

# QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Cinzas volantes

Os sábios

FERREIRA DE CASTRO

Correntes de Despolarização Termostimuladas

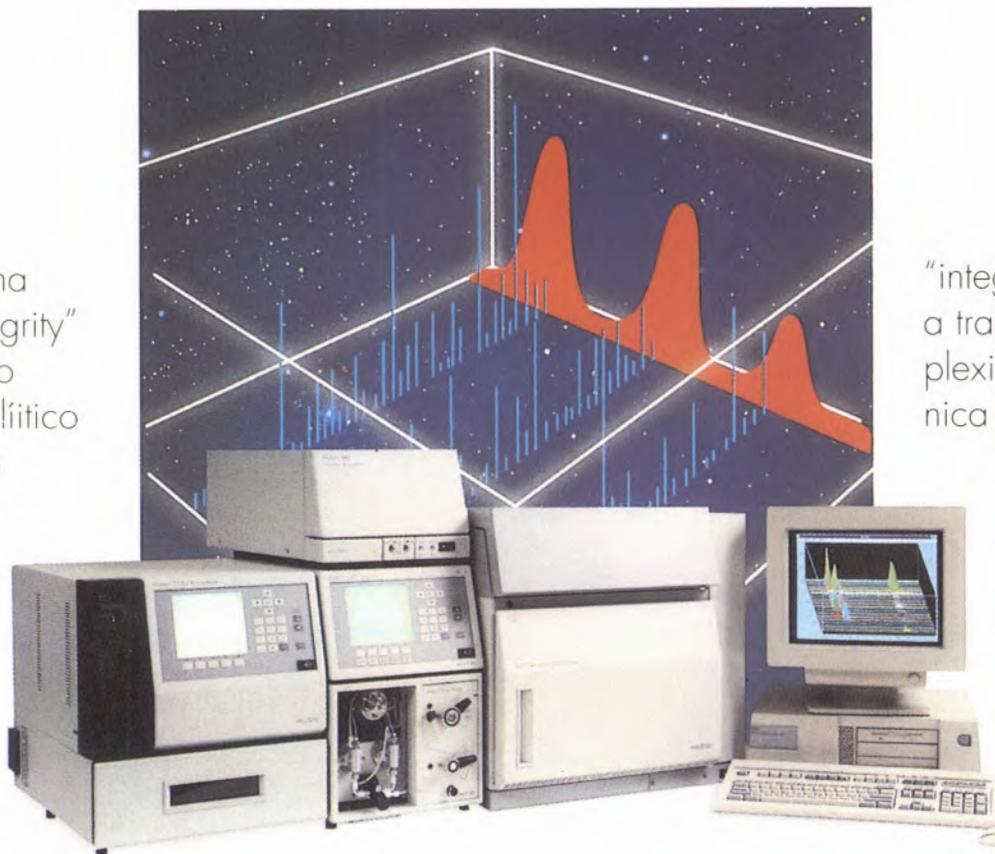
# Novo equipamento Waters -"Integrity System"

O novo sistema WATERS "integrity" oferece todo o potencial analítico da HPLC com detecção por fotodíodos e espectrometria de massas, integradas num mesmo equipamento.

Esta combinação LC-MS, apresentada pela primeira vez como sistema de bancada, permite um acesso fácil e directo da HPLC à espectrometria de massas

## **Não é necessário ser um especialista em MS**

O utilizador não tem que ser um especialista em MS para obter toda a informação espectral das suas amostras. O sistema



## **Identificação e confirmação de compostos por meio de detecção por fotodíodos e espectrometria de massas integradas.**

grças ao Software integrado do "Millennium Chromatography Manager", o qual permite analisar as amostras por UV/VIS ou MS num mesmo e acessível formato. O novo sistema "Integrity" WATERS dispõe de todos os recursos de detecção que é preciso para a identificação e confirmação de compostos as ferramentas de validação imprescindíveis para cumprimento da GMP/GLP.

"integrity" eliminou a tradicional complexidade desta técnica e permite obter respostas de forma rápida e simples. A optimização do sistema e a gestão dos resultados simplifica-se enormemente graças ao Software integrado do "Millennium Chromatography Mana-

Para mais informações consulte o representante em Portugal:

**PACI**  
MATERIAL CIENTÍFICO E INDUSTRIAL, S.A.

SEDE:  
Rua Actriz Adelina Fernandes, 13 A/B  
2795 LINDA-A-VELHA  
Telf.: 351-1-414 03 25/41 - 414 10 37  
Fax: 351-1-414 03 57

DELEGAÇÃO:  
Rua da Constituição, 814 - 2.º  
4200 PORTO  
Telf.: 351-2-550 73 11  
Fax: 351-2-550 73 12

# QUIMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUIMICA

Propriedade de:  
Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870-1180  
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 56 - Janeiro-Março 1995

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

**Director**  
Luís Paulo S. N. M. Rebelo

**Directores-Adjuntos**  
Maria Helena Adão  
Herminio Diogo  
Jorge Lamprea  
Benilde J. V. Saramago  
Pedro C. Simões

**Redactora**  
Helena Pais Costa

**Direcção Gráfica**  
Luís Moreira

**Secretária de Redacção**  
Cristina Campos

**Comissão Editorial**  
Rita V. Delgado António (IST)  
Luís Rocha San Miguel Bento (RAR, S.A.)  
Maria Gabriela Cepeda Ribeiro (UM)  
José A. Martinho Simões (FCUL)

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

**Publicidade**  
DIRECÇÃO:  
Maria Helena Adão

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

**Fotocomposição e tratamento de texto**  
Cristina Cardoso

**Execução Gráfica**  
FACSIMILE  
Offset e Publicidade, Lda.  
Rua dos Lagares D'El Rey, Lote 1840-R/c Dir.  
Tel.: 846 41 79  
1700 LISBOA

Tiragem: 3800 exemplares

Preço avulso: 1500\$00  
Assinatura anual - quatro números  
5000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)  
6000\$00 (Estrangeiro / via aérea)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

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

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



Publicação subsidiada pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e pelo Instituto de Inovação Educativa do Ministério da Educação

*Na capa*

Cinzas volantes vistas ao microscópio electrónico (v. artigo na pág. 14)

2 editorial

3 notícias

7 notícias SPQ

9 notícias IUPAC

11 opinião

**Cinzas Volantes** 14 artigos

Aplicações em Cimentos e Betões

CPPE

**Espectrometria de Massa de Bombardeamento com Átomos Rápidos, FAB** 18

M. HELENA FLORENCIO

**Electroforese Capilar** 26

R. J. N. BETTENCOURT DA SILVA, M. FILOMENA G. F. C. CAMÕES

**O Significado da Química no Estudo das Plantas** 34

MARIA E. WEBB

**Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa** 38 ensino

**Faculdade de Ciências da Universidade do Porto** 44

**Os Sábios** 47 antologia

FERREIRA DE CASTRO

48 novos produtos

**Correntes de Despolarização Termestimuladas** 56 técnicas experimentais

Uma técnica que permite "olhar" para os movimentos moleculares

NATÁLIA T. CORREIA, JOÃO F. MANO, JOAQUIM J. MOURA RAMOS

62 software

67 publicações correspondência

Com a publicação deste número do *Química*, inicia-se um novo ciclo na vida do Boletim. Ciclo na continuidade do (excelente) trabalho desenvolvido pela anterior Direcção é o mínimo que se espera deste novo grupo de trabalho. Atendendo a que a anterior equipa conseguiu garantir a periodicidade da publicação, deu-lhe um visual e um conteúdo novos e mais atractivos, assim como um certo profissionalismo de gestão interna, a tarefa não será fácil. Contamos no entanto com a colaboração dinâmica de todos os Químicos Portugueses para continuar a garantir a qualidade já atingida. Pertencemos à mais activa sociedade científica portuguesa. Temos a responsabilidade de o demonstrar e, o *Química*, é o veículo óbvio, a nível nacional, para o fazer.

A orientação editorial manter-se-á. As principais rubricas serão o Noticiário (notici-

ário geral, noticiário SPQ e noticiário IUPAC), Opinião e Correspondência, as temáticas de “Software”, Antologia, Ensino e Técnicas Experimentais, Novos Produtos e a secção dos Artigos. Nesta última secção pretende-se espelhar a Química hoje produzida em Portugal pelos seus melhores especialistas e colaboradores, apresentada de uma forma de elevada qualidade, mas entendível para um leque alargado de leitores que inclui estudantes, professores do ensino secundário, colegas da indústria e investigadores em geral. Que sejam sintéticos, de divulgação e pedagógicos, não se caindo na armadilha fácil de explicar o complexo de forma analítica e complicada.

