora um desafio de gestão deste espaço face ao número crescente de alunos que frequentam a LMFQ (estavam inscritos neste curso, no ano letivo de 2018, um total de 159 estudantes) e o número de docentes que lecionam as UCs de Química (quatro docentes).

As limitações estruturais, técnicas e de materiais constituem, portanto, a maior dificuldade no que se refere à efetivação dos programas das UCs com prática laboratorial, especialmente de anos mais avançados do ciclo de estudos, nomeadamente nas UCs de Técnicas Laboratoriais de Química (5.º semestre), Química Orgânica (7.º semestre) ou Química-Física e Métodos de Análise Química (8.º semestre). Deve referir-se que o laboratório utilizado pela FCE não possui nem água canalizada, nem um nicho ou uma ventilação adequada (a temperatura média anual em Díli em 2015 foi de 29,0 °C [5]). Apesar das dificuldades referidas, e a título exemplificativo, foram realizadas com sucesso as experiências que envolviam o isolamento de compostos orgânicos, nomeadamente o limoneno e a trimiristina usando, respetivamente, a destilação por arrastamento de vapor ou a extração sólido-líquido recorrendo a um extrator de Soxhlet (Figura 2, C e D). Para as experiências em que não havia disponibilidade de material, reagentes, solventes ou instrumentação foram usadas as abordagens seguintes:

- Preparação de um texto com o objetivo da experiência e a apresentação e discussão dos conceitos teóricos subjacentes. Após a leitura desse texto foi projetado um vídeo da experiência propriamente dita, tendo sido pedido aos alunos que registassem o material, reagentes e instrumentos utilizados e as observações qualitativas ou quantitativas. No final da projeção, os alunos elaboraram um relatório onde apresentaram não só explicações e/ou cálculos e conclusões devidamente fundamentadas das observações registadas, mas também a descrição pormenorizada da parte experimental, o que pressupõe uma visualização atenta do vídeo. A título exemplificativo, para a análise de grupos funcionais de compostos orgânicos foram preparados na UA um conjunto de vídeos com testes físicos ou químicos qualitativos que permitem identificar a que família pertence o composto em estudo. Nos casos em que o resultado de uma experiência é um conjunto de dados numéricos



Figura 2 – Atividade prática realizada no âmbito da UC de Laboratórios de Química (A), divulgação da LMFQ a alunos de escolas do ensino secundário (B) e atividades práticas da UC de Química Orgânica referentes à extração de (*R*)-(+)-limoneno da raspa de laranja (C) e de trimiristina da noz-moscada (D).

que têm de ser posteriormente tratados para ser possível tirar conclusões, como por exemplo na área de Química-Física, esses dados são fornecidos aos alunos após visualização da experiência.

- ii) Estruturação de um miniprojeto que consistia em levar os alunos a delinear uma experiência. Foi esta a abordagem utilizada, por exemplo, para separar e isolar os três componentes ativos de um fármaco comercial recorrendo à extração líquido-líquido com variação de pH. No início da aula foi projetado um vídeo descritivo do efeito do pH na separação de ácidos e bases por extração líquido-líquido [6]. Depois de ver o vídeo e de analisar a informação pretendida, cada grupo de alunos planeou uma experiência que lhe permitisse atingir o objetivo do projeto, apresentando as linhas gerais do procedimento devidamente explicadas e justificadas, do ponto de vista da Química envolvida.
- iii) Utilização de plataformas interativas. A utilização deste tipo de recursos, disponibilizados pela Royal Society of Chemistry, permitiu que cada estudante simulasse uma síntese química, definindo várias condições de reação, e que analisasse os seus efeitos na obtenção do produto pretendido [7].

As diferentes abordagens utilizadas na componente laboratorial das UCs de Química da LMFQ permitiram promover o desenvolvimento das capacidades de observação, formulação de hipóteses explicativas da observação, experimentação e interpretação de resultados através da visualização de experiências laboratoriais de Química, a nível do

ensino superior. Assim, para colmatar as lacunas existentes no ensino universitário da Química em Timor-Leste, especialmente o experimental, serão desenvolvidos, sempre que necessário, novos materiais e recursos de ensino e avaliação centrados, por exemplo, em vídeos e animações em português.

4. Atividades complementares na FCE

A criação da Licenciatura em Ciências Exatas na UNTL teve implicações importantes na dinamização de várias iniciativas destacando-se aquelas que, ao trazerem os estudantes do ensino secundário à Universidade, proporcionam uma maior sensibilização para a importância da aprendizagem das ciências exatas. Neste âmbito já tiveram lugar os seguintes eventos:

- Olimpíadas de Ciências Exatas (1.^a edição em 2017)
- Academia de Verão (1.^a edição em 2017)
- Ciência à Conversa (1.^a edição em 2018)

Deve também ser realçada a criação da Sociedade Timorense de Química em janeiro de 2018 da qual é presidente o decano da FCE, o Doutor Samuel Venâncio de Sousa Freitas.

5. Conclusões

A FCE é a primeira faculdade de Timor-Leste a oferecer formação na área das ciências exatas através da Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Matemática, Física e Química. No que se refere ao ensino da Química, a formação laboratorial constitui um enorme

desafio pois, em Timor-Leste, não existem as infraestruturas necessárias à sua total implementação. Assim, foram utilizadas, com sucesso, abordagens alternativas do ensino experimental da Química recorrendo a vídeos, a aplicações e a projetos trabalhados online. Apesar das limitações, a forte componente prática das várias unidades curriculares é um dos fatores de maior atratividade desta licenciatura, tendo-se verificado num aumento anual muito significativo do número de ingressos no curso.

Agradecimentos

Eduarda M. P. Silva agradece o apoio prestado pelo FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (COMPETE 2020) através do projeto NORTE-01-0145-FEDER-000011.

Referências

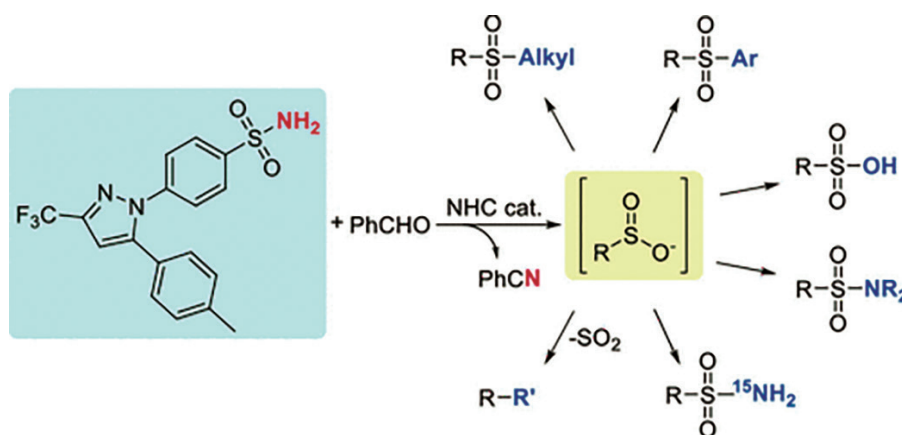
- [1] Timor-Leste – Plano estratégico de Desenvolvimento 2011–2030, http://timor-leste.gov.tl/wp-content/uploads/2012/02/Plano-Estrategico-de-Desenvolvimento_PT1.pdf (acedido em 04-03-2019).
- [2] Diploma Ministerial N.º 25/GM-MEC/VI/2018, 4/ julho/2018, http://www.mj.gov.tl/jornal/public/docs/2018/serie_1/SERIE_I_NO_27.pdf (acedido em 04-03-2019).
- [3] Constituição da República Democrática de Timor-Leste, http://timor-leste.gov.tl/wp-content/uploads/2010/03/Constituicao_RDTL_PT.pdf (acedido em 04-03-2019).
- [4] Decreto-Lei N.º 21/2006 de 22 de novembro, Orgânica do Ministério da Educação e da Cultura, http://www.mj.gov.tl/jornal/public/docs/2006/serie_1/serie1_no21.pdf (acedido em 04-03-2019).
- [5] Timor-Leste em Números, <http://www.statistics.gov.tl/wp-content/uploads/2017/02/Timor-Leste-em-Numeros-20151.pdf> (acedido em 04-03-2019).
- [6] CHEM117 04 Liquid–Liquid Extraction Fundamentals, https://www.youtube.com/watch?v=kQZFl_S5o5c (acedido em 04-03-2019).
- [7] Learn chemistry: enhancing learning and teaching. <http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/experimentation/screen-experiments> (acedido em 04-03-2019).

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Fácil conversão de sulfonamidas

Sulfonamidas e outros grupos funcionais contendo enxofre são bastante importantes no contexto do desenvolvimento de novos fármacos. Dos muitos fármacos contendo enxofre, quase 30% contêm uma função sulfonamida. Numerosos métodos foram desenvolvidos para preparar sulfonamidas a partir de uma ampla gama de materiais de partida. No entanto, a conversão de sulfonamidas noutros grupos funcionais não tem sido muito explorada.

Patrick Fier e Kevin Maloney, da Merck & Co, EUA, desenvolveram um protocolo para a conversão de sulfonamidas primárias em vários outros grupos funcionais em condições suaves. O protocolo envolve a reação das sulfonamidas primárias com aldeídos na presença de uma base para obter N-sulfonilimininas. Na presença de um catalisador do tipo carbeno N-heterocíclico (NHC) estes intermediários são transformados em sulfínatos que podem, posteriormente, ser facilmente convertidos noutros grupos funcionais, sob condições suaves, por reação com diferentes eletrófilos. O método tolera uma grande variedade de grupos funcionais e os rendimentos são elevados.



Fonte:

Versatile Conversion of Sulfonamides, https://www.chemistryviews.org/details/news/11126326/Versatile_Conversion_of_Sulfonamides.html (Acedido em 24/01/2019)

P.S. Fier, K.M. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1441–1445.

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)

O “pesadelo” de Dmitri Mendeleev

Raquel Gonçalves Maia¹

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
rmcgonc@gmail.com

Dmitri Mendeleev’s “nightmare” – *Although being possibly considered the fruit of an evolutionary process, the periodic system of the elements had in Dmitri Mendeleev its main creator with a major impact in the scientific community. Based on the concept of atomic weight, its elaboration also fitted the properties of the elements. In terms of elements to discover, many of his predictions were correct.*

The Periodic Table had its origin in 1869. It was apparently a complete system, provided the future were in charge of filling in the missing elements. Mendeleev’s real nightmare began with the discovery of the noble gases and the multiplication of rare earths. How to incorporate them into the periodic system? And what to say about the discoveries of the electron, the X-rays and the radioactivity? Of the transmutation of the elements? Mendeleev felt a need to resuscitate the ether. And one can imagine what Mendeleev would have suffered if he had come to know about the nucleus, the atomic number, the isotopes, and the multiplicity of subnuclear particles. Nevertheless, the Periodic Table survives, adding up to 150 years. In large part because chemistry, essentially reactional, can operate at a level that allows abstraction of the deeper structure of matter.

O sistema periódico dos elementos, apesar de poder ser considerado fruto de um processo evolutivo, teve em Dmitri Mendeleev o seu maior criador e o maior impacte produzido na comunidade científica. A sua elaboração, fundamentada no conceito de peso atómico, servia também as propriedades dos elementos. Muitas foram as suas previsões acertadas, em termos de elementos por descobrir.

A Tabela Periódica nasceu em 1869. Era aparentemente um sistema completo, desde que o futuro se encarregasse de preencher os elementos em falta. O verdadeiro pesadelo de Mendeleev começou com a descoberta dos gases nobres e a multiplicação das terras raras. Como incorporá-los no sistema periódico? E o que dizer das descobertas do eletrão, dos raios X e da radioatividade? Da transmutação dos elementos? Mendeleev sentiu necessidade de resuscitar o éter. E podemos imaginar o que teria sofrido Mendeleev se tivesse vindo a conhecer o núcleo, o número atómico, os isótopos e a multiplicidade de partículas subnucleares. Mas a Tabela Periódica sobrevive, vai para 150 anos. Em grande parte porque a Química, essencialmente reacional, pode operar num nível que permite a abstração da estrutura mais profunda da matéria.

1. Os elementos químicos

A tentativa de descoberta da estrutura da matéria, como modelo do universo e modelo da vida, um *design* reincidente, levava Isaac Newton (1643–1727) ao encontro da gravidade, pela Física, e Charles Darwin (1809-1882) ao encontro da Evolução, pela Biologia. E a Química?

O elo de ligação é, evidentemente, ocupado pelos elementos químicos. Antoine Lavoisier (1743–1794) já o vislumbrara. Conhecia 33, chamou-lhes “substâncias simples” e listou-os. Dmitri Mendeleev (1834–1907, Figura 1) não só o compreendeu como foi muito mais longe. Diferentes elementos, diferentes propriedades, diferentes “pesos atómicos”... “Peso atómico”? Eureka, variável encontrada! Sim, porque a matéria não podia ser estruturada a partir de uma coleção aleatória de partículas; isso seria anticientífico. Ordem no caos: agrupar os elementos, em linhas horizontais e colunas verticais... sim, encontra-se um modelo repetitivo, um plano onde cada elemento tem o seu lugar. A Tabela, e a lei que a rege, chamou-se Periódica. Nasceu em 1869 e, 150 anos depois, continua a merecer a nossa firme atenção.

O texto do parágrafo anterior parece ter sido extraído do saboroso Jardim do Éden, onde eventualmente tudo começou. Mas convém não esquecer que o Jardim do Éden era habitado por uma serpente e que nem sempre é possível reconhecer o que é “bom” e o que é “mau”, distinguir o que é “certo” do que é “errado”. Lavoisier enganou-se, tratou a *luz* e o *calor* de “substâncias simples”, e Mendeleev fez todo o planeamento metodológico da Tabela Periódica com base na variável “peso atómico”, que nada mais é do que a “massa atómica relativa”, e que o verdadeiro motor da disposição periódica é o “número atómico” e não o dito “peso”. Mendeleev não foi o primeiro a estabelecer a “lei periódica”, nem o primeiro a construir uma Tabela Periódica, nem o primeiro a fazer previsões de elementos por descobrir, nem o primeiro a separar os “elementos principais” dos “elementos de transição”. Mas, aceitando as suas próprias palavras, a “essência da prioridade” de uma ideia reside “*no seu aspeto real*”, pois “*só então a ideia em si, como matéria, se torna indestrutível*” [1, 2]. Certo é que a sua persistente luta pela prioridade, implacável defesa da lei periódica e divulgação a nível internacional, permitiram manter na sombra os adversários.

¹ Professora Catedrática aposentada



Figura 1 – Dmitri Ivanovitch Mendeleev (1878), pintura a óleo de Ivan Kramskoi.

O próprio avanço da descoberta científica em tempo de Mendeleev pareceu lutar contra a percepção criadora do mestre. As terras raras e os gases nobres, o eletrão, os raios X e a radioatividade desafiaram a sua faculdade de reconhecimento. Temperamental como era, um certo desespero foi inevitável. Strathen escreveu sobre o sonho de Mendeleev [3]. Sem dúvida que, em muitos dias, o pesadelo o habitou. A renovação, contudo, foi virtuosa.

2. Sistemas Periódicos

Foi nos anos 60 do século XIX que o sistema periódico dos elementos químicos firmemente se estabeleceu. Muito se deve à clarificação das noções de átomo e de molécula e, conseqüentemente, ao cabal esclarecimento do valor dos “pesos atômicos”. Foi no primeiro Congresso de Química, que teve lugar em Karlsruhe, na Alemanha em 1860, que o jovem italiano Stanislao Cannizaro (1826–1910) explicou as conseqüências inerentes à hipótese de Amedeo Avogadro (1776–1856), hipótese explicitada em 1811. Só então o ácido acético, por exemplo, pôde perder as suas 19 fórmulas diferentes, contabilizadas estas por August Kekulé (1829–1896), para ganhar uma e uma só – Figura 2.

Presentes no congresso estavam os químicos mais eminentes da sua época e também alguns jovens muito prometedores. Entre estes, contavam-se o britânico William Odling (1829–1921), o alemão Julius Lothar Meyer (1830–1895) e o russo Dmitri Ivanovitch Mendeleev (1834–1907), todos eles futuros proponentes de sistemas periódicos de elementos. A afirmação de Lothar Meyer, escrita poucos tempo depois – “[em Karlsruhe] todas as minhas dúvidas desapareceram” – reflete o pensamento comum.

| | | |
|--|-----------|---------------------------------|
| $C_2H_3O_4$ | | empirische Formel. |
| $C_4H_3O_3 + HO$ | | dualistische Formel. |
| $C_4H_3O_4 \cdot H$ | | Wasserstoffsäure-Theorie. |
| $C_2H_4 + O_4$ | | Kerntheorie. |
| $C_2H_2O_2 + HO_2$ | | Longchamp's Ansicht. |
| $C_2H + H_2O_4$ | | Graham's Ansicht. |
| $C_2H_3O_2 \cdot O + HO$ | | Radicaltheorie |
| $C_2H_3 \cdot O_3 + HO$ | | Radicaltheorie. |
| $C_2H_3O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_2$ | | Gerhardt's Typentheorie. |
| $C_2H_3 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_4$ | | Typentheorie (Schischkoff) etc. |
| $C_2O_3 + C_2H_3 + HO$ | | Berzelius' Paarlingstheorie. |
| $H O \cdot (C_2H_3)C_2, O_3$ | | Kolbe's Ansicht. |
| $H O \cdot (C_2H_3)C_2, O \cdot O_2$ | | ditto |
| $C_2(C_2H_3)O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_2$ | | Wurtz. |
| $C_2H_3(C_2O_2) \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_2$ | | Mendius. |
| $C_2H_2 \cdot \left\{ \begin{array}{l} HO \\ HO \end{array} \right\} C_2O_2$ | | Geuther. |
| $C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_3 \\ O \\ O \end{array} \right\} O + HO$ | | Rochleder. |
| $(C_2 \frac{H_3}{CO} + CO_2) + HO$ | | Persoz. |
| $C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 \\ H \\ H \\ H \end{array} \right\} O_2$ | | Buff. |

Figura 2 – Fórmulas propostas para o ácido acético. A. Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie* (1861)

Foi, porém, o geólogo francês Alexandre-Émile Béguyer de Chancourtois (1820–1886) que, não sendo químico não participara no congresso de Karlsruhe, quem primeiro representou os elementos ao longo de uma espiral inscrita num cilindro, de tal modo que a semelhança de propriedades era visível em elementos colocados em geratrizes do cilindro. A representação ganhou o nome de *Vis Tellurique*, isto é, o “Parafuso Telúrico” (*tellos* significa *terra* em grego). Estamos em 1862. Chancourtois reconheceu, implicitamente, que as propriedades dos elementos eram função dos seus “pesos atômicos”.

O primeiro cientista a propor, formalmente, uma “lei periódica” para os elementos químicos, foi o químico britânico John Newlands (1837–1898). Em 1863, agrupou os elementos numa tabela, atendendo à analogia das suas propriedades e em sucessão dos seus “pesos atômicos” (embora utilizando apenas numeração ordinal). Dois anos depois, apresentou um novo sistema onde incluiu 65 elementos, submetido à “Lei das Oitavas” – as propriedades químicas dos elementos repetiam-se de oito em oito unidades. Teve pouca sorte na escolha do nome. A comparação velada de elementos químicos com notas de música provocou a rejeição dos químicos, cada vez mais alérgicos a transcendências.

Newlands inverteu as posições do iodo e do telúrio, dando primazia à semelhança de propriedades e não ao valor do “peso atômico”.

Simultaneamente, de forma independente mas não isenta de rivalidade, William Odling, distinto acadêmico a quem já fizemos referência [4], reconheceu a periodicidade das propriedades químicas dos elementos e com eles orga-

nizou uma tabela. No entanto, não incluiu certos elementos neste conjunto, antecipando assim a separação dos metais de transição dos grupos fundamentais.

Uma menção é devida ao excêntrico dinamarquês (alemão), emigrado nos EUA, Gustavus Hinrichs (1836–1923). Pitagórico, foi seduzido pelas relações numéricas. Engendrou um esquema em que a frequência das linhas espectrais atômicas se relacionava com a dimensão e o “peso atômico” dos átomos dos elementos. O tempo veio a dar-lhe alguma razão, mas nunca pela via que utilizou. Apresentou em 1867 um interessante sistema periódico de classificação dos elementos em espiral.

O professor alemão Julius Lothar Meyer publicou um livro de texto em 1864. Nele inseriu uma tabela com 28 elementos, alinhados de acordo com o aumento dos seus “pesos atômicos”. No entanto, trocou a posição do telúrio com a do iodo, agrupando este com os demais halogêneos, contrariando assim a dita sucessão. Lothar Meyer deu grande relevância às propriedades físicas dos elementos (volume atômico, densidade, fusibilidade, etc.). Espaços em branco sugerem a existência de elementos ainda desconhecidos – abaixo do silício, por exemplo, onde o germânio virá a encontrar o seu lugar. Em seguida, criou uma segunda tabela, separando os elementos em dois grupos: os “principais” e os “elementos de transição”. No cômputo geral, pode dizer-se que Lothar Meyer delineou um embrião maduro da Tabela Periódica.

Em 1868, preparou uma segunda edição do seu livro. Para tal, expandiu a tabela de forma a incluir mais 24 elementos e novas famílias. A tabela não foi então publicada; desconhece-se a razão. Só em 1895, após a morte de Lothar Meyer um seu colega finalmente a publicou. Tarde demais.

Dmitri Mendeleev é professor: primeiro, no Instituto Tecnológico de São Petersburgo a partir de 1864, depois, na Universidade Estatal de São Petersburgo após defender a sua tese de doutoramento (1865). Confrontado com falta de livros de texto adequados, modernos, mete mãos à obra. Publica “Os Princípios de Química”, em dois volumes. No livro dedicado à Química Inorgânica, além de uma exposição sobre as propriedades físicas e químicas dos elementos conhecidos, organiza cerca de 60 numa tabela periódica, com relações evidentes entre os elementos na vertical (os períodos) e na horizontal (os grupos). Corre o ano de 1869 e Mendeleev, ainda em março desse ano, expõe em sessão da Sociedade Russa de Química, as suas ideias sobre a classificação periódica dos elementos. Começa por afirmar que “*Os elementos, se organizados de acordo com os seus “pesos atômicos”, exibem uma evidente periodicidade de propriedades*”. E continua, referindo a disposição em acordo com as valências, os elementos cujos “pesos atômicos” estariam erradamente determinados (iodo e telúrio, para os quais inverteu a posição na Tabela, por exemplo) e elementos desconhecidos que “devemos esperar que sejam descobertos”; para estes, avançou mesmo valores de “peso atômico” e propriedades características.

Dmitri Mendeleev divulga a sua Tabela. Para tal, manda imprimir cerca de 200 exemplares que envia para químicos de renome na Rússia e no resto da Europa. Nos anos seguintes, três dos elementos que tinham sido previstos por Mendeleev, o gálio, o germânio e o escândio, que ele denominara eka-alumínio, eka-silício e eka-boro, respetivamen-

| | | | | | |
|--------|----------|------------|-----------|------------|------------|
| | | | Ti = 50 | Zr = 90 | ? = 180 |
| | | | V = 51 | Nb = 94 | Ta = 182 |
| | | | Cr = 52 | Mo = 96 | W = 186 |
| | | | Mn = 55 | Rh = 104,4 | Pt = 197,4 |
| | | | Fe = 56 | Ru = 104,4 | Ir = 198 |
| | | Ni = | Co = 59 | Pd = 106,6 | Os = 199 |
| | | | Cu = 63,4 | Ag = 108 | Hg = 200 |
| H = 1 | Be = 9,4 | Mg = 24 | Zn = 65,2 | Cd = 112 | |
| | B = 11 | Al = 27,4 | ? = 68 | Ur = 116 | Au = 197? |
| | C = 12 | Si = 28 | ? = 70 | Sb = 118 | |
| | N = 14 | P = 31 | As = 75 | Sb = 122 | Bi = 210? |
| | O = 16 | S = 32 | Se = 79,4 | Te = 128? | |
| | F = 19 | Cl = 35,5 | Br = 80 | J = 127 | |
| Li = 7 | Na = 23 | K = 39 | Rb = 85,4 | Cs = 133 | Tl = 204 |
| | | Ca = 40 | Sr = 87,6 | Ba = 137 | Pb = 207 |
| | | ? = 45 | Ce = 92 | | |
| | | ?Er = 56 | La = 94 | | |
| | | ?Yt = 60 | Di = 95 | | |
| | | ?In = 75,6 | Th = 118? | | |

Figura 3 – Tabela Periódica de Mendeleev (1869).

te (eka significa “análogo a”), foram descobertos [5]. Foi uma vitória insofismável. Uma indução legitimada por uma dedução ratificada. Mendeleev não se cansou de mencionar que “*antes da lei periódica não havia razão especial para esperar a descoberta de novos elementos*”, elementos “*que antes dela eram inacessíveis à visão química*”.

3. As Terras Raras e os Gases Nobres

Vários “elementos” cuja existência foi prevista por Mendeleev nunca foram encontrados; alguns estranhos, como os elementos X e Y, que seriam mais leves que o hidrogénio – pura especulação! O elemento X, ou Newtónio como ele o designou, seria o mágico éter, elemento de densidade nula e que preenchia todos os espaços. Pelo contrário, muitos foram os elementos descobertos de que ninguém suspeitava a existência – e que muitas dores de cabeça deram a Mendeleev para os acomodar na Tabela Periódica.

As terras raras são um grupo de 17 elementos, quinze Lantanóides mais o escândio e o ítrio que têm propriedades muito semelhantes entre si e que ocorrem nos mesmos minérios. Quando Mendeleev elaborou a sua primeira Tabela Periódica já vários eram conhecidos: o lantânio (La), o cério (Ce), o érbio (Er), o térbio (Tb) e o ítrio (Y). Mas muitos foram os descobertos nas décadas seguintes (Figura 4). Em 1803, conhecia-se o ítrio e o cério, ou melhor, os seus óxidos. Depois, durante um período de mais de 30 anos, os investigadores não conseguiram determinar a presença de outros. Em 1839, Mosander descobre o lantânio e, pressupostamente, mais outro, a que chamou didímia. Didímia era, de facto, uma mistura de dois elementos: o praseodímio e o neodímio, que foram separados em 1885. Entre 1878 e 1886, foram identificados dez novos Lantanóides e, em 1901, ainda o európio. Tudo isto em vida de Mendeleev.

Onde acomodá-los na Tabela Periódica? Durante muito tempo Mendeleev desistiu da tentativa de situá-los na tabela, ou mesmo de escrever sobre as terras raras; no entanto, eles surgem na oitava e derradeira edição de “Os Princípios de Química” em vida do mestre – embora pela mão do químico checo Bohuslav Brauner (1855–1935), que contribuiu com um capítulo sobre as terras raras.

E os gases nobres? Ninguém tinha previsto a existência de um novo grupo de elementos. E, para mais, constituído por elementos “inertes”, monoatômicos!