Se nos sobrar tempo, arte e engenho, algumas novidades poderão surgir nos próximos números. Até lá... mãos à obra!

LPSNMR

## SISTEMA DE CROMATOGRAFIA GASOSA DO SÉCULO XXI SÉRIE 6890 DA “HEWLETT-PACKARD”



**Cromatógrafo Gasoso com 13 canais de controlo electrónico de pressões e fluxos em injectores e detectores. Gama completa de configurações.**



SOQUÍMICA

**Sociedade de Representações de Química, Lda.**

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69  
Sede Social: Av da Liberdade, 220-2º • 1298 LISBOA CODEX  
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34

## Conferências EUCHEM

### ELECTRON MICROSCOPY IN SOLID STATE SCIENCE

Lund, Sweden  
20-24 May 1995

**Organizer:** Dr. J. O. Bovin  
Inorganic Chemistry 2  
Chemical Center, P.O. Box 124  
211 00 Lund, Sweden

**Correspondence:** Dr. A. Sjögren  
The Swedish National Committee  
for Chemistry  
Wallingatan 24 3tr  
S 111 24 Stockholm  
tel. # 46 8 411 52 80  
fax: # 46 8 10 66 78

### SURFACE FORCES IN SCIENCE AND TECHNOLOGY

Stockholm, Sweden  
15-17 June 1995

**Organizer:** J.C. Eriksson  
Laboratory for Chemical Surface  
Science Chemistry Department  
Royal Institute of Technology  
S 100 44 Stockholm, Sweden

**Correspondence:** Dr. A. Sjögren  
see address above

### CYCLOADDITIONS AND RELATED REACTIONS: THEORY AND PRACTICE

Isle of Vulcano, Sicily  
21-24 June 1995

**Organizer:** Professor Mario  
Gattuso  
Dipartimento di Chimica Organica  
e Biologica  
Università di Messina  
Salita Sperone, 31  
98166 S. Agata di Messina, Italy

### MECHANISMS OF CHIRAL RECOGNITION IN CHROMATOGRAPHY AND THE DESIGN OF CHIRAL PHASE SYSTEMS

Göteborg, Sweden  
14-18 August 1995

**Organizer:** Prof. S. Allenmark  
Department of Organic Chemistry  
University of Göteborg  
S-412 96 Göteborg  
**Correspondence:** Dr. A. Sjögren  
see address above.

## 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Subordinada ao tema "Melhor Qualidade através da Química", vai realizar-se de 30 de Maio a 2 de Junho, no Centro de Conferências do Hotel Glória em Caxambu, Estado de Minas Gerais, a 18ª reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

(SBQ), que engloba a realização, em paralelo, do 7º Encontro Brasileiro de Fotoquímica.

Condicionada ao pagamento de uma taxa de inscrição de US\$200, a participação nesta reunião permite a apresentação de duas comunicações científicas,

sendo aceites resumos de comunicações nas seguintes secções: Ensino da Química, Electroquímica e Electroanalítica; Estrutura Química e Actividade Biológica, Físico-Química, Fotoquímica, História da Química, Produtos Naturais, Química Ambiental, Química Anali-

tica, Química Biológica, Química de Materiais, Química de Superfícies e Colóides, Química Inorgânica, Química Orgânica, Química Tecnológica e Química Teórica.

Para os interessados aqui fica o contacto da SBQ: Caixa Postal 20779, 01452 - São Paulo - SP.

## CHEMSPEC Europe 95

A exposição CHEMSPEC EUROPE deste ano vai realizar-se na cidade alemã de Essen, de 21 a 22 de Junho. Organizada pela Paint and Chemical Division da FMJ International Publications

Ltd., contará com a presença de cerca de 240 empresas e comportará, em simultâneo, a realização de uma conferência técnica promovida pela British Association for Speciality Chemicals, subordinada ao tema "Chemical Aspects of drug Delivery Systems".

Trata-se de um evento com particular interesse para químicos, farmacêuticos e industriais dos sectores agroquímico,

cosméticos, limpeza, plásticos, borrachas, polímeros e tratamentos químicos. Mais esclarecimentos poderão ser obtidos pelo tel. 44. 0. 1737 76861 ou pelo fax 44. 0. 1737 761685.

## V Comtox Symposium on Toxicology and Clinical of Metals

Entre 10 e 13 de Julho, a Universidade da Columbia Britânica, em Vancouver, acolherá o simposio COMTOX, no qual se espera a presença de mais de quatrocentos cientistas com experiência em toxicologia, química clínica e analítica, patologia, distúrbios metabólicos, saúde ocupacional, ambiente e nutrição.

O programa centraliza-se nas

relações inter-disciplinares, incluindo, para além de uma vastíssima componente social, palestras, sessões de trabalho diversas e exposições alusivas aos temas em discussão, os quais, em relação ao programa científico, são: Biologia Molecular e Toxicologia de Metais, Análise de Metais nos Materiais Biológicos, Metais na Saúde e na Doença e Aplicações de Metais. Inscrições e

esclarecimentos podem ser pedidos pelo tel. 203.679-2328 e pelo fax 203.679-2154.

Por outro lado, e também na mesma Universidade, terá lugar de 18 a 23 de Agosto de 1996 a 31ª Conferência Internacional sobre Coordenação Química, que dedicará uma especial atenção aos sectores que, nesta área, assistem a um rápido desenvolvimento.

A data limite para inscrições e apresentação de resumos de participações, que terão o inglês como língua oficial, é o dia 31 de Janeiro de 1996, sendo os contactos do secretariado da Conferência os seguintes: UBC Conference Center, 5961 Student Union Boulevard, Vancouver, BC, Canada V6T 2V9, tel: 604.822.1050, fax: 604.822.1069.

## Congresso

### 3º Encontro Nacional de Didácticas/ Metodologias da Educação

Braga, 21-23 de Setembro de 1995

**Contacto:**  
Comissão Organizadora do III

END/ME  
Instituto de Educação e Psicologia  
Universidade do Minho  
Campus de Gualtar

4719 Braga Codex  
Tel.: 053-604240/41  
Fax.: 053-604244

## Newsletter Scope

O Comité Científico para os Problemas do Ambiente do International Council for Scientific Unions vem publicando, já há alguns anos, a newsletter "Scope", particularmente vocacionada para dar a conhecer trabalhos e investigações científicas acerca do ambiente. Os interessados em receber esta publicação deverão contactar o secretariado da SCOPE, 51, boulevard de Montmorency, 75016, Paris, França (tel: 33.1.45250498, fax: 33.1. 42881466).

## 15º Congresso Internacional sobre Química Heterocíclica

Vai realizar-se no Centro Internacional de Convenções de Taipé, entre 6 e 11 de Agosto, o 15º Congresso Internacional sobre Química Heterocíclica, onde serão abordados os seguintes temas: Síntese Orgânica na Química Heterocíclica, assimetrias e heterocí-

culos, fármacos e agro-químicos heterocíclicos, reconhecimento molecular por heterociclos, química biorgânica dos heterociclos e novos materiais.

O inglês será a língua oficial desta conferência, que englobará ainda um riquíssimo progra-

ma social e cultural.

O prazo para inscrições está a decorrer, sendo a taxa de inscrição de 400 dólares e de 200 para estudantes.

Em complemento ao congresso, realizar-se-á na Universidade de Hong Kong, entre 13 e 16

de Agosto, um simpósio dedicado ao mesmo tema.

Os interessados em participar no Congresso deverão contactar o Prof. Chin-Kang Sha, Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Hsinchu 300, Taiwan, R.O.C..

## Euroanalysis IX

Em Bolonha, entre 1 e 7 de Setembro de 1996, terá lugar a nona edição da Conferência Europeia sobre Química Analítica - EUROANALYSIS, que constitui, a exemplo de anteriores edições, um fórum altamente qualificado para a comunidade científica internacional, permitindo a troca de ideias e a apresentação e discussão dos mais

recentes desenvolvimentos da Química Analítica.

Como principais tópicos das sessões teremos: Educação, Validação na Química Analítica, Materiais de Referência, Calibração e Traçabilidade.