O primeiro a ser descoberto foi o argon pelos britânicos William Strutt (Lord Rayleigh) e William Ramsay.

| Elemento | Símbolo | Cientistas | Ano da descoberta |
|--------------------|---------|---|-------------------|
| Lantânio | La | Carl Gustaf Mosander (1797–1858), Suécia | 1839 |
| Cério | Ce | Jöns Jacob Berzelius (1779–1848), Suécia | 1803 |
| Praseodímio | Pr | Carl Auer von Welsbach (1858–1929), Áustria | 1885 |
| Neodímio | Nd | Carl Auer von Welsbach (1858–1929), Áustria | 1885 |
| Promécio | Pm | Jacob Marinsky (1918–2005), Lawrence Glendenin (1918–2008) e Charles Coryell (1912–1971), EUA | 1945 |
| Samário | Sm | Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912), França | 1879 |
| Európio | Eu | Eugène-Anatole Demarçay (1852–1903), França | 1901 |
| Gadolínio | Gd | Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894), Suíça | 1880 |
| Térbio | Tb | Carl Gustaf Mosander (1797–1858), Suécia | 1843 |
| Disprósio | Dy | Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912), França | 1886 |
| Hólmio | Ho | Marc Delafontaine (1837–1911) e Jacques-Louis Soret (1827–1890), Suíça | 1878 |
| Érbio | Er | Carl Gustaf Mosander (1797–1858), Suécia | 1843 |
| Túlio | Tm | Per Teodor Cleve (1840–1905), Suécia | 1879 |
| Itérbio | Yb | Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894), Suíça | 1878 |
| Lutécio | Lu | Jean Charles Galissard de Marignac (1817–1894), Suíça | 1878 |
| Escândio | Sc | Lars Fredrik Nilson (1840–1899), Suécia | 1879 |
| Ítrio | Y | Johan Gadolin (1760–1852), Finlândia | 1794 |

Figura 4 – Terras Raras e outros elementos.

Estes investigadores, através das propriedades físicas do elemento, indicaram num encontro da *Royal Society* que deveria ser monoatômico. Houve descrédito. O único gás monoatômico conhecido era o mercúrio vaporizado. O então presidente da *Royal Society*, Henry Edward Armstrong (1848–1937), não se coíbiu de dizer que a proposta para

a natureza do novo elemento era “*of a wildly speculative character*”. Mas o gás era mesmo monoatômico... E ser monoatômico foi crucial para a determinação do seu “peso molecular” o que, por sua vez, foi crucial para o acomodar na Tabela Periódica. Nos anos seguintes, o hélio, o néon, o cripton e o xénon foram identificados (Figura 5).

| Elemento | Símbolo | Cientistas | Ano da descoberta |
|-------------------|---------|---|-------------------|
| Hélio | He | William Ramsay (1852–1916), RU | 1895 |
| Néon | Ne | William Ramsay (1852–1916) e Morris Travers (1872–1961), RU | 1898 |
| Árgon | Ar | John William Strutt (1842–1919) e William Ramsay (1852–1916), RU | 1894 |
| Crípton | Kr | William Ramsay (1852–1916) e Morris Travers (1872–1961), RU | 1898 |
| Xénon | Xe | William Ramsay (1852–1916) e Morris Travers (1872–1961), RU | 1898 |
| Rádion | Rn | Robert B. Owens (1870–1940), EUA, e Ernest Rutherford (1871–1937), RU | 1899 |
| Organésson | Og | Yuri T. Oganessian (n. 1933), Rússia, e col. | 2002 |

Figura 5 – Gases Nobres.

Mendeleev desespera. E, em vez de imaginar de imediato a introdução de um novo grupo na Tabela Periódica, que em nada alterava o seu fundamento, divaga sobre a eventual triatomicidade do dito árgon que, a seu ver, nada mais seria do que uma forma de nitrogénio com 3 átomos... uma forma “condensada”.

Numa visita a Londres, em 1895, Mendeleev conversou com Ramsay, mas tudo permaneceu obscuro. Porém, em 1900, voltaram a encontrar-se numa conferência em Berlim e Ramsay sugeriu-lhe o óbvio – o árgon e análogos deviam ser colocados entre os halogéneos e os alcalinos ou, por outras palavras, numa coluna à direita na tabela. Mendeleev rejubilou – a sua Tabela estava a salvo! Escreveu mesmo que a descoberta destes novos elementos era uma “*gloriosa confirmação da aplicabilidade geral da lei periódica*”. E não há dúvida: a inclusão dos gases raros na tabela muito favoreceu a aceitação do sistema periódico de Mendeleev.

4. O eletrão, os raios X e a radioatividade

Mendeleev não descansava. Mal um problema acabava de ser resolvido, logo outro o sobressaltava. Tudo começou com a descoberta do eletrão pelo cientista britânico Joseph John Thomson (1856–1940), em 1897, precedida pela descoberta dos raios X, em 1895, pelo alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923). Depois, em 1896, a descoberta da radioatividade pelo francês Antoine Henri Becquerel (1852–1908). A indivisibilidade do átomo foi arrasada. Pela mão dos Curie, Marie Skłodowska (1867–1934) e Pierre (1859–1906), estudos de radioatividade conduzem à descoberta de novos elementos: o polónio e o rádio (1898). Mendeleev visita Paris, conversa com Becquerel e com os Curie. Vê demonstrações da “*brilhante fluorescência*” provocada pela radioatividade [6]. Entretanto, os britânicos Ernest Rutherford (1871–1937) e o jovem Frederick Soddy (1877–1956), entre 1900 e 1903, estudam o decaimento radioativo e anunciam que, no seu decurso, certos elementos se transformam em novos elementos, isto é, ocorre “*transmutação química*”. Fala-se em “*redefinição da Tabela Periódica*”, outros prognosticam mesmo o seu abandono. Mendeleev quase sucumbe a estes inesperados desenvolvimentos da ciência.

Todavia, “*guiado pelos seus pensamentos*”, publica um texto onde aceita “*a vaga hipótese de eletrões*”. Assume uma nova conceção do famoso éter, ultraleve mesmo em relação ao hidrogénio e de presença universal, relacionada com o peculiar fenómeno da radioatividade. O mestre,

que sempre se afastara de um espiritualismo anticientífico, fundamenta-se agora em “*impressões*” para esclarecer que uma acumulação de átomos de éter em moléculas de urânio ou tório poderia levar à sua emissão parcial que provocaria vibrações luminosas [6,7]. Termina, salientando que o dito éter “*exige uma investigação da sua natureza química*”.

As angústias de Dmitri Mendeleev ficaram por aqui. Mas podemos imaginar o que mais ele teria sofrido se, em tempo de sua vida, se tivesse descoberto o núcleo atómico (Ernest Rutherford, 1911), o número atómico (Henry Moseley, 1913), a isotopia (Frederick Soddy, 1913) e as suas relações com a Tabela Periódica. Podemos dizer que a Natureza teve o “*bom senso*” de criar números atómicos cuja sucessão quase coincide com a sucessão dos “*pesos atómicos*”!

A Tabela Periódica tem 150 anos de longevidade. Sobreviveu, ainda que com profundas renovações de conceito e um estimulante aumento do número de elementos químicos – porque as configurações do submundo atómico e nuclear se refletem nas propriedades macroscópicas, reacionais, da matéria que sempre são de primeira instância no universo da química.

Referências e notas

- [1] D.I. Mendeleev, *Osnovy khimii*, Vols. 1 e 2, Obshchestvennaia pol'za: St. Petersburg, 1868–1871, em ref. [2].
- [2] E.R. Scerri, *The Periodic Table. Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, New York, 2007.
- [3] P. Strathern, *Mendeleev's Dream. The Quest for the Elements*, Berkley Books, New York, 2000.
- [4] William Odling foi *Chemistry Lecturer* no St Bartholomew's Hospital Medical College (Londres) e, depois de 1868, *Fullerian Professor* de Química na Royal Institution.
- [5] O gálio foi descoberto pelo químico francês Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838–1912), em 1875, o germânio pelo alemão Clemens Alexander Winkler (1838–1904), em 1886, e o escândio pelo sueco Lars Fredrik Nilson (1840–1899), em 1879.
- [6] *Mendeleev on the Periodic Law. Selected writings, 1869–1905*, sel. e ed. W. B. Jensen, Dover Publications, Inc., New York, 2002.
- [7] Mendelléeff, D., “*An Attempt Towards a Chemical Conception of the Ether*”, trad. G. Kamensky, ed. T.A. Lawson, Longmans, Green & Co., London, 1904.
<https://archive.org/details/anattempttoward00mendgoog/page/n6>



Sobre a história do cobalto e da sua relação com a indústria do vidro no Bronze Final

João M. Peixoto Cabral

Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
peixotocabral@sapo.pt

On the history of cobalt and of its relationship with the glass industry in Late Bronze Age –

Cobalt-bearing products began to be used by the mid 2nd millennium BC in the coloration of glass and in the painting of ceramics as soon as glass began to be produced regularly. It is generally accepted that regular glass production must have started in Mesopotamia, but direct evidence for Late Bronze Age (LBA) glass production workshops is only known from Egypt. The raw materials, the production process and the cobalt sources used are summarized. It has been shown by Shortland et al. (2007) that there are consistent compositional differences between glasses found in Mesopotamia and Egypt, which are not related to the colorant but to geological controls. This made it possible, using appropriate techniques of elemental analysis, to determine the provenance of archeological glasses found in various LBA sites and to study the trade of raw glass in that period. Some examples are presented. Glass became relatively rare at the end of LBA, but by the 9th–8th centuries BC the production had already been reestablished. Possible causes of that fall are pointed out.

O cobalto começou a ser usado em meados do II milénio a.C. na pintura cerâmica e na coloração do vidro, logo que este começou a ser produzido regularmente. É em geral aceite que a produção regular do vidro teria tido início na Mesopotâmia, mas foi só no Egito que, por enquanto, foram encontrados indícios de oficinas de produção datadas do Bronze Final. Descrevem-se sumariamente as matérias-primas, o processo de produção e as fontes de cobalto utilizadas. Foi demonstrado por Shortland e colaboradores (2007) que existem diferenças de composição consistentes entre os vidros mesopotâmicos e os vidros egípcios, as quais não estão relacionadas com o corante mas com fatores geológicos. Isso tem permitido, recorrendo a técnicas adequadas de análise elementar, determinar a proveniência de vidros arqueológicos achados em vários sítios datados do Bronze Final e estudar o comércio do vidro em bruto nesse período. Apresentam-se alguns exemplos. O vidro tornou-se relativamente raro em finais da Idade do Bronze, mas nos séculos IX–VIII a.C. a sua produção parece ter sido já restabelecida. Apontam-se algumas causas possíveis de tal queda.

O elemento cobalto, de número atómico 27, foi revelado por Georg Brandt (1694–1768) em 1735 numa comunicação à Sociedade Real das Ciências de Upsala sobre os semimetais¹ [1]. É curioso, porém, que Brandt nunca chegou a precisar quando e como o descobriu. Per Enghag, que se tem dedicado ao estudo da história da química na Suécia, numa primeira averiguação sobre o assunto concluiu que a descoberta teria sido feita em 1730 em ensaios com a cobaltite — mineral composto por cobalto, arsénio e enxofre, de fórmula CoAsS . Contudo, mais tarde, veio a constatar que Torbern Bergman (1735–1784), antigo professor de química da Universidade de Uppsala, num discurso comemorativo proferido em 1769, comunicara que Brandt o descobrira ao analisar a safra — produto utilizado na indústria do vidro, que os saxónios designavam por «*Safflor*» ou «*Saffra*» — a fim de perceber a razão pela qual, sempre que ela é adicionada a um vidro liquefeito, o cora de azul. Note-se que, até aí, a causa de tal coloração era atribuída ao bismuto [2,3].

A safra começou a ser fabricada em grande escala na Europa em inícios do século XVI, nomeadamente nos «*Erzgebirge*» (Montes metalíferos) entre a Saxónia e a

Boémia, região conhecida pelas suas minas de prata, sendo usada não só como corante na produção de vidro azul-escuro (empregado no fabrico de objetos de adorno, artefactos de luxo, tesselas para mosaico, vidraça para vitral e pigmento azul-de-esmalte²) mas também como pigmento cerâmico (empregado na pintura de faianças, porcelanas e azulejos). Segundo Beckmann [4], em finais do século XV na região de Schneeberg (Saxónia), juntamente com o minério de prata começou-se a extrair um novo minério — skutterudite,³ um arsenieto de cobalto (CoAs_3) com níquel e ferro em quantidades variáveis — o qual, por inicialmente não lhe reconhecerem qualquer valor, foi sendo posto de parte. Os mineiros temiam-no, em virtude de lhes provocar sérias lesões nos pés, nas mãos, nos pulmões e nos olhos, devido ao arsénio que contém; eles pensavam que os responsáveis por tais moléstias eram os «*Kobelts*» (ou «*Kobolds*») — seres fantásticos que, de acordo com a crença da gente daquela região, passeavam pelas minas para os atormentarem. Davam-lhe por isso o nome de «*Kobold*» [5].

Segundo alguns autores [4,6], quem primeiro se apercebeu da sua utilidade foi Peter Weidenhammer, o qual, por

¹ Brandt definiu semimetais como «corpos que pela forma, massa específica e cor, se assemelham aos metais, diferindo deles por não poderem ser reduzidos a lâmina à martelada». Segundo Brandt, haveria seis semimetais: mercúrio, bismuto, zinco, antimónio, arsénio e cobalto.

² O pigmento azul-de-esmalte, que em inglês, francês e alemão se designa por «*smalt*», é um vidro potássico com uma pequena percentagem de cobalto, que se vendia moído.

³ A skutterudite era antigamente conhecida por esmaltina.

volta de 1500, decidiu aproveitá-lo como matéria-prima para o fabrico de safra, instalando na região de Schneeberg uma fábrica cujo produto veio a ser em grande parte exportado para Veneza, que desde o século XV era o principal polo da indústria do vidro. Por outro lado, quem tomou a iniciativa de utilizar a safra que aí se produzia para fabricar o pigmento azul-de-esmalte na região de Neudeck (Boémia) foi o vidreiro Christopher Schürer, em 1540.