Os interessados em participar e em apresentar comunicações (a língua oficial de trabalho será o inglês, não estando

prevista tradução simultânea) deverão contactar o mais cedo possível a comissão organizadora através do Prof. Luigia Sabbatini, Dipartimento di Chimica, Campus Universitario, Via E. Orabona, 4, 70126, Bari, Itália (tel: 39. 80. 242020/16/14, fax: 39. 80. 242026).

Aqui se deixa um particular apelo à participação dos qui-

micos portugueses nesta Conferência, que terá uma especial importância para Portugal na medida em que o nosso país, através do Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa, da Fundação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, será responsável pela organização da sua edição do ano 2000.

## Euro Food Chem VIII

As conferências bienais Euro Food Chem realizam-se desde 1981, primeiro em Viena, depois em Roma, Antuérpia, Lovaina, Paris, Hamburgo e Valência. Este ano, de regresso à Áustria, a conferência terá lugar de 18 a 20 de Setembro, dedicando-se à análise da actual situação da Química alimentar e seus

desenvolvimentos futuros, comportando igualmente uma exposição de equipamento científico e instrumentos analíticos, na qual podem participar empresas de todos os países que se dediquem a esta área de produção, podendo para tal contactar a empresa Media Plan (Tel: 43 1 5332199, Fax: 43 1 5356016).

## Fogos Industriais interessam Comissão Europeia

No âmbito do programa europeu de pesquisa industrial, patrocinado pela DG XII, realizou-se em 11 e 12 de Março, na Holanda, o primeiro seminário europeu de pesquisa em fogos industriais. A crescente importância que o tema vem adquirindo em sede de trabalhos de investigação

dito que a DGXII publicasse agora as conclusões do seminário, nos campos da calorimetria, testes laboratoriais, fluidos computacionais, impacto de resultados e aplicações químicas ao tema. A publicação pode ser pedida ao Serviço de Publicações da CE, 2, rue Mercier, L - 2985 Luxemburgo.

## Investigação financiada pela U.E.



A investigação é, actualmente, um dos principais interesses e investimentos da União Europeia. Consciente das vantagens de um rápido acesso à informação existente sobre esta matéria, os serviços comunitários criaram e desenvolveram diversos sistemas

de acesso a esta informação, nomeadamente, no que toca às áreas científicas, pela implementação do CORDIS - Community Research and Development Information Service - e pela difusão de informação técnica e científica na publicação "Euro Abstracts".

O CORDIS, serviço prestado pela DG XIII da Comissão Europeia, faz parte do programa VALUE (Valorisation & Utilisation), criado para estimular a exploração e a promoção dos resultados da investigação tecnológica dentro da Comunidade.

A informação está disponível através de 9 bases de dados

"on line" (gratuito, excluindo o preço de uma chamada telefónica local), CD Rom e documentação em suporte papel. Mais informações acerca deste serviço podem ser obtidas junto do European Commission Host Organisation, CORDIS Customer Service, BP 2373, L 1023 Luxembourg, ou ainda ligando o telefone 0505 52002 (grátis); ou contactando a JNICT, Centro Value Portugal (tel: 7271365/81).

Quanto à publicação "Euro Abstracts", trata-se de um guia geral das publicações da U. E., no qual a investigação está organizada a partir de tópicos como

Química, Ciências da Terra, Engenharia e Tecnologia, Energia, Ciências da Vida, Ciência e Engenharia Nucleares e Tecnologias da Informação e Comunicação. Considerado o tópico pretendido, é fornecido um breve resumo da publicação e detalhes sobre onde e como a obter. Mensalmente, a "Euro Abstracts" inclui artigos mais detalhados acerca de I & D, podendo ser recebida pelos interessados mediante contacto para o Departamento das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias, 2 rue Mercier, L 2985 Luxembourg (tel: 352 499281, fax: 352 488573).

## "Às voltas" com a Origem da Vida

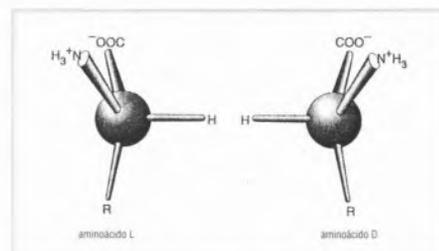
Na *Science* 267 de Março de 1995 apareceu um artigo bastante interessante sobre "The Origin of Homochirality in Life", um Congresso que se realizou em Sta. Mónica (Califórnia) em Fevereiro deste ano.

O debate tipo "o ovo e a galinha" aplicado à homociralidade e à Vida já vem de há algum tempo. Porque é que as moléculas de açúcares do ADN

se "viram" para a direita e os amino-ácidos para a esquerda, em todos os organismos vivos ninguém sabe. Seria assim antes de haver Vida ou terá sido a Vida que determinou esta homociralidade? Associada a esta questão aparece uma outra que parece fantástica: terá a Vida começado na Terra ou algures no Espaço? Por isso está a ser preparada uma experiência, para o ano

2003, que tentará determinar a existência de homociralidade no cometa Wirtanen.

Estas questões e hipóteses são debatidas à luz de que quer os açúcares quer os amino-ácidos existem na Natureza em misturas racémicas mas, no entanto, só um dos enantiómeros de cada um deles ser utilizado pelos seres vivos.



## Oportunidades de carreira na Europa

Segundo um artigo publicado recentemente na revista *Science* (267 (1995) 1205) a biotecnologia é apontada como uma área promissora para os próximos tempos, sobretudo no tocante ao número de oportunidades de emprego oferecido a cientistas. A descoberta de novas drogas, a utilização de métodos inovadores de controlo de doenças e a importância cada vez maior do computador como ferramenta de trabalho do investigador na identificação de novos centros activos através de "libraries" de moléculas, têm revitalizado esta área e aumentado o interesse de empresas multinacionais farmacêuticas. Cientistas e gestores de sete empresas euro-

peias (Hoechst, Novo Nordisk, Unilever, Transgène, Wellcome, Introgene e Cambridge Antibody Technology) são entrevistados no artigo citado sendo a concordância geral: impõem-se cada vez mais o conceito de uma Europa científica sem barreiras físicas que ponham entraves à livre circulação de "massa cinzenta". Existe uma procura acentuada de cientistas de qualidade por toda a Europa, sendo identificados quatro elementos que podem fazer a diferença num concurso: excelência numa área pertinente; bom conhecimento em áreas relacionadas; experiência na indústria; e suficiente flexibilidade para mudar de área ou tema de investigação.

## 2º Encontro de Química Física

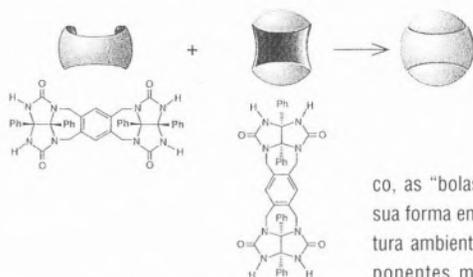
A Divisão de Química-Física da Sociedade Portuguesa de Química vai levar a efeito na Casa do Vilar (Porto), de 21 a 23 de Junho próximo, o 2º Encontro Nacional da Química-Física. O programa científico é constituído por cinco lições plenárias, deztoito convidadas e ainda por comunicações em painel submetidas pelos participantes.

O custo da inscrição, incluindo 2 almoços e 4 cafés é

de 10 000\$00 para sócios da SPQ, 5 000\$00 para não licenciados e 15 000\$00 para os restantes participantes.

Para mais informações e correspondência contactar:  
Prof. J.A.N. Ferreira Gomes  
Faculdade de Ciências  
4050 Porto  
Tel. (02) 2082135  
Fax (02) 2008628  
e-mail quimfis@fc.up.pt

## Uma bola de ténis molecular



A descoberta da geometria dos fullerenos originou muito provavelmente uma ligação inquebrantável entre a química e o futebol. O mais falado, o  $C_{60}$  (futeboleno na gíria), tem a estrutura de uma bola de futebol, formado portanto pela alternância entre hexágonos e pentágonos adjacentes.

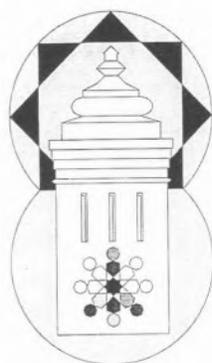
Um grupo de químicos surgiu agora com uma nova analogia químico-desportiva: a bola de ténis molecular (*Science*, **263**, (1994), 1222 e 1267.).

Enquanto os fullerenos se formam quando muitas unidades individuais de carbono se encontram na chama de um arco eléctrico,

as "bolas de ténis" tomam a sua forma em solução, à temperatura ambiente, quando dois componentes moleculares relativamente complexos (ver figura) se encontram.

Uma das prováveis aplicações futuras destes agregados moleculares, é a sua capacidade de enclausurar no seu interior outras moléculas - tipicamente derivados químicos agindo como drogas medicinais - transportando-as para o interior de células. Na fase presente destas investigações ainda se está longe de atingir este objectivo, mas o trabalho iniciado tem pelo menos o mérito de transpor conceitos biológicos, como sejam a auto-construção e auto-replicação molecular para a área da síntese química.

### 8th INTERNATIONAL WORKSHOP ON GLASSES AND CERAMICS FROM GELS



Faro, PORTUGAL  
18-22 SETEMBRO, 1995

#### COMISSÃO ORGANIZADORA:

**Chairman:** Rui M. Almeida (I.S.T., Lisboa)

**Vice-chair:** Laura M. Ilharco (I.S.T., Lisboa)

**Secretariado:** M. Clara Gonçalves (I.S.T., Lisboa)

M. Isabel Barros Marques (I.S.T., Lisboa)

M. Gracinda Ferreira da Silva (Univ. Aveiro)

Isabel M. Salvado (Univ. Aveiro)



#### Equipamento de Laboratório

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

#### Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

#### Material Didáctico

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

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

Trata-se da oitava Conferência Internacional numa série que foca os últimos avanços na Ciência e Tecnologia Sol-Gel, um campo multidisciplinar em rápido crescimento. O objectivo da 8th Workshop é aproximar experimentalistas e teóricos de campos como Ciência de Materiais, Física, Química e Electrónica, que trabalham na fabricação, caracterização e modelização de vidros e cerâmicos preparados pelo processo sol-gel.

#### Tópicos principais:

- Cinética e mecanismos do processo sol-gel
- Estrutura e propriedades do xerogel e do aerogel
- Envelhecimento, secagem e sinterização de geles em volume e em filmes finos
- Vidros, cerâmicos, fibras, revestimentos e filmes derivados de sol-gel
- Vidros e cerâmicos modificados organicamente
- Catalisadores, membranas, ferroeléctricos
- Compósitos e nanocompósitos; nanoestruturas
- Óptica sol-gel, óptica integrada e não linear
- Materiais sol-gel dopados e dispositivos para lasers e amplificadores.

#### Para mais informações, contactar:

Rui M. Almeida  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Instituto Superior Técnico  
Av. Rovisco Pais, 1000 Lisboa  
Tel: 01- 3100371 / 8418135  
Fax: 01- 8499242 / 3524372  
E-mail: MX%D1323@β.IST.UTL.PT"



## Reunião Anual do Conselho Directivo da SPQ

Nos dias 27 e 28 de Janeiro, realizou-se a Reunião Anual do Conselho Directivo da SPQ, constituído pelo Presidente (Sebastião Formosinho), Vice-Presidente (José Lopes da Silva), Secretário-Geral (José Gaspar Martinho), Secretários Gerais Adjuntos (Mário Berberan e Santos, António Gonçalves da Silva), Tesoureira (Laura Ilharco Almeida Santos), e Presidentes das Delegações de Aveiro (Júlio Pedrosa de Jesus), Braga (representado por Ana Maria Campos), Coimbra (Luís Arnaut), Lisboa (Eurico de Melo) e Porto (José Luís Figueiredo). Esteve também presente a Comissão Executiva cessante (José A. Martinho Simões e Rita Delgado). No decurso da reunião,

- Fez-se o ponto da situação em relação à preparação dos

**Encontros Temáticos**, a realizar em 1995.

- Foi repensado o figurino do **Encontro Nacional da SPQ**, no sentido de incrementar o convívio e a motivação dos participantes. O **15º Encontro** será em 1996, e a organização caberá à Delegação do Porto.

- Foram analisadas as **Publicações da SPQ** previstas para 1995, salientando-se o livro "Demonstrações de Química", em dois volumes, a distribuir em breve, para apoio ao Ensino Secundário. Estudaram-se as **acções de divulgação científica** a empreender pela SPQ no âmbito das várias Delegações, nomeadamente dinamização de conferências em Escolas Secundárias por membros da SPQ.

- Foram revistas as **actividades** das várias **Divisões**,

assim como o trabalho muito positivo realizado na **representação externa da SPQ** (na IUPAC, FECS, ECCS, EUCHEM, European Federation of Chemical Engineering e no Comité do Químico Europeu).

- O **Prémio Ferreira da Silva** irá ser atribuído. Em estudo está também a possibilidade de atribuição de outros prémios, com a participação de empresas portuguesas.

- Foi decidido incumbir a Comissão Executiva de realizar sem demora a publicação e distribuição dos números atrasados (1988-1992) da **Revista Portuguesa de Química**.

- Foi decidida uma **subida de 500\$00 da quota da SPQ** para 1995. As novas quotas serão: **4 000\$00 para sócios efectivos e 2 500\$00 para sócios estudantes**.

### COORDENADOR NACIONAL DA UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA (IUPAC)

O novo Coordenador Nacional da IUPAC é o Professor Bernardo Jerosh Herold (IST), que sucede ao Professor Carlos Castro (FCUL). O Professor Herold é também Membro Titular da Comissão de Nomenclatura em Química Orgânica.

### REPRESENTANTE DA SPQ NA COMISSÃO EUCHEM

O novo representante nacional na Comissão das Conferências Europeias de Química (EUCHEM) é o Professor José Simões Redinha (FCT-UC), e sucede ao Professor José Luís Figueiredo (FEUP).

Ao contrário de certas «caixas quentes»  
AS ESTUFAS **APT.Liñe**

**WTB binder**

têm **TECNOLOGIA e DESIGN AVANÇADOS**  
garantem **ESTABILIDADE TÉRMICA**  
possuem **CLASSES DE SEGURANÇA**  
dignos de  
**Laboratórios exigentes**



"I assume the personal responsibility for this".  
Dipl.-Ing. P. M. Binder, Managing Director of WTB Binder Labortechnik GmbH

**labNORMA**

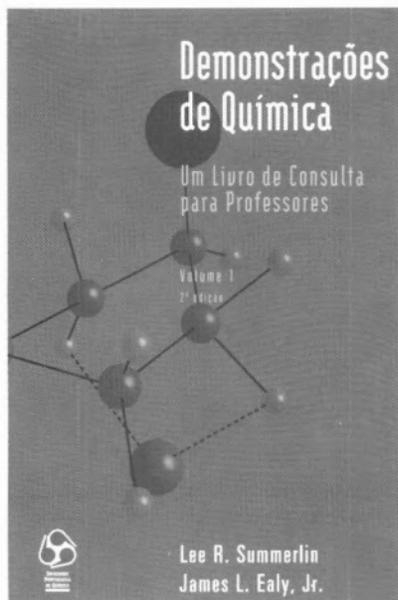
SEDE: Rua Infanteria Dezasseis, 41-2º - 1250 Lisboa  
Telf.: (01) 384 01 26/7 - Fax: (02) 385 62 62  
DEL. NORTE: Rua Fonseca Cardoso, 39 S/Lj Esq. 4000 Porto  
Telf.: (02) 208 40 03/4 - Fax: (02) 208 40 05



ACABA DE SAIR

**Demonstrações de Química (vol. 1)**

Lee R. Summerlin e James L. Ealy, Jr.



- Propriedades atómicas
- Gases
- Solubilidade e soluções
- Ácidos e bases
- Variações de energia
- Equilíbrio químico
- Cinética Química
- Oxidação-Redução
- Colóides
- Polímeros

Já está à venda o livro "Demonstrações de Química" (vol. 1), de Lee R. Summerlin e James L. Ealy, Jr. com 220 páginas. Esta tradução da conhecida obra da *American Chemical Soci-*

*ety* contém mais de uma centena de demonstrações seguras, todas elas simples e eficazes, e servindo para introduzir de forma atraente vários conceitos básicos de Química. Contém também directivas sobre segurança e eliminação de resíduos, e várias sugestões pedagógicas. Trata-se de um auxiliar de ensino precioso, tanto no ensino secundário como no 1º ano do ensino superior. Edição com o apoio do Instituto de Inovação Educacional do Ministério da Educação. Preço de Venda: sócios da SPQ — 2 000\$00, não sócios da SPQ — 3 000\$00 (às encomendas postais haverá que adicionar 500\$00 de portes).