No entanto, é provável que na Europa a produção de safra remonte a uma época anterior ao século XVI. Com efeito, António de Pisa, mestre em pintura sobre vidro, no seu tratado de arte do vitral redigido por volta de 1395, menciona um produto de nome *chafarone* dizendo que vinha da Alemanha e era usado para fazer o «azzurro»,⁴ e que se vendia em toda a Europa em pequenos sacos de couro a um preço muito alto [7]. Além disso, conhece-se um texto da «*Fondaco dei Tedeschi*» (entrepósito dos mercadores alemães em Veneza), datado de 1328, no qual se faz referência ao comércio do «*caffaranum*», um outro nome que os Venezianos davam ao mencionado produto [8]. Ademais, pesquisas efetuadas por Delamare [9] levaram-no a concluir que os filões de cobalto em Freiberg (Saxónia) começaram a ser explorados no século XII, e que nessa época ali se produzia safra que era usada localmente e também exportada.

A safra obtinha-se por ustulação do minério de cobalto num forno de revérbero de chaminé horizontal (Figura 1) onde era transformado em óxido (essencialmente de cobalto), sendo o arsénio libertado na forma de trióxido e escoado para a chaminé na parede da qual se depositava por sublimação. O óxido metálico era então moído e, por fim, misturado com areia quartzosa na proporção de 1:2 a 1:3, em peso [9].



Figura 1 – Oficina e forno para a ustulação do minério de cobalto, na Saxónia [10].

⁴ «L'azzurro si se fa di una pietra che se porta de Lamagna che a nome *chafarone*» [7].

É de crer, portanto, que não teria sido difícil para Brandt, efetuando a redução da safra com carbono a temperatura elevada, produzir uma substância metálica — um régulo, como se dizia então. Brandt verificou, quando o régulo era moído e calcinado e depois aquecido juntamente com pedra calcária e um alcali até à fusão da mistura, que se obtinha um vidro idêntico ao azul-de-esmalte. Verificou por outro lado, repetindo a experiência com bismuto em vez do régulo, que o vidro assim originado não era azul. Constatou além disso que, ao contrário do bismuto, o régulo não se amalgamava com o mercúrio. Brandt concluiu, por conseguinte, que a coloração azul que o vidro adquire quando se lhe adiciona safra não é devida ao bismuto mas a um novo elemento ao qual deu o nome de *Kobolt*,⁵ o mesmo que os mineiros da Saxónia tinham posto ao temível minério. Deve sublinhar-se, contudo, que houve quem levantasse dúvidas quanto à pureza do régulo e, consequentemente, quanto à real existência do pretense elemento.

Em 1742, Brandt [11] comunicou a descoberta de um novo mineral de cobalto — a lineíte, um sulfureto simples de fórmula Co_3S_4 —, e em 1748, partindo deste mineral, produziu cobalto no estado metálico e mostrou que ele é ferromagnético e forma ligas com outros metais, designadamente, ferro, estanho, cobre, ouro e antimónio [12]. Não obstante, foi só em 1780 que a existência do elemento cobalto veio a ser confirmada por Torbern Bergman.

O uso de substâncias cobaltíferas na coloração do vidro e na pintura cerâmica é, porém, muito anterior ao início do fabrico da safra na Europa, remontando à época em que o vidro começou ser produzido regularmente na Mesopotâmia e no Egito, ou seja, a meados do II milénio a.C.. A história do cobalto está, pois, estreitamente relacionada com a história do vidro.

O presente artigo tem como objetivo traçar um esboço da história conjunta do cobalto e do vidro relativa à segunda metade do referido milénio. A exposição será feita de acordo com a seguinte ordem: 1) as primeiras aplicações de produtos cobaltíferos; 2) a produção do vidro; 3) recursos de minerais cobaltíferos; 4) diferenças de composição entre vidros egípcios e mesopotâmicos; 5) o comércio do vidro; 6) a crise civilizacional em finais da Idade do Bronze e consequências.

1. As primeiras aplicações de produtos cobaltíferos

O uso de produtos cobaltíferos começou a fazer-se no Egito e na Mesopotâmia, no século XV a.C., seja para colorir de azul o vidro seja para pintar cerâmicas.

⁵ A cor azul dos vidros coloridos com cobalto é devida a transições eletrónicas d-d. Nestes vidros, os iões Co^{2+} (de configuração eletrónica $[\text{Ar}]\text{3d}^7$), encontram-se rodeados sobretudo por quatro iões de oxigénio O^{2-} e a presença do campo elétrico (tetraédrico) por eles criado provoca no cobalto o desdobramento das suas cinco orbitais d em dois grupos: o das orbitais de alta energia t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) e o das orbitais de baixa energia e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), sendo a diferença de energia Δ_t da ordem de grandeza da energia da radiação visível. A cor azul deve-se à promoção dum eletrão de uma orbital e_g para uma orbital t_{2g} em resultado da absorção de luz de energia Δ_t . Esta energia está representada no espetro de absorção por uma banda com um máximo a cerca de 530 nm.

A cerâmica egípcia do período dinástico (3000–332 a.C.),⁶ em geral, não apresenta decoração. No entanto, no período correspondente às dinastias XVIII, XIX e XX, designado por Império Novo (c. 1560–1070 a.C.), sobretudo entre 1400 e 1200 a.C., teriam sido produzidas quantidades significativas de cerâmica decorada, na qual a decoração é predominantemente azul com desenhos a vermelho e/ou castanho avermelhado [13]. Daí que a essa cerâmica se desse o nome de «pintada a azul». Na Figura 2 mostra-se um exemplo, relativo ao tempo do faraó Amen-hotep III (c. 1390–1352 a.C.) da XVIII dinastia. Em 1974, Riederer [14] verificou que o azul da decoração é devido à presença do cobalto e não do cobre. Por seu turno, em 1981, Noll [15] demonstrou que o cobalto se apresenta na forma de uma espinela de Co-Al, e sugeriu que ela teria sido produzida a partir dos alúmenes cobaltíferos do Deserto Ocidental do Egito.



Figura 2 – Ânfora “pintada a azul”, achada no palácio residencial de Amen-hotep III (c. 1390–1352 a.C.), em Malkata.⁷ The Metropolitan Museum of Art, Nova Iorque.

Ao contrário da cerâmica “pintada a azul”, o vidro e a faiança⁸ azuis achados no Egito são comuns desde o III milénio a.C. Verifica-se, porém, que tanto nos vidros como nas faianças anteriores ao reinado de Tutmés III (1479–1427 a.C.) o azul não é devido ao cobalto mas ao cobre. A razão pela qual não foi encontrada cerâmica decorada a

azul anterior a esse reinado poderá estar relacionada com a dificuldade em pintar peças de cerâmica usando um pigmento de cobre por forma a que a decoração se conserve durante muito tempo.

A coloração do vidro fazia-se vulgarmente nas oficinas de produção (designadas na gíria arqueológica por primárias), sendo depois vendido a oficinas artesanais (chamadas secundárias) localizadas muitas vezes bastante longe das oficinas de produção, onde era então trabalhado por artesãos e convertido em artefactos [16].

Assim, tudo leva a crer que foi a partir do reinado de Tutmés III (século XV a.C.) que se teria começado a usar produtos cobaltíferos, quer para pintar artefactos de cerâmica quer para colorir vidros e vidrados, práticas essas que se tornaram comuns nos reinados do seu filho Amen-hotep II (1427–1400 a.C.) e do seu neto Tutmés IV (1400–1390 a.C.), atingindo o auge no período compreendido entre este último reinado e o ano de 1200 a.C. A título de exemplo, apresenta-se na Figura 3 um vaso de vidro colorido com cobalto, da época de Amen-hotep III, e na Figura 4 uma faiança da mesma época cuja cor se deve também ao cobalto.

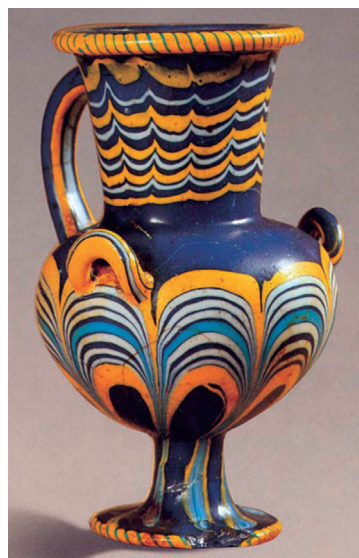


Figura 3 – Vaso em vidro azul-escuro, com decorações em vidro branco, amarelo e azul-claro (1390–1352 a.C.). 9,5 cm. Museu Egípcio, Cairo.



Figura 4 – Esfinge de Amen-hotep III, em faiança (1390–1352 a.C.). 25,1 x 13,3 x 13,3 cm. The Metropolitan Museum of Art, Nova Iorque.

⁶ Foi Maneton, historiador egípcio do início do século III a.C., quem estabeleceu a divisão dos soberanos do Egito em trinta dinastias, a qual ainda é hoje seguida. A primeira dinastia inicia-se em c. 3000 a.C. e a trigésima termina em 332 a.C. com o final do domínio persa sobre o Egito.

⁷ Malkata é um sítio arqueológico situado na margem ocidental do rio Nilo, no lado oposto a Luxor (antiga cidade de Tebas), o qual deve a sua importância aos vestígios do palácio de Amen-hotep III.

⁸ A faiança egípcia é um material cerâmico produzido a partir duma pasta constituída por sílica, soda, cal e pequenas quantidades doutras substâncias, como os óxidos de cobre e de cobalto. Essa pasta era usada para moldar diversos artefactos — contas, escaravinhos, selos, amuletos, figurinhas, estatuetas, etc. — os quais eram depois aquecidos num forno. Devido ao aquecimento, tais artefactos adquiriam não só consistência mas também um vidrado superficial brilhante, de cor em geral azul ou azul esverdeado, que os egípcios associavam às superfícies luzidias de pedras preciosas [17].

É de salientar, todavia, que o aparecimento de artefactos arqueológicos em vidro e em cerâmica, datados dos séculos XV–XII a.C., nos quais se verificou a presença do cobalto, não se tem limitado apenas ao Egito e à Mesopotâmia. Tem ocorrido também em muitas regiões do Próximo Oriente e da bacia do Mediterrâneo — Levante, Chipre, Creta, Grécia continental e Itália setentrional —, assim como em regiões da Europa Central e Setentrional.

2. A produção do vidro

É geralmente aceite, com base em estudos arqueológicos e filológicos, que o vidro teria começado a ser produzido de modo regular na Mesopotâmia por volta de 1550 a.C., e só mais tarde no Egito. Nas escavações até agora realizadas na Mesopotâmia verificou-se, porém, que em nenhum dos sítios onde foram achados fragmentos de vidro datados de finais da Idade do Bronze — os principais dos quais são Nippur,⁹ Nuzi¹⁰ e Tell Brak¹¹ (Figura 5) — se encontraram vestígios arqueológicos de oficinas de produção de vidro (primárias), mas apenas de oficinas de manufatura de artefactos (secundárias).

Pelo contrário, nas escavações efetuadas no Egito, além de indícios da existência de oficinas de manufatura de artefactos, têm sido descobertos nos últimos tempos vestígios claros de oficinas de produção de vidro remontando à referida época, particularmente nos sítios de Pi-Ramsés¹² [18], Amarna¹³ [19] e Licht¹⁴ (Figura 5) [20].

Em Pi-Ramsés, chegou-se mesmo a recolher uma enorme quantidade de fragmentos de cerâmica, os quais, uma vez selecionados e unidos adequadamente, permitiram restaurar cerca de três centenas de recipientes usados nas operações de produção do vidro. Destes recipientes, mais de 90% são cadinhos aproximadamente cilíndricos,

revestidos na parte interior por uma fina camada de cal e apresentando por vezes substâncias vítreas aderentes; os restantes são quase todos vasos de forma ovoide, com um revestimento interno semelhante ao dos cadinhos.

Análises efetuadas às referidas substâncias vítreas e à cerâmica de que são feitos os vasos e cadinhos, incluindo a determinação do seu grau de vitrificação, permitiram a Rehren e Pusch [18,21,22] identificar as matérias-primas usadas na produção do vidro — seixos de quartzo-branco e cinzas de plantas¹⁵ — e recriar o processo de fabrico, o qual consistiria no seguinte: numa primeira fase, os seixos eram moídos, o pó obtido misturado com cinzas e a mistura aquecida num vaso ovoide, a temperatura relativamente baixa (estimada em c. 900 °C), donde resultava a formação de um vidro semiacabado, ainda com bastantes grãos de quartzo e restos de cristais ricos em cal: numa segunda fase, o vidro era moído, o pó obtido lavado e transferido para um cadinho cilíndrico (provavelmente com mais cinzas), a mistura aquecida a temperatura superior à estabelecida na primeira fase (talvez c. 1050 °C) até o vidro se liquefazer completamente e, por último, o corante adicionado. O cadinho era depois deixado a arrefecer, o que dava origem à formação de um lingote de vidro aproximadamente cilíndrico. Nas escavações efetuadas em Pi-Ramsés chegou-se mesmo a encontrar um lingote de vidro vermelho¹⁶ inteiro, cujas dimensões (diâmetro médio de c. 12 cm, altura de c. 10 cm) se ajustam bem às do interior dos cadinhos cilíndricos.

Em Amarna, os primeiros indícios do fabrico de vidro (restos de frita em vasos cerâmicos) foram descobertos pelo egiptólogo William Petrie em finais do século XIX, o que o levou a sugerir que nesta antiga e efémera cidade teria havido uma oficina de produção de vidro [24]. Tal sugestão começou a ganhar credibilidade em meados do século XX, com a descoberta de novos indícios, sobretudo de cadinhos cilíndricos utilizados na produção de lingotes de vidro. Mas foi só há pouco tempo que, em Amarna, se encontrou a primeira evidência arqueológica direta do fabrico de vidro, designadamente, um conjunto de 35 fragmentos de vidro semiacabado [25]. Segundo Jackson e Nicholson, este vidro semiacabado não se distingue do vidro semiacabado encontrado em Pi-Ramsés, sendo portanto coerente com o método de fabrico em duas fases acima referido; e, tal como o de Pi-Ramsés, não contém corante intencionalmente adicionado, embora se apresente por vezes com uma certa quantidade de antimónio usado como opacificante.

É de notar que, à semelhança dos cadinhos achados em Pi-Ramsés, os cadinhos cilíndricos descobertos em Amarna contêm na sua maioria vestígios de vidro colorido. Contudo, enquanto nos de Pi-Ramsés o vidro é predominantemente vermelho, nos de Amarna é azul, sobretudo azul-cobalto.

⁹ Nippur foi uma das mais antigas cidades da Mesopotâmia, com uma história que abrange o período desde o VI milénio a.C. até ao século IX d.C. O sítio, conhecido atualmente pelo nome de Nuffar, situa-se a c.169 km a sudeste de Bagdade. As primeiras grandes escavações arqueológicas que aí foram feitas datam de 1888–1900.

¹⁰ Nuzi foi uma antiga cidade da Mesopotâmia cujo sítio, atualmente conhecido pelo nome de Yorghhan Tepe, se situa a sudoeste de Kirkouk, próximo do Tigre, no Iraque.

¹¹ Tell Brak é um sítio arqueológico com vestígios de ocupação desde o VII milénio a.C. até ao I milénio d.C., onde se localizava a antiga cidade de Nagar, o qual deve o nome à circunstância de se situar próximo da atual povoação de Tell Brak, no nordeste da Síria.

¹² Pi-Ramsés, que se situa no lugar da atual Qantir, na parte oriental do Delta do Nilo, foi uma cidade fundada por Ramsés II (1279–1213), faraó da XIX dinastia, e capital do Egito durante esta dinastia e a seguinte.

¹³ Amarna, ou Tell el Amarna, é o nome que se dá atualmente ao sítio onde se localizava a efémera capital do Antigo Egito — Akhetaton —, fundada por Amen-hotep IV (1352–1336 a.C.), também chamado Akhenaton, a qual só foi habitada durante c. 25 anos. Situa-se na margem direita do Nilo, a c. 300 km do Cairo, sendo lá que foi achado o busto da bela Nefertiti, mulher de Akhenaton, atualmente em exposição no Neues Museum de Berlim.

¹⁴ O sítio de Licht, situado a cerca de 65 km a sul do Cairo, deve a sua celebridade à primeira necrópole real da XII dinastia, fundada por Amenemhat I (1985–1956 a.C.). Porém, os achados relativos à produção do vidro datam das XIX e XX dinastias, provavelmente do período compreendido entre 1295 e 1070 a.C.

¹⁵ As cinzas usadas como fundente no fabrico do vidro durante o Bronze Final eram obtidas a partir de plantas halófitas dos géneros *Salicornia* e *Salsola*, que crescem nalgumas regiões desérticas, semidesérticas e litorais acumulando sódio e, em menor grau, potássio. Elas são por isso ricas em sódio [23].

¹⁶ O vidro vermelho, comum em Pi-Ramsés, obtinha-se usando como corante o cobre e operando em meio redutor. Era muito mais difícil de produzir do que o vidro azul-cobalto, exigindo muito mais perícia e saber-fazer.

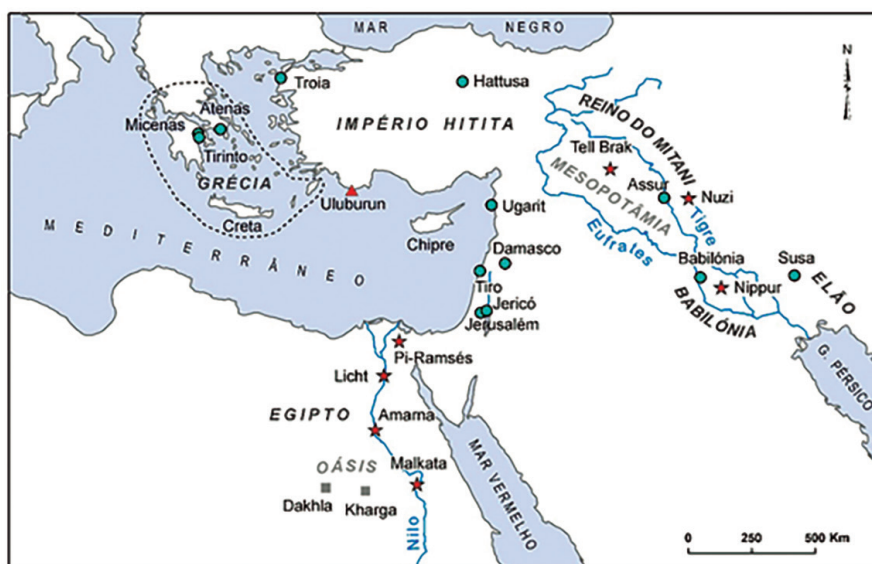


Figura 5 – Mapa indicando os principais sítios onde se encontraram vidros datados de finais da Idade do Bronze, designadamente, Pi-Ramsés, Amarna, Malkata e Licht (no Egito) e Nippur, Nuzi e Tell Brak (na Mesopotâmia).

Em Licht, descobriram-se recentemente alguns testemunhos arqueológicos evidentes do fabrico de vidro, tais como pedaços de vidro semiacabado e fragmentos de cacinhos com vidro aderente (principalmente azul mas também de outras cores). Foram ainda achados lingotes de vidro [20].

Há que sublinhar, porém, que o principal achado de lingotes de vidro do Bronze Final foi, até agora, um conjunto de 175 lingotes de vidro-azul (pesando na sua totalidade c. 400 kg), os quais estavam num barco naufragado ao largo da costa da Turquia, em Uluburun, barco esse que, de acordo com a data dendrocronológica determinada para os troncos de árvore que juntamente levava, deve ter-se afundado pouco tempo depois de 1300 a.C. [26]. Embora muitos destes lingotes estivessem bastante corroídos, havia alguns em estado razoável de conservação, todos praticamente cilíndricos, sendo a maioria de vidro azul-escuro e os restantes de vidro azul-turquesa (Figura 6). As análises efetuadas a estes vidros mostraram que nos azuis-escuros a cor é devida ao cobalto e nos azuis-turquesa ao cobre. Como se pode ver na Figura 7, os lingotes coloridos com cobalto são, em média, um pouco maiores que os coloridos com cobre (particularmente mais altos) e menores que o lingote de Pi-Ramsés, indicando que proviriam de oficinas de produção distintas [28], o que veio a confirmar-se posteriormente como se mostrará mais à frente.

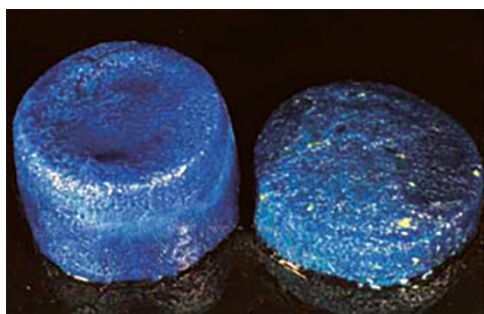


Figura 6 – Lingotes de vidro encontrados num barco naufragado em c. 1300 a.C. ao largo da costa da Turquia, em Uluburun: colorido com cobalto (à esquerda); colorido com cobre (à direita) [27].

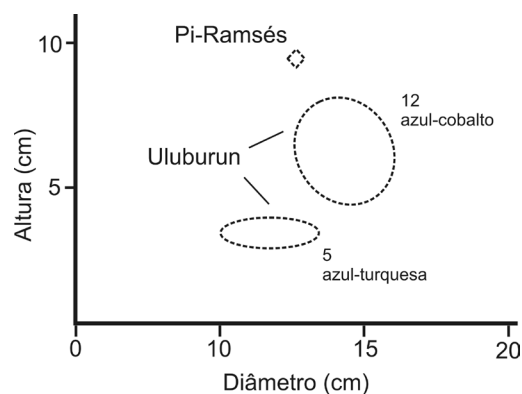


Figura 7 – Comparação das dimensões de 17 lingotes de vidro achados no barco naufragado em Uluburun (12 azul-cobalto e 5 azul-turquesa) e do lingote de Pi-Ramsés (vermelho) [28].

3. Recursos de minerais cobaltíferos

Durante o Império Novo, os minérios de cobalto usados na coloração de vidros e vidrados foram, com toda a probabilidade, os alúmenes¹⁷ cobaltíferos do oásis de Dakhla, situado no Deserto Ocidental do Egito. Na verdade, efetuando a análise elementar de diversos vidros egípcios, uns coloridos com cobalto e outros coloridos com cobre, Kaczmarczyk [29] verificou: 1) que as concentrações de cobalto, alumínio, manganês, níquel e zinco determinadas nos vidros coloridos com cobalto são mais elevadas do que as determinadas nos vidros coloridos com cobre; 2) que tais elementos se encontram fortemente correlacionados uns com os outros. Por outro lado, analisando algumas amostras de alúmenes cobaltíferos colhidas numa formação do oásis de Dakhla, Kaczmarczyk constatou que eles são sulfatos de alumínio e magnésio contendo vestígios de ferro, manganês, cobalto, níquel e zinco, em proporções aproximadamente iguais às determinadas nos vidros egípcios coloridos com cobalto.

¹⁷ *Stricto sensu*, alúmen é o sulfato duplo de alumínio e potássio hidratado, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, a que se dá vulgarmente o nome de pedra-ume. *Lato sensu*, alúmenes são sulfatos duplos hidratados de alumínio e um outro elemento, que pode ser alcalino, alcalinoterroso ou de transição.

Mais tarde, Shortland e Tite [30] procuraram avaliar a extensão da referida formação e, por outro lado, prospear outros alúmenes cobaltíferos no oásis de Kharga, situado também no Deserto Ocidental do Egito, efetuando a análise elementar de uma série de amostras colhidas em diversos lugares de ambos os oásis. Os resultados obtidos mostraram que nalguns lugares do oásis de Kharga se encontram também depósitos de alúmenes cobaltíferos, os quais, no que diz respeito aos elementos vestigiais manganês, níquel e zinco, possuem características semelhantes às dos depósitos do oásis de Dakhla. Todavia, os autores constataram que, tanto neste oásis como no de Kharga, os alúmenes se acham muito dispersos e com teores de cobalto relativamente baixos e muito variáveis.

Por seu turno, num estudo sobre o pigmento azul-escuro utilizado pelos egípcios para decorar a cerâmica «pintada a azul», Shortland e Tite [30] confirmaram uma antiga sugestão de Noll [15] de que tal pigmento teria sido produzido a partir dos alúmenes cobaltíferos do Deserto Ocidental do Egito. Com efeito, analisando o pigmento azul presente nalguns cacos desta cerâmica, colhidos em Malkata e Amarna, aqueles investigadores mostraram que ele se caracteriza por teores elevados de alumínio, magnésio, manganês, ferro, níquel e zinco, em proporções semelhantes às que se verificam nos referidos alúmenes. Notaram, contudo, que os alúmenes usados para produzir este pigmento teriam uma composição um pouco diferente da dos usados para colorir os vidros, seja por terem sido extraídos de depósitos diferentes, seja por terem sido submetidos a diferentes tratamentos conforme o fim a que se destinavam.

Na Mesopotâmia, a produção de vidro colorido com cobalto, a julgar pela raridade dos achados, deve ter sido relativamente escassa, sendo o vidro azul quase todo colorido com cobre. Parece que o minério cobaltífero aqui utilizado não proviria dos oásis do Deserto Ocidental do Egito. Na verdade, Walton e colaboradores [31] verificaram, efetuando a análise elementar do vidro azul-cobalto de que são feitas as cabeças de certos machados cerimoniais dos séculos XIV–XIII a.C., achados em Nippur, que tais vidros apresentam uma composição bastante diferente da dos vidros coloridos com cobalto produzidos no Egito, particularmente no que diz respeito aos elementos característicos dos alúmenes dos referidos oásis. Não lhes foi possível, porém, identificar a fonte de cobalto.

4. Diferenças de composição entre vidros egípcios e mesopotâmicos

Como vimos atrás, o fabrico do vidro no Egito durante o Bronze Final foi em geral realizado usando como fundente cinzas de plantas, ricas em sódio. Consequentemente, os vidros produzidos no Egito nessa época são na sua maioria vidros calco-sódicos (10–20% Na₂O), com percentagens de magnésio e potássio relativamente elevadas (2–8%). Verificou-se, por outro lado, que os vidros arqueológicos achados na Mesopotâmia, em contextos da mesma época, são igualmente calco-sódicos.

Desde há várias décadas que se tem procurado averiguar se há diferenças de composição significativas entre os vidros egípcios e mesopotâmicos mediante a análise elementar. Todavia, devido, por um lado, ao facto de tais

vidros serem do mesmo tipo (de composições semelhantes no respeitante aos elementos maiores e menores) e, por outro lado, à circunstância de os métodos de análise então disponíveis não possuírem sensibilidade, precisão e exatidão suficientes para tal efeito, todas as tentativas realizadas até ao princípio deste século foram infrutíferas, mesmo incluindo na análise alguns elementos vestigiais.