**Acção de Formação em Cinética Química**

No dia 21 de Fevereiro de 1995 foi realizada na Escola Secundária de Latino Coelho, em Lamego, uma acção de formação subordinada ao tema "Cinética Química". Esta acção foi promovida pelos professores do 4º Grupo A da referida escola, em colaboração com a Delegação do Porto da SPQ, e esteve a cargo das Doutoradas Maria Luísa C.C.H. Ferrão e Maria das Dores M.C. Ribeiro da Silva, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

**BUCK  
Scientific****ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CORRECÇÃO DE "BACKGROUND"**

- Sistema Óptico de alta energia com óptimas capacidades analíticas.
- Microprocessador incluindo curva de correcção, método de adições, biblioteca e capacidade de armazenamento de análises.
- Fácil manuseamento com menus de auxílio das características do aparelho.
- "Turret" de três lâmpadas para análise de multi-elementos.
- Sistema de correcção de "background": de deutério e controlada por microprocessador.
- Pequenas dimensões: necessita apenas de um espaço reduzido no laboratório (94 cm de comprimento).
- Impressão directa e possibilidade de ligação a computador (RS 232).
- Possibilidade de acoplamento de câmara de grafite, autoanalisador gerador de hidratos e armanezador de dados.

**EN EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.**

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



## 8º Encontro Luso-Galego de Química

O 8º ENCONTRO LUSOGALEGO DE QUÍMICA realizou-se de 23 a 25 de Novembro de 1994 nas instalações do Centro de Formação do IDARN, Campus Agrário de Vairão (Vila do Conde), tendo sido organizado conjuntamente pela Delegação do Porto da SPQ e pelo Colégio Oficial de Químicos/ANQUE da Galiza, dando continuidade ao programa de cooperação acordado entre essas instituições. Assistiram ao Encontro cerca de 100 participantes e foram apresentadas 54 comunicações sobre o tema geral "Química e Ambiente". O programa do Encontro incluiu ainda 6 Conferências Plenárias, nomeadamente:

– "Nitrocompuestos, espécies biologicamente activas", Prof. Júlio Casado, Univ.

Salamanca

– "Experiências e simulações com elementos combustíveis heterogêneos para modelização de fogos", Prof. José António Duarte, Fac. Ciências da Univ. Porto

– "Contról de las emisiones a la atmósfera en centrales termicas de carbón españolas", Dr. António Durán, ENDESA, Madrid

– "Tratamento anaerobio de aguas residuales industriales con compuestos toxicos", Prof. Juan M. Lema, Dept. Eng. Química, Univ. Santiago Compostela

– "Aplicação da análise por injeção em fluxo em determinações ambientais", Prof.

António Rangel, Escola Superior de Biotecnologia, Univ. Católica Portuguesa.

– "O tratamento de resíduos sólidos por compostagem. Aplicação a resíduos tóxicos e perigosos", Prof. Rui Ganho, Fac. Ciências e Tecnologia, Univ. Nova de Lisboa.

Durante o Encontro foi atribuído a José Manuel Andrade Garda, da Universidade da Corunha, o "Prémio Científico Luso-Galego de Química 1994 para Jovens Investigadores", instituído conjuntamente pela Direcção do Porto da SPQ e pelo Colégio de Químicos da Galiza. O próximo Encontro realizar-se-á na Galiza em Novembro de 1995

J.L. Figueiredo



## 1º Encontro Nacional de Química Orgânica (SPQ)

Braga, 13-15 de Julho de 1995

Contacto:

Comissão Organizadora ENQO 95  
Dep. Química - Universidade do Minho

Campus de Gualtar

4700 Braga

Tel.: 053-604370

Fax.: 053-604370

## 2º Encontro de Química de Alimentos (SPQ)

Aveiro, 19-21 de Julho de 1995

Contacto:

Secretariado do 2º Encontro de Química Alimentar  
c/o Virgínia Poço

Dep. Química

Universidade de Aveiro

3810 Aveiro

Tel.: 034-370718

Fax.: 034-25143

## Eventos Apoiados pela IUPAC (1995/98)

A International Union of Pure and Applied Chemistry irá apoiar, até 1998, a realização de diversos simposia sobre aspectos químicos, cuja listagem aqui se refere:

- 5 a 7 de Julho de 1995 - Morfologia de Polímeros e Propriedades Eléctricas - Lodz, Polónia

- 10 a 14 de Julho de 1995 - Meetings de Praga sobre Macromoléculas - Praga, República Checa

- 30 de Julho a 4 de Agosto de 1995 - 4th International Conference on Heteroatom Chemistry - Seul, Coreia

- 14 a 19 de Agosto de 1995 - 35º Congresso da IUPAC - Istambul, Turquia

- 21 a 25 de Agosto de 1995 - 12º Simpósio Internacional sobre Química de Plasmas - Minneapolis, EUA

- 27 de Agosto a 1 de Setembro de 1995 - 29º Colóquio Espectroscópico Internacional - Leipzig, Alemanha

- 29 de Agosto a 1 de Setembro de 1995 - Conferência Internacional sobre Indústria e Iniciativas Educativas em Química - York, Reino Unido

- 3 a 8 de Setembro de 1995 - Simpósio de Química Médica Internacional da AFMC - Toquio, Japão

- 4 a 8 de Setembro de 1995 - Simpósio Internacional sobre Polimerização Iónica - Istambul, Turquia

- 17 a 23 de Setembro de 1995 - 3º Simpósio Internacional de Química Bioorgânica, Dagomy, Rússia

- 18 a 22 de Setembro de 1995 - Conferência Internacional sobre Cromatografia de Polímeros e substâncias conexas - Bratislava, República Eslovaca

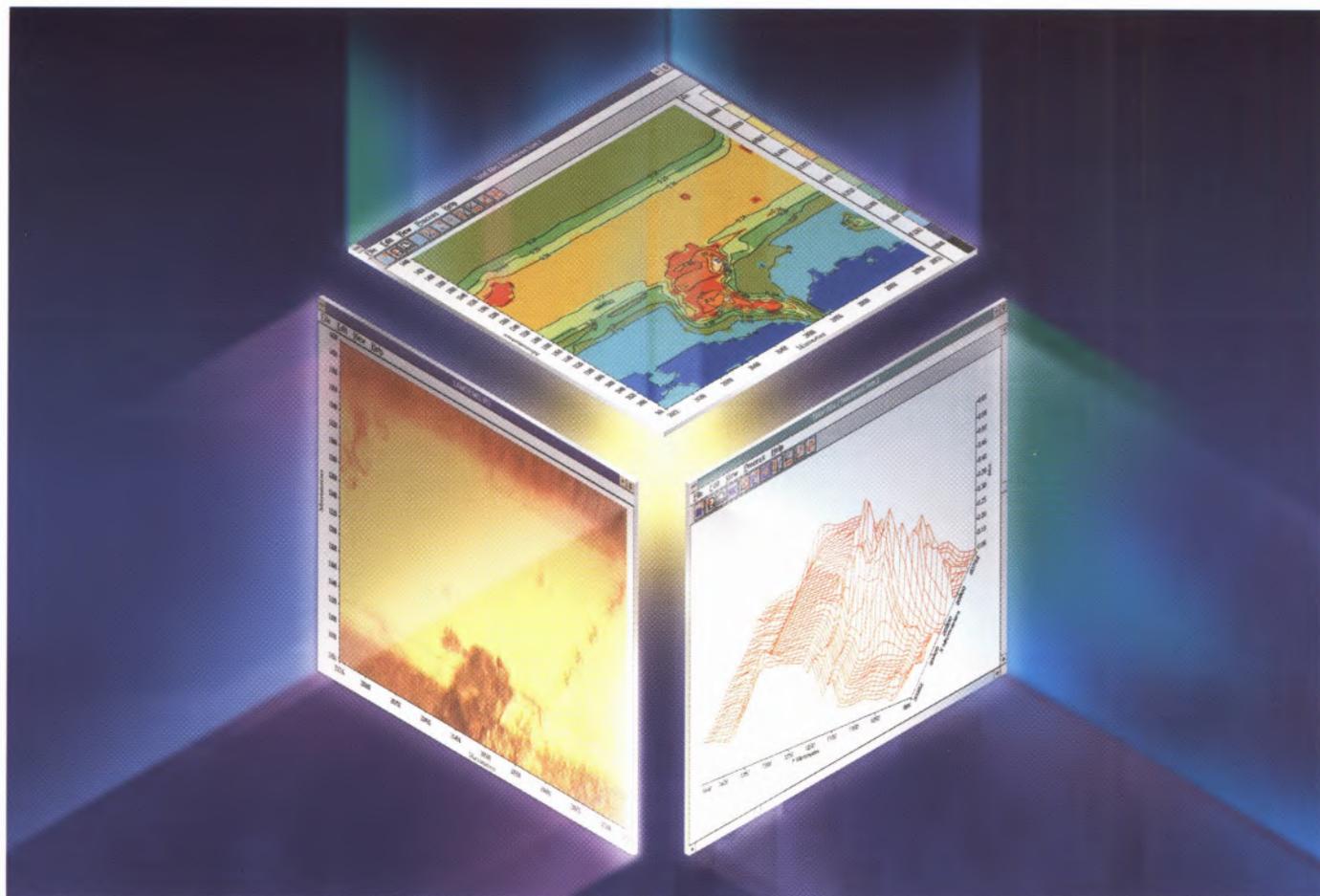
- 30 de Junho a 4 de Julho de 1996 - 11ª Conferência Internacional de Síntese Orgânica - Amsterdão, Holanda