Foi só após o aparecimento de métodos mais sensíveis, precisos e rigorosos, e praticamente não-destrutivos, como o método de LA-ICPMS,¹⁸ que Shortland e colaboradores [32], analisando por este método 32 elementos vestigiais em 54 amostras de vidros, incolores e azuis (uns coloridos com cobalto, outros com cobre, e outros ainda com cobre e cobalto), provenientes de quatro sítios arqueológicos — dois no Egito (Malkata e Amarna) e dois na Mesopotâmia (Nuzi e Tell Brak) —, conseguiram diferenciar os vidros egípcios dos vidros mesopotâmicos. Provaram, além disso, que os elementos vestigiais discriminantes (nomeadamente titânio, crómio, zircónio e lantânio) não estão relacionados com a coloração dos vidros mas com as matérias-primas usadas no seu fabrico (e, talvez, com o processo de fabrico), matérias-primas essas cuja composição é variável de região para região.

O desenvolvimento de métodos poderosos de análise elementar como o de LA-ICPMS veio, pois, abrir caminho para a realização de estudos do comércio do vidro no Bronze Final, através da determinação da sua proveniência. Destes estudos apresentam-se a seguir alguns exemplos.

5. O comércio do vidro

Conhecem-se documentos escritos, nomeadamente as Cartas de Amarna¹⁹ EA 148, EA 323 e EA 331 [33], que mostram que o faraó Akhenaton encomendou vidro a reis e governadores de países do Próximo Oriente, vassallos do Egito, e que estes acusaram a receção das encomendas informando-o sobre as quantidades fornecidas.

A importação egípcia de vidro, no tempo de Akhenaton, foi confirmada por Varberg e colaboradores [34] mediante a análise elementar de duas varetas de vidro verde encontradas por Petrie [24] nas suas escavações em Amarna, cujos resultados mostraram que este vidro tem uma composição idêntica à dos vidros mesopotâmicos. É curioso que Akhenaton tenha feito tais encomendas, existindo em Amarna uma oficina de produção de vidro. Isso só poderá significar que, nessa altura, a produção de vidro no Egito seria insuficiente para satisfazer a procura.

Conhecem-se ainda testemunhos arqueológicos do comércio do vidro no Bronze Final, nomeadamente os 175 lingotes de vidro azul encontrados no barco naufragado ao largo da costa da Turquia em Uluburun, por volta de 1300

¹⁸ Acrónimo de *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*.

¹⁹ Em 1887 foram encontradas casualmente em Amarna 350 tabuinhas em escrita cuneiforme, às quais foram sendo adicionadas outras, recolhidas em escavações, de tal modo que totalizam hoje 382. A maioria são cartas que foram enviadas aos faraós Amen-hotep III (1390–1352 a.C.) e Akhenaton (1352–1336 a.C.) pelos reis da Babilónia, Assíria, Hatti e Mitanni, bem como por governadores cipriotas e hititas vassallos do Egito. Daí elas serem designadas por Cartas de Amarna. Encontram-se atualmente dispersas por vários museus da Europa, Estados Unidos e Egito.

a.C., aos quais nos referimos já na secção 2. Embora não se chegasse a esclarecer devidamente em que direção seguia o barco, a conclusão generalizada foi que ele se deslocava de leste para oeste. A princípio houve quem pensasse que tais lingotes viriam da Mesopotâmia, talvez por se admitir que foi aí que o vidro começou a ser produzido regularmente e só mais tarde no Egito. Outros consideraram que viriam do Egito, dado que na altura do naufrágio o Egito já produzia vidro e era o Estado dominante no Próximo Oriente. Posteriormente, a ideia de que a proveniência dos lingotes seria o Egito veio a ser reforçada por Nicholson e colaboradores [35] ao verificarem que alguns deles apresentam uma forma e certos sinais concêntricos na face inferior que se ajustam bem ao interior de certos cadinhos cilíndricos em cerâmica achados em Amarna.

Para pôr fim ao debate que então se estabeleceu, Jackson e Nicholson [36] procuraram determinar a proveniência dos lingotes recorrendo à análise elementar dos vidros de três deles, dois coloridos com cobalto e um outro colorido com cobre, e comparando os resultados obtidos com os alcançados por Shortland e colaboradores no seu trabalho de caracterização composicional dos vidros do Egito e da Mesopotâmia [29]. Assim, conseguiram demonstrar que os lingotes transportados no barco naufragado em Uluburun provinham, com toda a probabilidade, do Egito. É de salientar que os resultados de Jackson e Nicholson estão ainda de acordo com os de análises feitas ao vidro azul-cobalto de várias joias e peças de adorno micénicas encontradas em diversos lugares do Mundo micénico, o que prova que os Micénios importavam vidro em bruto do Egito, nomeadamente vidro azul colorido com cobalto, o qual era depois trabalhado localmente em oficinas próprias.

Provou-se, além disso, que os Micénios também importavam vidro da Mesopotâmia. Com efeito, num estudo de proveniência dos vidros de onze contas micénicas — quatro verdes (coloridas com cobre) e sete azuis (três coloridas com cobre (Figura 8) e quatro coloridas com cobalto) — levado a cabo fazendo a sua análise pelo método de LA-ICPMS, Walton e colaboradores [37] verificaram, comparando os resultados obtidos com os da caracterização composicional dos vidros egípcios e mesopotâmicos realizada por Shortland e colaboradores [29], que os vidros de cinco daquelas onze contas têm uma composição semelhante à dos vidros egípcios, e que os vidros das outras seis têm uma composição análoga à dos vidros mesopotâmicos. É de crer, portanto, que a indústria micénica de joalheria se abastecia de vidro não só do Egito como também da Mesopotâmia.

Por seu turno, Varberg e colaboradores [38] procuraram determinar a proveniência do vidro usado na manufatura de certas contas anulares azuis descobertas na Dinamarca em sepulturas da Idade do Bronze Nórdico Inicial, isto é, de 1400–1100 a.C., determinando a concentração dos elementos vestigiais nos vidros de vinte e três delas — cinco coloridas com cobalto (Figura 9) e dezoito coloridas com cobre — com auxílio dos mesmos métodos de análise que os utilizados pelos investigadores acima referidos. Verificaram deste modo que os vidros de duas das contas coloridas com cobalto têm uma composição análoga à dos vidros egípcios, e que os das três outras da mesma cor e os das dezoito coloridas com cobre têm uma composição idênti-



Figura 8 – Conta-pendente micénica, em vidro azul colorido com cobre, datada estilisticamente do Período Heládico Recente IIIA (1400–1300 a.C.). 2,6 x 1 x 0,5 cm. J. Paul Getty Museum, Los Angeles.



Figura 9 – Contas de vidro azul-cobalto encontradas em sepulturas do século XIV a.C. em Hesselager e Ølby, Dinamarca. Foto de A. Mikkelsen, Museu Nacional da Dinamarca [38].

ca à dos vidros mesopotâmicos. Posteriormente, Varberg e colaboradores [34] alargaram a investigação a mais contas de vidro da mesma época mas descobertas noutras regiões, designadamente na ilha dinamarquesa de Bornholm (Mar Báltico), na Caverna de Cioclovina (Roménia) e na cidade de Neustrelitz (Nordeste da Alemanha). As análises feitas a estas contas mostraram que também elas apresentam uma composição análoga à dos vidros mesopotâmicos. Concluiu-se, portanto, com base nestes resultados e em resultados semelhantes obtidos por Peche-Quilichini e colaboradores [39] na análise de contas de vidro da mesma época achadas em Campu Stefano, na Córsega, que em finais da Idade do Bronze teria existido uma rede comercial do vidro muito vasta, que se estendia desde o Egito e Próximo Oriente até à Escandinávia, por um lado, e até às costas ocidentais do Mediterrâneo, por outro.

6. A crise civilizacional de finais da Idade do Bronze e consequências

Convém lembrar que entre finais do século XIII a.C. e inícios do século XII a.C. ocorreram em várias regiões do Mediterrâneo Oriental e Próximo Oriente diversos acontecimentos catastróficos, quer naturais quer provocados pelo homem, que contribuíram de modo significativo para a queda das civilizações da Idade do Bronze. Atores principais de alguns desses acontecimentos foram grupos de povos de origem incerta, a que os historiadores modernos

chamam Povos do Mar, os quais invadiram as referidas regiões, pirateando e destruindo cidades e campos à sua passagem [40].

O Egito foi atacado duas vezes: a primeira, em c. 1207 a.C., no reinado de Merneptah (1224–1204 a.C.), da qual os Povos do Mar saíram derrotados; a segunda, por volta de 1177 a.C., no reinado de Ramsés III (1184–1153 a.C.), que teve um desfecho semelhante. Relatos deste último ataque, com imagens da luta travada no delta do Nilo, foram inscritos nas paredes do templo funerário de Ramsés III em Medinet Habu (Figura 10). Todavia, embora vitorioso, o Egito nunca mais voltou a ser o Estado poderoso militar e economicamente que fora antes.



Figura 10 – Pormenor da batalha do Delta entre Egípcios e Povos do Mar, em c. 1177 a.C. Gravação na parede norte do templo funerário de Ramsés III, em Medinet Habu, Egito.

Noutras regiões mediterrânicas os ataques tiveram consequências mais graves, como se refere, a título de exemplo, a seguir. 1) Na Síria, a capital do reino de Ugarit²⁰ — que possuía um porto marítimo posicionado no cruzamento de rotas comerciais ligando os países da bacia do Mediterrâneo à Mesopotâmia — foi violentamente arrasada em 1190–1185 a.C., sucedendo o mesmo a outras localidades situadas mais a leste até ao rio Eufrates, e mais a sul nos territórios correspondentes aos atuais Estados de Israel e Palestina. 2) Na Anatólia, a capital do Império Hitita — Hattusa — foi arrasada em inícios do século XII a.C., tendo as escavações arqueológicas revelado a presença nos escombros de cinzas, madeiras queimadas e tijolos de adobe com escórias, sinais evidentes de que a cidade esteve sujeita a um incêndio de grandes proporções; por outro lado, a antiga cidade de Troia, que Homero perpetuou na *Ilíada*, foi destruída no início do século XII a.C. 3) No Chipre, diversas localidades foram palco de grandes destruições por volta de 1200 a.C. 4) Na Grécia continental, a antiga cidade de Micenas foi arrasada em c. 1250 a.C. por um tremor de terra, sendo de novo destruída entre 1190 e 1130 a.C. ao mesmo tempo que Tirinto (Figura 5) e outras cidades da mesma região.

²⁰ Os sítios arqueológicos do porto e da cidade de Ugarit, capital do antigo Reino de Ugarit, foram descobertos por acaso no fim da década de 1920, sendo sujeitos a sucessivas escavações arqueológicas as quais se estenderam a outros sítios do mesmo Reino e prosseguiram até ao início da guerra na Síria. Dos vários artefactos encontrados é de destacar um conjunto de tabuinhas cuneiformes escritas em diferentes línguas — acádio, hitita, egípcio, hurrita, ugarito — as quais documentam quer as atividades económicas da família real e de vários mercadores, quer diversas obras da literatura, mitologia, história e religião do povo ugarito [40].

Na Mesopotâmia existem igualmente testemunhos de destruições antigas em várias regiões, nomeadamente na região babilónica, as quais não foram certamente feitas pelos Povos do Mar. Algumas delas talvez o tenham sido pelos Elamitas, quando o Elão invadiu aquele reino em 1158 a.C., invasão essa que levou à queda da Dinastia Cassita, reinante na Babilónia desde 1595 a.C.. Mas, tal como se verifica na maioria dos casos, não se sabe verdadeiramente quem, ou o que, as terá causado.

O certo é que, por diversas razões (tremores de terra, invasões de povos estrangeiros, rebeliões internas, variações climáticas seguidas de seca e fome, inundações, e porventura outras), as civilizações florescentes dos séculos XV–XIII a.C. — micénica, egípcia, hitita, assíria e babilónica — acabaram por se desmoronar pouco depois de 1200 a.C., desmoronamentos esses que se repercutiram nas atividades industriais e comerciais dos respetivos Estados.

A indústria do vidro não foi exceção e o mesmo terá acontecido à atividade extrativa do minério cobaltífero. Na verdade, verificou-se que o vidro encontrado nas escavações arqueológicas, em estratos respeitantes aos séculos XII–XI a.C., tem sido relativamente escasso. O seu renascimento só viria a verificar-se em finais do II milénio a.C., particularmente nos séculos IX–VIII a.C., tanto no Egito como na Mesopotâmia.

Agradecimentos

À Catarina Bettencourt Moniz, pelo traçado da Figura 5.

Referências

- [1] G. Brandt, *Acta literaria et scientiarum Sveciae* 4 (1735) 1–10. Tradução em francês, in “Recueil des mémoires les plus intéressants de chymie et d’histoire naturelle, contenus dans les Actes de l’Académie d’Upsal, et dans les Mémoires de l’Académie royale des sciences de Stockholm; publiés depuis 1720 jusqu’en 1760”, Tome I, 1764, p. 8–25.
- [2] P. Enghag, “Encyclopedia of the Elements: Technical Data, History, Processing, Applications”, Wiley–VCH, Weinheim, 2004, p. 667.
- [3] J.L. Marshall, V.R. Marshall, *The Hexagon*, vol. 94, n.º 1, Spring 2003, p. 7.
- [4] J. Beckmann, “A History of Inventions, Discoveries, and Origins”, vol. I, Londres, 1846, p. 482.
- [5] G. Agricola, “De Re Metallica”, traduzido a partir da primeira edição latina de 1556 por H.C. Hoover e L.H. Hoover, Dover Publications, Inc., New York, 1950, p. 214.
- [6] F. Delamare, *Comptes rendus des séances de l’Académie des Inscriptions et Belles-Lettres*, 153e année, n.º 1, 2009, pp. 305 e 308.
- [7] D. Gallo, D. Sandron, *Le Traité d’Antoine de Pise, fac-similé et transcription du manuscrit*, in C. Lautier, D. Sandron (dir.), “Antoine de Pise: L’art du vitrail vers 1400”, Paris, éditions du CTHS, 2008, p. 41.
- [8] H. Stege, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* 18 (2004) 121–142.
- [9] F. Delamare, *ibid.* 6, p. 309.
- [10] J. Kunckel, “Ars vitraria experimentalis”, 1689.
- [11] G. Brandt, *ibid.* 1, p. 38–50.
- [12] P. Enghag, *ibid.* 2, p. 674.
- [13] A.J. Shortland, C.A. Hope, M.S. Tite, *Cobalt blue painted pottery from 18th Dynasty Egypt*, in M. Maggetti, B. Messi-

- ga (eds.), "Geomaterials in Cultural Heritage", Geological Society, London, Special Publications, 2006, 257, 91–99.
- [14] J. Riederer, *Archaeometry* **16** (1974) 102–109.
- [15] W. Noll, *Mineralogy and technology of the painted ceramics of ancient Egypt*, in M.J. Hughes (ed.), "Scientific Studies in Ancient Ceramics", British Museum Occasional Papers, 19, 1981, 143–54.
- [16] Th. Rehren, I.C. Freestone, *J. Archaeological Sci.* **56** (2015) 233–241.
- [17] P.T. Nicholson, UCLA Encyclopedia of Egyptology, 2009, <http://digital2.library.ucla.edu/viewItem.do?ark=21198/zz0017jts>.
- [18] Th. Rehren, E.B. Pusch, *Science* **308** (2005) 1756–1758.
- [19] M. Smirniou, Th. Rehren, *Archaeometry* **53** (2011) 58–80.
- [20] M. Smirniou, Th. Rehren, G. Gratuze, *Archaeometry* **60** (2018) 502–516.
- [21] Th. Rehren, E.B. Pusch, *Crushed rock and molten salt? Some aspects of the primary glass production at Qantir/Pi-Ramesse*, in C. Jackson, E. Wager (eds.), "Vitreous Materials in the Late Bronze Age Aegean: A Window to the East Mediterranean World". Oxbow Books, Oxford, 2008, 14–33.
- [22] E.B. Pusch, Th. Rehren, *Hochtemperatur-Technologie in der Ramses-Stadt: Rubinglas für den Pharao*, Band 6, Teil 1 Text, Hildesheim, 2007, 146–157.
- [23] M.S. Tite, A. Shortland, Y. Maniatis, D. Kavoussanaki, S.A. Harris, *J. Archaeological Sci.* **33** (2006) 1284–1292.
- [24] W.M.F. Petrie, "Tell el-Amarna", Methuen, London, 1894.
- [25] C.M. Jackson, P.T. Nicholson, *Compositional analysis of the vitreous materials found at Amarna*, in P.T. Nicholson (ed.), "Brilliant things for Akhenaten: the production of glass, vitreous materials, and pottery at Amarna site O45.1", Egypt Exploration Society, London, 2007, 101–116.
- [26] C. Pulak, *The Uluburun shipwreck and Late Bronze Age trade*, in: J. Aruz, K. Benzel, J.M. Evans (eds.), "Beyond Babylon: Art, Trade, and Diplomacy in the Second Millennium BC", The Metropolitan Museum of Art, New York, 2008, 289–310.
- [27] J.D. Muhly, *Expedition Magazine* **53.1** (2011) 39.
- [28] Th. Rehren, *Archaeology International* **9** (2005) 40–42.
- [29] A. Kaczmarczyk, *The source of cobalt in ancient Egyptian pigments*, in J.S. Olin, M.J. Blackman (eds.), "Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium", Smithsonian Institution Press, Washington, D.C., 1986, 369–376.
- [30] A.J. Shortland, M.S. Tite, I. Ewart, *Archaeometry* **48** (2006) 153–168.
- [31] M. Walton, K. Eremin, A. Shortland, P. Degryse, S. Kirk, *Archaeometry* **54** (2012) 835–852.
- [32] A. Shortland, N. Rogers, K. Eremin, *J. Archaeological Sci.* **34** (2007) 781–789.
- [33] W.L. Moran, "The Amarna Letters", Baltimore, John Hopkins University Press, 1992.
- [34] J. Varberg, B. Gratuze, F. Kaul, A.H. Hansen, M. Rotea, M. Wittenberger, *J. Archaeological Sci.* **74** (2016) 184–194.
- [35] P.T. Nicholson, C.M. Jackson, K.M. Trott, *J. Egyptian Archaeology* **83** (1997) 143–153.
- [36] C.M. Jackson, P.T. Nicholson, *J. Archaeological Sci.* **37** (2010) 295–301.
- [37] M.S. Walton, A. Shortland, S. Kirk, P. Degryse, *J. Archaeological Sci.* **36** (2009) 1496–1503.
- [38] J. Varberg, B. Gratuze, F. Kaul, *J. Archaeological Sci.* **54** (2015) 168–181.
- [39] K. Peche-Quilichini, J. Cesari, F. Leandri, L. Bellot-Gurlet, E. Canobbio, B. Gratuze, C. Leandri, C. Paris, *ArchéoSciences* **40** (2016) 65–81.
- [40] E.H. Cline, "1177 B.C.: The Year Civilization Collapsed", Princeton University Press, 2014.

Antropocénico e plásticos

Maria Elvira Callapez e Teresa Salomé Mota

Química – Boletim da Sociedade Portuguesa de Química 2019, **43** (152), 56–59.

Por lapso, neste artigo não foi incluído o seguinte texto:

As autoras agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia o financiamento do projeto "O Triunfo da Baquelite - Contributos para uma História dos Plásticos em Portugal" (Ref.^a PTDC/IVC-HFC/5174/2014).

Química para os mais novos

Marta C. Corvo

Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
marta.corvo@fct.unl.pt



Introdução

A atividade proposta nesta edição pretende ajudar a desvendar os segredos do que acontece quando adicionamos drageias do tipo Mentos a refrigerantes do tipo CocaCola. Neste caso, a intensa libertação gasosa que é possível observar não está associada a uma reação ácido–base. Como é que o número de Mentos afeta a quantidade e a velocidade desta libertação gasosa?

A força dos Mentos

Material:

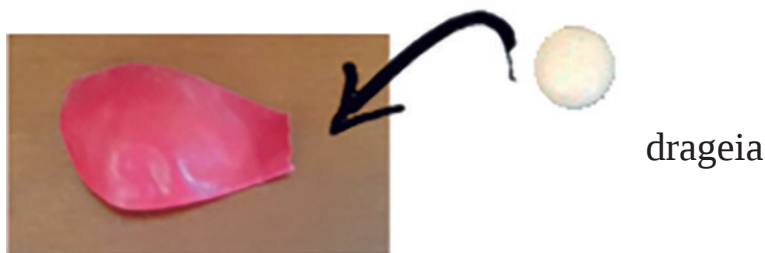
- Um copo de medida
- Três latas de refrigerante tipo CocaCola
- Uma embalagem de drageias do tipo Mentos
- Tesoura
- Três balões
- Três elásticos
- Fita métrica
- Fita adesiva
- Uma garrafa de vidro de cerca de 200 mL com gargalo estreito
- Marcador



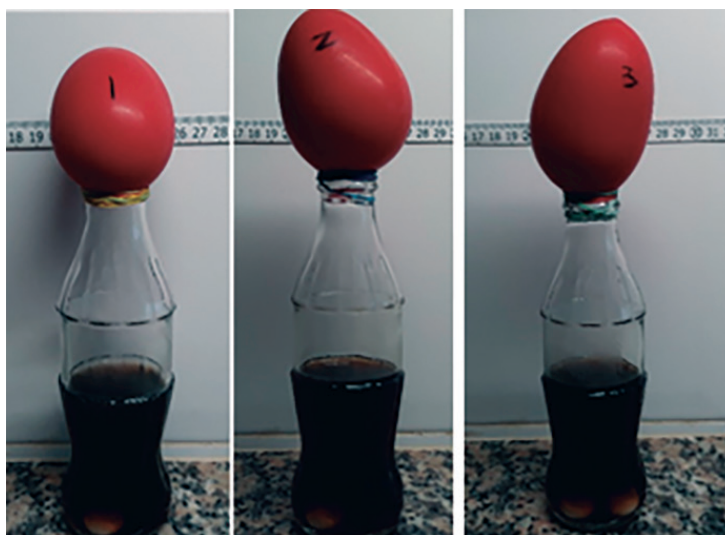
Nota: Esta experiência deverá ser efetuada junto de uma parede para facilitar as medidas necessárias.

Procedimento:

1. Utilizando a fita adesiva, fixar a fita métrica à parede, na horizontal, a cerca de 20 cm da superfície (ajustar de acordo com a altura da garrafa).
2. Cortar os três balões a 2 cm da borda (para permitir que o balão caiba no gargalo da garrafa).
3. Colocar a garrafa em frente da parede com a fita métrica.
4. Coloque uma drageia dentro do balão **1**, duas drageias dentro do balão **2** e três drageias dentro do balão **3**. Identificar os balões com o marcador.



5. Medir 100 mL de refrigerante no copo de medida.
6. Lentamente, transferir 100 mL de refrigerante para o frasco.
7. Prender o balão **1** no topo da garrafa com o auxílio de dois elásticos.
8. Forçar as drageias a entrar na garrafa.
9. Aguardar 60 segundos (ou até o balão parar de encher) e observar o balão contra a fita métrica.
10. Registrar a largura do balão.
11. Descartar os 100 mL de refrigerante e lavar a garrafa.
12. Substitua os elásticos e balões por novos.
13. Repita os passos 5 a 10 com os balões **2** e **3**.



Explicação:

O CO₂ dissolvido no refrigerante está constantemente “à procura” de um lugar para se acumular e formar uma bolha. Quando uma drageia é colocada no refrigerante, as moléculas de CO₂ juntam-se em pequenas crateras na drageia, que também podem ser chamadas de locais de nucleação. Quando moléculas de CO₂ suficientes se juntam, uma bolha forma-se e liberta-se para a superfície. Usando o balão, essas bolhas podem ser capturadas e a quantidade de CO₂ pode ser medida. Nesta experiência observámos o efeito da quantidade de drageias no volume de CO₂ libertado, ou seja mais área de superfície e mais locais de nucleação. Observámos que duas e três drageias libertam maior quantidade de CO₂ do que uma. No entanto não se observa uma diferença notória de duas para três drageias, o que sugere que todo o CO₂ dissolvido no refrigerante estará a ser libertado.

Bibliografia

[1] Adaptado de <https://www.instructables.com/id/How-Does-the-Number-of-Mentos-Affect-the-AmountRat/> consultado em 24 de abril de 2019.

Passado



A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) foi fundada em Dezembro de 1911.

Publica desde 1977 um boletim trimestral **QUÍMICA**.



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Presentemente está envolvida na publicação de quinze revistas europeias de grande prestígio no âmbito da sociedade internacional ChemPubSoc Europe.

Presente e Futuro





13.ª Reunião do Grupo de Glúcidos — GLUPOR 13

O Grupo de Glúcidos da Sociedade Portuguesa de Química tem o prazer de convidar a comunidade académica, científica e empresarial a participar no seu 13.º Encontro Nacional – Glupor 13, que se realiza de 3 a 5 de setembro de 2019 no Instituto de Investigação e Inovação em Saúde – Universidade do Porto.

O Glupor 13 será um encontro da comunidade portuguesa que se dedica às ciências dos carbo-hidratos nas suas mais diversas vertentes. Serão abordadas temáticas abrangentes e transversais às áreas da Química, Bioquímica, Biomedicina, Saúde Humana, Ciências dos Alimentos, Ciências Farmacêuticas, Ciências dos Materiais e Indústria, nomeadamente:

- Síntese de carbo-hidratos, estrutura e análise
- Carbo-hidratos em alimentos e na agricultura
- Biotecnologia e glicómica
- Glicobiologia em saúde e doença
- Química medicinal e biomolecular
- Outras aplicações de carbo-hidratos

Esta reunião é uma excelente oportunidade para apresentar e discutir os avanços científicos nestas áreas e estabelecer novas colaborações entre a comunidade nacional de carbo-hidratos.

Mais informações disponíveis em: glupor13.eventos.chemistry.pt



International Symposium on Synthesis and Catalysis 2019 — ISySyCat2019

A terceira edição do congresso International Symposium on Synthesis and Catalysis 2019 (ISySyCat2019) decorrerá em Évora, uma Cidade Património Mundial, entre os dias 3 e 6 de setembro 2019.

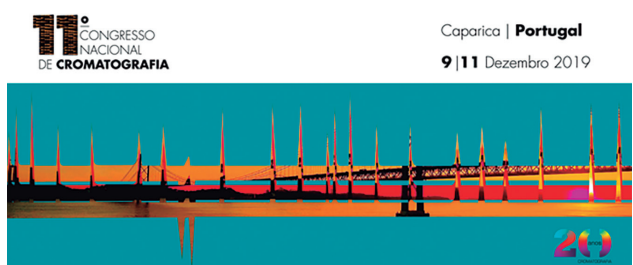
O congresso contará com 15 oradores plenários de vários países, vindo da Academia e da Indústria, 25 comunicações orais escolhidas de entre os melhores resumos submetidos e avaliados pela comissão científica, 36 comunicações *flash* e duas sessões de pósteres. A organização científica do encontro será efetuada de acordo com os seguintes tópicos:

- Síntese total
- Síntese em química medicinal e biologia química
- Novos reagentes, catalisadores, estratégias e conceitos em síntese orgânica

- Biocatalisadores em síntese
- Organocatálise
- Química em fluxo contínuo
- Aplicações de compostos organometálicos em síntese e catálise
- Síntese estereosseletiva
- Síntese e propriedades de moléculas funcionais e materiais orgânicos
- Métodos sintéticos e catalíticos verdes e sustentáveis
- Processos de desenvolvimento de alvos farmacológicos
- Ferramentas computacionais para síntese e catálise
- Síntese de polímeros

Sem dúvida a atmosfera calma alentejana irá fomentar um bom intercâmbio profissional, cultural e social entre todos os participantes, conduzindo a novos conhecimentos, contactos e amizades.