- 4 a 9 de Agosto de 1996 - 36º Simpósio Internacional sobre Macromoléculas - Seul, Coreia

- 2 a 7 de Agosto de 1998 - 9º Congresso Internacional de Química dos Pesticidas - Londres, Reino Unido.

O secretariado da IUPAC prestará todas as informações pelo telefone 44. 865. 747744 e pelo fax 44.865.747510.





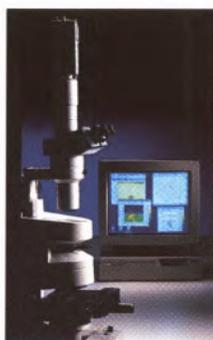
## FT-IR with vision.

### Perkin-Elmer launches interactive multimedia FT-IR.

For the first time, you can interact directly with a video image of a microscopic sample and acquire FT-IR spectra from areas of interest in real time, in a single operation.

With the new *i*-Series Microscope and IMAGE software, you can also map chemical differences across a sample quickly and easily, with precise correlation of spectral and image data.

Work in a familiar Windows® environment that complements the intuitive controls of the microscope and facilitates setup as well as data acquisition, analysis and storage.



Combined with Perkin-Elmer's exceptional FT-IR performance, this means a 15- to 25-fold time savings for mapping applications.

### A vision of the future.

The new *i*-Series FT-IR Microscope and IMAGE software are the foundation of a new generation of FT-IR systems—and an

exciting new way to work. For sales information or literature in the U.S., call 1-800-762-4000. Outside the U.S., contact your Perkin-Elmer representative.



### New *i*-Series FT-IR Microscope and IMAGE Software



ILC - instrumentos de laboratório e científicos, lda

**PERKIN ELMER**

SEDE:  
Rua Dr. Álvaro de Castro, 77, 1600 LISBOA  
Tels.: (01) 796 21 72 - 796 33 13 - 794 02 61 - Fax: (01) 793 70 35  
FILIAIS:  
Porto: Tel.: (02) 69 75 03 - Fax: (02) 600 31 54  
Coimbra: Tel./Fax: (039) 3 50 22 — Ponta Delgada - Açores: Tel.: (096) 2 70 43

# Procura-se: Licenciatura Nova

J. A. MARTINHO SIMÕES\*

A formação académica dos profissionais da investigação científica e do desenvolvimento tecnológico é normalmente obtida através de graus académicos avançados, mestrados ou doutoramentos. Ambos, em particular o doutoramento, proporcionam um treino específico, altamente especializado, para a resolução de problemas numa dada área. A função de um mestrado ou de um doutoramento não se restringe, no entanto, a esta capacidade: a vivência, durante alguns anos, num ambiente *sui generis*, é determinante para a vida futura do estudante, numa universidade ou numa empresa. É difícil definir com exactidão, e em poucas palavras, o que caracteriza tal ambiente. Nele é hábito viver-se em total liberdade de gestão do tempo, mas, simultaneamente, adquire-se auto-disciplina e hábitos de trabalho intenso; julgam-se os argumentos consoante o peso da experiência que os suporta; desenvolve-se, com maior ou menor esforço, a chamada "humildade científica"; aprende-se a admirar profissionalmente pessoas segundo critérios bem mais objectivos que na maioria de outras actividades; estimulam-se as capacidades de observação, de análise e de síntese; o trabalho é individual, mas a interacção com outros elementos do grupo de investigação é normalmente forte. Vem a propósito salientar que um grupo de investigação é um *sistema aberto*, isto é, há uma renovação periódica dos membros do grupo - os estudantes saem após a obtenção do grau, sendo substituídos por outros (por vezes, o chefe é que deveria ser substituído...). Esta característica é essencial para rejuvenescer ideias e métodos de trabalho. A impermeabilidade de algumas instituições de investigação e desenvolvimento em Portugal é talvez a causa principal do seu insucesso.

Um doutoramento ou um mestrado são inacessíveis à grande maioria das pessoas, não porque exijam dotes de inteligência invulgares, mas porque o tal ambiente *sui generis* existe em poucos locais. A esta escassez não é estranho o facto de a manutenção de um bom grupo de investigação ser bastante dispendiosa, quer pelo equipamento que é neces-

sário adquirir, quer pela necessidade de concessão de bolsas de estudo a jovens que desejem obter o grau de mestre ou de doutor, ou apenas realizar investigação durante um certo período. Parece hoje indiscutível que os investimentos numa política séria de doutoramentos e de mestrados são altamente reproduzíveis a médio prazo, não sendo pois surpreendente constatar o esforço que se tem feito em Portugal para apoiar essas acções de formação. Menos compreensível, no entanto, tem sido a subalternização do ensino superior pré-graduado na maioria das faculdades do nosso país.

Por maior que seja o esforço para melhorar a qualidade e aumentar o número dos nossos cientistas e tecnólogos, é estulto pensar-se que assim se cria, numa parte significativa da população, uma mentalidade propícia ao desenvolvimento científico e tecnológico (em Portugal, a "cultura" anda exclusivamente associada às letras e às artes). E, sem tal mentalidade, é difícil convencer a opinião pública da importância dessas actividades - o que não se sabe não se percebe e se não se percebe é irrelevante... Não é de estranhar, por exemplo, que a indústria portuguesa seja, em geral, pouco inovadora, com objectivos virados para o curto prazo - logo sem motivação para apoiar investigação científica. O desinteresse vai mesmo ao ponto de se ignorarem capacidades materiais e humanas de alguns grupos de investigação para resolver problemas ligados ao dia-a-dia da prática industrial. (Conhecem-se exemplos de empresas que pagam quantias elevadas a laboratórios estrangeiros para realizarem medidas que seriam facilmente feitas em Portugal). É fácil atribuir a culpa à falta de informação, mas o facto terá causas mais profundas: com poucas excepções, as indústrias portuguesas são geridas por pessoas que adquiriram um grau de licenciado no nosso ensino universitário, o qual esteve e está longe de proporcionar à esmagadora maioria dos alunos uma formação científica moderna, isto é, de lhes provar a importância da investigação científica e tecnológica. Na Universidade, gastam-se quatro ou cinco anos do período mais criativo da vida dos alu-

nos, pouco aproveitando o ambiente que muitas vezes se vive na sala ao lado.

O que está mal na estrutura da grande maioria das nossas licenciaturas das áreas científicas e tecnológicas? Não é fácil fazer esta análise de forma sintética, mas é possível referir algumas causas: (1) Subdimensionamento de instalações, de infraestruturas e, em muitos casos, de pessoal; (2) fraca interacção dos alunos com actividades de investigação; (3) péssima gestão do tempo (é vulgar que 30% do período lectivo seja gasto em provas de avaliação); (4) falta de coordenação entre disciplinas, originando repetições de matérias; (5) abundância de disciplinas obrigatórias de conteúdos pouco relevantes ou mesmo obsoletos; (6) curricula rígidos, com cargas horárias elevadas e com um grande número de disciplinas simultâneas.