Mais informações disponíveis em: isysycat2019.eventos.chemistry.pt



11.º Encontro Nacional de Cromatografia — 11ENC

O 11.º Encontro Nacional de Cromatografia (11ENC) é o único encontro nacional no domínio científico das separações em microcolunas e técnicas relacionadas e terá lugar entre 9 e 11 de dezembro 2019, no Centro de Congressos do Hotel Aldeia dos Capuchos, Caparica, Portugal. O evento é organizado pela Faculdade de Ciências e Tecnologia/ Universidade NOVA de Lisboa (FCT NOVA). Este ano, por se comemorar o 20.º aniversário do Encontro, a equipa da FCT/NOVA terá o privilégio de partilhar a organização do evento com a Universidade de Lisboa e a Universidade de Évora, co-promotores do primeiro encontro em 1999.

O programa incluirá palestras plenárias, apresentações orais e em painel de jovens cientistas, uma mostra de equipamentos exibindo as mais recentes inovações instrumentais e um programa social que pretende oferecer a oportunidade de encontro, “networking” e partilha de experiências com cientistas nacionais e internacionais de renome num ambiente que se pretende descontraído.

Será dada uma ênfase particular às Tecnologias de Separação de Alta Resolução, em 1D e 2D, utilizando várias formas de deteção e de espetrometria de massa, nas categorias de baixa e alta resolução e incorporando desde analisadores simples a híbridos. As técnicas de Preparação de Amostra para análise cromatográfica terão também destaque. Todos os cientistas, alunos e profissionais estão convidados a submeter resumos nos domínios relevantes do Encontro. Como é tradicional no ENC, a maioria das apresentações serão em formato de painel e a comissão científica sele-

cionará as contribuições para apresentação oral. Dentro do formato em painel, serão selecionadas contribuições para apresentação oral em *flash* com a duração de 3 minutos, visando-se estudantes de doutoramento e de mestrado.

Entidades empresariais, comerciais e institucionais são

convidadas e encorajadas a participar, reservando espaço para exibição e tornando-se patrocinadores. Não hesite em visitar o *site* para obter informações atualizadas.

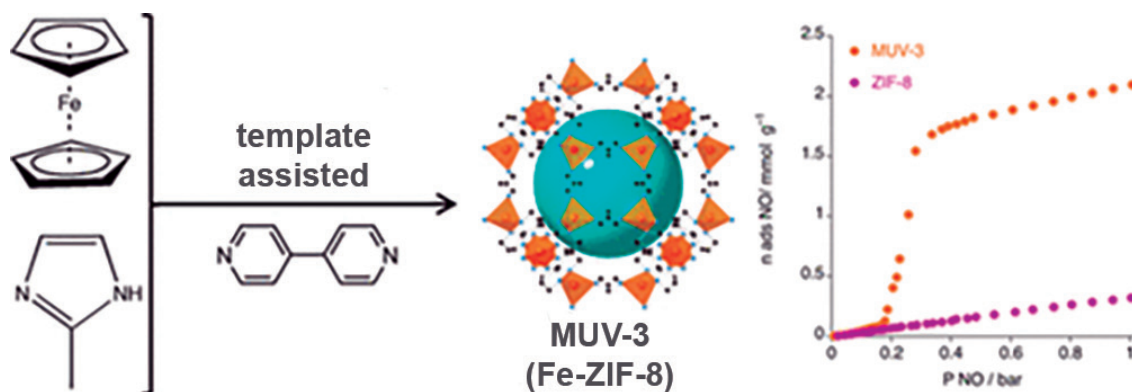
Mais informações disponíveis em: 11enc.eventos.chemistry.pt

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Derivado de Fe(II) de ZIF-8 sintetizado

O desenvolvimento de MOFs (metal-organic frameworks) tem crescido muito rapidamente nos últimos anos, com numerosas aplicações resultantes da ampla versatilidade química deste tipo de materiais porosos cristalinos. Uma característica interessante destes sólidos é a possibilidade de modificar o metal, mantendo a mesma estrutura, oferecendo assim uma oportunidade única para ajustar as suas propriedades. Estruturas de ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) são uma subfamília de MOFs constituídas por centros metálicos tetraédricos ligados por imidazolatos. O membro mais proeminente desta família é o $Zn(Meim)_2$ (MeimH = 2-metilimidazol), também conhecido como ZIF-8. Este sólido cristalino microporoso tem sido amplamente estudado em aplicações envolvendo armazenamento e separação de gases devido à sua elevada porosidade, elevada estabilidade química, baixo custo sintético e fácil preparação, estando mesmo disponível comercialmente. As versões com Co, Cd, Mg e Mn são conhecidas, mas as tentativas de síntese do análogo isoestrutural de Fe(II) tem-se mostrado desafiante, apesar do vasto número de potenciais aplicações deste MOF.

Guillermo Espallargas, da Universidade de Valência, Espanha, e colegas reportaram recentemente a síntese do análogo de ZIF-8 com Fe(II) usando um processo livre de solvente. A reação do ferroceno com 2-metilimidazol a 150 °C sob vácuo e na presença de 4,4-bipiridina (a 4,4-bipiridina bloqueia certos locais de coordenação no ferro e, assim, direciona o crescimento dos cristais) permitiu obter o material desejado, o qual denominaram por MUV-3 (MUV = Materiais da Universidade de Valência). O MUV-3 possui propriedades de sorção significativamente diferentes para NO comparado com o ZIF-8. A equipa também submeteu o MUV-3 a pirólise a 700 °C tendo obtido um material baseado em nanopartículas de carbono N-dopadas que pode atuar como um catalisador na eletrólise da água.



Fonte:

Iron(II) Analogue of ZIF-8 Synthesized for the First Time, https://www.chemistryviews.org/details/news/11150054/IronII_Analogue_of_ZIF-8_Synthesized_for_the_First_Time.html (Acedido em 25/04/2019)

J. López-Cabrelles, J. Romero, G. Abellán, M. Giménez-Marqués, M. Palomino, S. Valencia, F. Rey, G.M. Espallargas, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 7173–7180.

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

julho de 2019

1 – 3 de julho de 2019, Porto, Portugal
4th International Conference on Natural Fibers (ICNF2019)
www.icnf2019.fibrenamics.com

5 – 12 de julho de 2019, Paris, França
IUPAC 2019 — 47th Congress & 50th General Assembly
and Centenary Celebration
www.iupac2019.org

8 – 11 de julho de 2019, Caparica, Portugal
VI International Caparica Conference on Analytical Pro-
teomics 2019 (ICAP 2019)
www.icap2019.com

8 – 12 de julho de 2019, Paris, França
International Conference on Magnetic Fluids (ICMF 2019)
premc.org/conferences/icmf-magnetic-fluids

17 – 19 de julho de 2019, Aveiro, Portugal
8th Iberian Meeting on Colloids and Interfaces (RICI8)
rici8.eventos.chemistry.pt

17 – 19 de julho de 2019, Paris, França
International Conference on Materials and Nanomaterials
(MNs-19)
mns-19.com

22 – 24 de julho de 2019, Paris, França
5th International Congress on Water, Waste and Energy Ma-
nagement (WWEM-19)
waterwaste-19.com

22 – 26 de julho de 2019, Alicante, Espanha
18th International Conference on Density-Functional
Theory and its Applications
www.dft2019.es

24 – 26 de julho de 2019, Porto, Portugal
XXVI Encontro Nacional da sociedade Portuguesa de Qui-
mica
xxvienspq.eventos.chemistry.pt

24 – 26 de julho de 2019, Paris, França
International Conference on Green Energy and Environ-
mental Technology (GEET-19)
geet-19.com

28 – 31 de julho de 2019, Lisboa, Portugal
Natural Products in Drug Discovery and Human Health
(NatProdDDH)
www.ff.ul.pt/pselisbonmeeting2019

29 de julho – 2 de agosto de 2019, Maastricht, Holanda
12th International Conference on the History of Chemistry
(12ICHC)
www.ichc2019.org

setembro de 2019

1 – 5 de setembro de 2019, Estocolmo, Suécia
European Congress and Exhibition on Advanced Materials
and Processes (EUROMAT 2019)
euromat2019.fems.eu

1 – 5 de setembro de 2019, Istambul, Turquia
Euroanalysis XX Conference
euroanalysis2019.com

1 – 5 de setembro de 2019, Atenas, Grécia
EFMC International Symposium on Advances in Synthetic
and Medicinal Chemistry (EFMC-ASMC'19)
www.efmc-asmc.org

2 – 6 de setembro de 2019, Lisboa, Portugal
1st International Conference on Noncovalent Interactions
(ICNI 2019)
icni2019.eventos.chemistry.pt

3 – 5 de setembro de 2019, Porto, Portugal
13th International Meeting of the Portuguese Carbohydrate
Group (GLUPOR 13)
glupor13.eventos.chemistry.pt

3 – 6 de setembro de 2019, Évora, Portugal
International Symposium on Synthesis and Catalysis 2019
(ISySyCat2019)
isysycat2019.eventos.chemistry.pt

8 – 11 de setembro de 2019, Sevilha, Espanha
International Symposium on Dyes & Pigments: Modern
Colorants; The Synthesis and Applications of π -Systems
www.elsevier.com/events/conferences/international-sym-
posium-on-dyes-and-pigments

9 – 12 de setembro de 2019, São Petersburgo, Rússia
21st Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry
iupac.org/event/21st-mendeleev-congress-on-general-and-
-applied-chemistry

11 – 13 de setembro de 2019, Lisboa, Portugal
24th European Nitrogen Cycle Meeting
24encm.eventos.chemistry.pt

16 – 19 de setembro de 2019, Varsóvia, Polónia
2019 E-MRS Fall Meeting
www.european-mrs.com/meetings/2019-fall-meeting

outubro de 2019

8 – 11 de outubro de 2019, Santiago de Compostela, Espanha
1st Iberian Meeting in Separation Sciences & Mass Spec-
trometry (SECYTA/SEEM/SPQ)
www.secyta-seem.es

24 – 25 de outubro de 2019, Porto, Portugal
2nd International Meeting on New Strategies in Bioreme-
diation Processes (BioRemid2019)
conference.mercatura.pt/events/bioremid2019/

novembro de 2019

4 – 7 de novembro de 2019, Caparica, Portugal

3rd International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules 2019 (PTIM 2019)
www.ptim2019.com

18 – 20 de novembro de 2019, Caparica, Portugal

2nd International Caparica Conference in Translational Forensics 2019 (FORENSICS 2019)
www.forensics2019.com

20 – 22 de novembro de 2019, Santiago de Compostela, Espanha

XXV Encontro Galego-Portugués de Química
https://www.encontrogaleoportugues.org

dezembro de 2019

2 – 5 de dezembro de 2019, Caparica, Portugal

3rd International Caparica Christmas Conference on Trans-

lational Chemistry 2019 (IC3TC 2019)

www.ic3tc2019.com

4 – 8 de dezembro de 2019, Villa Clara Keys, Cayo Santa María, Cuba

4th Iberoamerican Symposium on Organic Chemistry
www.sibeaqocuba.com

9 – 11 de dezembro de 2019, Caparica, Portugal

11.º Encontro Nacional de Cromatografia (11ENC)
11enc.eventos.chemistry.pt

janeiro de 2020

15 – 17 de janeiro de 2020, Aveiro, Portugal

13.º Encontro Nacional de Química Orgânica e 6.º Encontro Nacional de Química Terapêutica
13enqo-6enqt.eventos.chemistry.pt

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Novo método para inverter a reatividade das iminas

As iminas comportam-se habitualmente como eletrófilos em reações orgânicas. No entanto, a sua reatividade pode ser invertida para permitir a reação com eletrófilos (por exemplo, carbonilos). Este processo é, contudo, desafiante e requer a ativação com metais (por ex. Nb, Ta, Yb, Ti, Ln, Sn, Si, Mg), a adição de cianetos à ligação dupla C=N ou um processo de desprotonação/descarboxilação. Na última década, a catálise (foto)redox surgiu como uma poderosa ferramenta na promoção da reatividade das ligações duplas C=X (X = NR ou O). Por exemplo, as iminas aceitam um eletrão durante o ciclo catalítico, gerando radicais aniônicos altamente reativos no átomo de carbono. No entanto, são raros os exemplos descritos na literatura de reatividade nucleofílica de iminas mediadas por catálise (foto)redox.

Investigadores da Nanjing Tech University, China, e da Universidade da Pensilvânia, EUA, reportaram o uso de um processo catalítico foto(redox) para inverter a reatividade convencional das iminas, transformando-as em nucleófilos na reação com aldeídos. A equipa usou uma variedade de cetiminas e aldeídos como reagentes e [Ir(ppy)₂(4,4'-TBU-bpy)]PF₆ (ppy = 2-fenilpiridina, bpy = 2,2'-bipiridina) como catalisador na presença de *N,N*-diciclo-hexilmetilamina (Cy₂NMe), sob ação de luz visível, tendo obtido uma série de aminoálcoois com bons rendimentos. Os autores propõem um mecanismo de reação em que o Cy₂NMe é oxidado pelo catalisador com formação de um radical catiónico. Este radical ativa a cetimina que é reduzida pelo catalisador originando um carbanião. Este carbanião, por sua vez, ataca o aldeído numa reação de adição nucleofílica formando uma nova ligação C–C.



Fonte:

Inverting the Reactivity of Imines, https://www.chemistryviews.org/details/news/11116345/Inverting_the_Reactivity_of_Imines.html (Acedido em 06/12/2018)

R. Wang, M. Ma, X. Gong, X. Fan, P.J. Walsh, *Org. Lett.* **21** (2019) 27–31.

Paulo Mendes
(pjpgm@uevora.pt)