O recente esforço de algumas das nossas universidades para minorar o problema da escassez ou da má qualidade das instalações (em particular laboratoriais e de infraestruturas como bibliotecas), faz crer que nesta área não vão existir grandes problemas a médio prazo. O mesmo não acontece, todavia, a respeito do conteúdo dessas instalações: as verbas para aquisição de livros e de revistas são miseráveis e as bancadas dos laboratórios de licenciatura estão quase vazias. Têm-se feito poucos investimentos em aparelhagem "pesada" para ensino. A pouca que existe, em muitos casos antiquada, encontra-se num estado de degradação apreciável.

Poder-se-ia pensar que o contacto dos alunos com os laboratórios de investigação seria uma forma de minimizar os inconvenientes da má situação dos laboratórios de ensino pré-graduado. Isso é, contudo, difícil, não só pelas próprias características das salas e dos equipamentos, como pelo número de estudantes envolvidos. Pior ainda, a carga horária a que os alunos estão sujeitos é esmagadora, impedindo-os de se dedicarem a quaisquer outras actividades, incluindo as de lazer! As causas 3 a 6, acima referidas, são responsáveis por este estado de coisas - e aqui, há que reconhecer, as culpas cabem por inteiro à instituição

- Planos de estudos e cargas horárias definidas em função de *programas* (e não de créditos...).
- Recomendação de precedências.
- Os programas definidos para as disciplinas são para cumprir!
- Opções - definição de perfis. Dossier.
- Interpenetração da estrutura dos cursos de pós-graduação e pré-graduação.
- Atenção à carga horária *total* e à carga horária *lectiva*.
- Baixo número de disciplinas por semestre.
- Problema de actividades extra-lectivas (e.g. relatórios) e seu impacto no rendimento escolar.
- Boa formação científica em Química/Bioquímica e nas ciências que lhe são afins (Física, Matemática, ...).
- O problema da Matemática.
- Aulas teórico-práticas num sentido tutorial.
- Critérios de escolha de docentes.
- Maior participação dos alunos pré-graduados em actividades de investigação.
- Acompanhamento da reforma (Comissão Pedagógica).
- Racionalização do número total de cadeiras do Departamento. Tronco comum.

**Figura 1** — Alguns pontos a ter em conta no planeamento de uma licenciatura na área da Química (e não só)

universitária, nomeadamente aos seus docentes.

Foi com base na análise anterior que se chegou a um conjunto de pontos, resumidos na Figura 1, que devem ser tidos em conta no planeamento de novas licenciaturas. Para alguns são necessárias explicações adicionais, mas outros requerem apenas comentários breves.

A estruturação das licenciaturas com base num sistema de créditos está na moda. Uma das vantagens deste sistema é que, principalmente a nível de disciplinas "avançadas", integradas em conjuntos de opções, permite que os alunos escolham alguns dos seus temas preferidos, sem que haja distorções dos pesos relativos das várias áreas científicas de uma dada licenciatura. Infeliz-

mente, o sistema de créditos é frequentemente mal utilizado na concepção e na concretização dos planos de estudo. Por um lado, o planeamento de uma licenciatura não pode ser um mero exercício de aritmética de créditos: a sua estruturação deve ser feita exclusivamente com base em conteúdos e estes é que sugerem qual a carga horária adequada em aulas teóricas, teórico-práticas e de laboratório. Os créditos reflectem apenas esta distribuição: são um resultado, e nunca um ponto de partida. Por outro lado, a estruturação em créditos parece justificar que os regimes de precedências sejam abolidos. Ora isto não faz qualquer sentido, uma vez que os programas das disciplinas devem ter sido estabelecidos com um determinado encadeamento e uma determinada cronologia. Parte do actual insucesso escolar advém do facto de muitos alunos frequentarem disciplinas para as quais não têm ainda conhecimentos de base. A definição de precedências obrigatórias é pois uma falha na nossa legislação universitária e só pode ser minorada se se implementar um sistema de "precedências recomendadas", ou seja, um aluno quando se inscreve numa disciplina deve saber qual a preparação mínima exigida. A propósito, os programas estabelecidos têm que ser escrupulosamente cumpridos pelos docentes, em especial nas disciplinas introdutórias. Infelizmente, existem pessoas que se deixam arrastar pelos seus interesses científicos quando leccionam uma disciplina de índole geral; outros auto-proclamam a chamada "liberdade universitária" (que, em boa verdade, é a "bandalheira universitária") para ensinar o que lhes apetece, ignorando o que os alunos sabem e o que precisam de aprender. A liberdade universitária e os interesses científicos são salutaros e mesmo indispensáveis no ensino superior, mas devem ser exercidos em disciplinas de opção, de conteúdos avançados.

As disciplinas de opção podem desempenhar um papel importante em qualquer plano de estudos. Muitas delas são como que a "imagem de marca" do departamento, uma vez que reflectem a actividade científica dos docentes que as propõem. Desempenham assim um papel especialmente motivador para os estudantes que pensam lançar-se num mestrado ou num doutoramento. Uma outra vantagem de um sistema de opções bem organizado é que o departamento terá em "carteira" um grande conjunto

destas disciplinas avançadas (mas que obviamente não funcionam todas em simultâneo!). Antes de um dado ano lectivo serão seleccionadas, de entre esse conjunto, quais as disciplinas oferecidas, para escolha, aos alunos, tendo em vista os perfis de especialização a atingir. Por exemplo, um aluno que deseje adquirir uma formação tecnológica, será orientado a escolher a maioria das disciplinas nesta área; outro aluno, que deseje dedicar-se a questões ambientais, poderá ser aconselhado a frequentar disciplinas avançadas na área da Química Analítica. A definição dos perfis pode ser feita anualmente, tendo em conta o interesse dos alunos e as exigências do mercado. Esta flexibilidade curricular é talvez a característica mais vantajosa e inovadora de uma licenciatura rica em disciplinas de opção: sem qualquer perturbação no sistema, é possível adequar a formação oferecida às necessidades da Sociedade. Acresce que, do lote das disciplinas avançadas de opção, é fácil organizar a parte escolar de um ensino pós-graduado - mestrado ou cursos de especialização. Nada impede que estas disciplinas sejam frequentadas por alunos pós-graduados e por estudantes dos últimos anos das licenciaturas.

Por melhores que sejam os objectivos e os conteúdos programáticos de uma licenciatura, é crucial ter em atenção não só a carga horária *lectiva* como também a carga horária *total*. Não basta ponderar o número de horas de aulas ou o número de disciplinas que decorrem simultaneamente: é preciso ter em conta o tempo mínimo necessário para os alunos meditarem nos assuntos que lhes são sugeridos (o que obviamente varia consoante o teor desses assuntos). A carga horária total (horas de aulas + horas de estudo) deve assim ser determinante na concepção de um plano curricular. E convém não esquecer que na previsão das horas de estudo deve ser incluído o tempo consumido na elaboração de relatórios! A exigência de um número exagerado de relatórios detalhados é sem dúvida uma causa importante do rendimento escolar insatisfatório. Numa ciência como a Química, onde só se aprende fazendo, confunde-se a necessidade de os alunos sistematizarem resultados e conclusões (o que pode ser feito num "caderno de laboratório") com a escrita de textos elaborados, que incluem introduções "teóricas" mais ou menos longas, e nos quais os alunos

frequentemente se preocupam mais com a apresentação do que com o conteúdo. Claro que é importante que os nossos estudantes aprendam a fazer relatórios com a estrutura típica de um artigo científico, mas convém reduzir esta actividade aos limites do razoável.

É consensual a ideia que os alunos devem adquirir uma excelente preparação básica nas áreas da Química e/ou Bioquímica, suportada por uma sólida formação nas áreas da Matemática e da Física, uma vez que esta será a melhor forma de responder às exigências do mercado de trabalho, que, de forma crescente, procura pessoas com uma grande capacidade de adaptação a novas situações (é hoje geralmente reconhecido que essa flexibilidade tem que assentar numa boa formação a nível das ciências básicas). No entanto, acredita-se que um ensino mais operacional da Matemática, à semelhança do que acontece noutros países, ganhará eficácia. Esta é uma questão que passa por um diálogo mais aberto com os nossos colegas matemáticos... A alternativa, à semelhança do que acontece em alguns países, é o ensino da Matemática nas nossas licenciaturas ser assumido por matemáticos que pertençam ao quadro do nosso departamento...

A existência de aulas teórico-práticas pode ser pedagogicamente aberrante. Mas não podemos esquecer que o nosso ensino universitário pré-graduado envolve um grande número de alunos, o que inviabiliza contactos muito personalizados entre estes e os docentes. Na impossibilidade de implementar um (desejável) ensino do tipo "tutorial", há que prever a existência de sessões cujo objectivo seja discutir matérias em que os alunos tenham especial dificuldade ou lhes estimulem a curiosidade. As aulas teórico-práticas devem assim ser sessões de estudo orientado (o que implica que os alunos têm que ter capacidade de acompanhar os assuntos tratados nas aulas teóricas e de laboratório - daí a importância da carga horária total) e nunca sessões onde os alunos copiem passivamente a resolução de problemas escolhidos pelo docente. A propósito, salienta-se que as aulas teórico-práticas, sendo sessões de estudo, não deveriam contar para a carga horária lectiva.

O mais polémico dos pontos apresentados na Figura 1 é sem dúvida o que indica a necessidade de haver um critério de escolha do docente responsável

por cada disciplina. Dar uma aula que motive a assistência é mais arte que ciência. Por muitos conhecimentos pedagógicos que o professor possa ter, por maior que seja o seu domínio dos assuntos, a sua capacidade de entusiasmar os alunos pode ser pequena. Todos temos exemplos disso. É certo que falamos do ensino universitário, onde a qualidade científica é indiscutivelmente o critério mais importante. Mas se pensarmos nas disciplinas dos primeiros anos, que podem ser determinantes das futuras opções dos alunos, parece insensato entregá-las a professores com qualidades de comunicação menos boas. O problema não é fácil de encarar no nosso meio universitário, onde a avaliação dos docentes, realizada pelos alunos, é ainda incipiente e não tem quaisquer consequências práticas. Mas a sua solução terá que ter em conta esse tipo de informação, bem como uma "desmilitarização" das universidades: a antiguidade não pode ser um posto. O que não podemos é dar-nos ao luxo de continuar a fugir ao assunto: a gestão correcta de recursos humanos é essencial em qualquer actividade humana.

Para fazer (boa) ciência é preciso saber fazer (boas) perguntas. Embora a necessidade de estimular a curiosidade dos alunos tenha que estar sempre presente em todos os tipos de aulas, é desejável que os alunos pré-graduados se envolvam, o mais cedo possível, em actividades de investigação científica ou tecnológica - o que é dificultado pelo nosso ensino massificado. Algumas disciplinas de opção, bem como o estágio no último ano, aparecem como as vias mais adequadas, mas existem outras medidas que podem ajudar. Uma delas é a organização de seminários onde cientistas nacionais e estrangeiros divulguem o seu trabalho de investigação, com profundidade mas de forma a ser entendido por não-especialistas. Pode, inclusive, incluir-se no plano de estudos uma disciplina de Perspectivas em Química/Bioquímica, com esse objectivo. Outra medida, que parece trivial, mas não é, consiste na divulgação dos interesses científicos de todos os professores do departamento. A edição de um "catálogo" com esse tipo de informação não é assim apenas importante para a divulgação externa do departamento.

Por melhores que sejam os objectivos, o planeamento, os recursos humanos, a aplicação de uma reforma curricu-

lar revela que há sempre lugar para melhorias. Obviamente não é desejável que os planos de estudo estejam sujeitos a constantes mudanças de fundo, mas também não podem ser estáticos, quer do ponto de vista científico, quer pedagógico. Neste último âmbito é essencial que haja um acompanhamento permanente das actividades escolares - papel que deve ser exercido por todos, alunos e docentes, mas coordenado por uma comissão pedagógica. A estrutura desta comissão é muito importante, porque, como nos ensina a experiência, grande parte dos problemas pedagógicos, embora menores, muitas vezes não são resolvidos em tempo útil porque os alunos se inibem em denunciá-los.

À "wish list" da Figura 1 poderiam ser acrescentados outros pontos, que foram considerados menos importantes ou mais difíceis de concretizar no momento actual. Por exemplo, uma estrutura curricular baseada no conceito do "bloco elástico" (isto é a duração de cada disciplina teórica é apenas determinada pelos objectivos a atingir, podendo durar de uma semana a todo o ano lectivo) permitiria uma melhor gestão do tempo e um encadeamento de assuntos mais adequado que o sistema semestral actualmente em vigor. Não se aborrou, também, a questão dos laboratórios "integrados": em vez de se preverem aulas de laboratório associadas às várias disciplinas, haveria uma única disciplina em cada semestre, onde se concentrariam todas as actividades laboratoriais. As vantagens são óbvias, mas as dificuldades também o são, em especial a nível das disciplinas introdutórias. Finalmente, não se discutiu a utilidade de incluir nos planos de estudo alguns "blocos" de cariz oficial, como electrónica e sopro-gem de vidro.

Concluindo, há que modificar drasticamente a estrutura de muitas das licenciaturas nas áreas da Ciência e Tecnologia em Portugal, dando-lhes um carácter dinâmico e inovador. Acredita-se nesta possibilidade, embora se tenha plena consciência dos obstáculos criados pelo nosso tradicional conservadorismo universitário e, principalmente, das dificuldades materiais inerentes à criação de um novo sistema de ensino superior. Mas há que tentar, navegando à bolina.

*\*Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa*

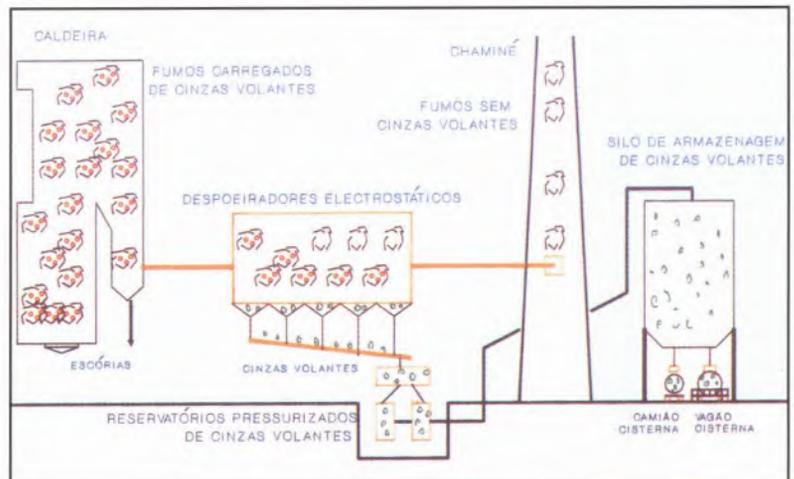
# Cinzas Volantes

## Aplicações em Cimentos e Betões

CPPE\*

As cinzas volantes são um produto residual da queima do carvão pulverizado nas caldeiras das centrais termoelétricas. No seu estado seco, tal como são recolhidas nos precipitadores electrostáticos, têm uma textura e cor semelhante à do cimento, sendo constituídas, essencialmente, por partículas esféricas muito finas, compostas principalmente por silico-aluminatos. Nos últimos anos têm-se realizado estudos exaustivos sobre a aplicação das cinzas volantes, que levam à conclusão de que estas podem ser utilizadas com grandes vantagens em diversas indústrias. Têm no entanto que obedecer a especificações adequadas no que se refere à sua composição e grau de finura. Este texto é especialmente dedicado às aplicações das cinzas volantes, resultantes da queima de carvão betuminoso, no cimento e no betão. Nestas áreas, as cinzas volantes oferecem benefícios substanciais, existindo já em Portugal vários exemplos de obras importantes que bem demonstram os benefícios da sua aplicação.

Finalmente realça-se o facto da aplicação das cinzas volantes contribuir para minimizar o impacto ambiental com a deposição dos resíduos da queima de carvão e com a redução do volume de escavações, em pedreiras, necessário ao fabrico de cimento. Uma tonelada de cinza utilizada em substituição do cimento, corresponde ainda à economia de energia equivalente a cerca de 100 kg de fuelóleo (400 kWh).



### PROCESSO INDUSTRIAL

A composição das cinzas volantes depende do tipo de carvão que é queimado nas caldeiras. Nas centrais termoelétricas, o carvão normalmente utilizado é do tipo betuminoso, adquirido no mercado internacional.

O carvão é recebido em navios no Porto de Sines e transportado para a central termoelétrica de Sines, por telas transportadoras.

O carvão armazenado em pilhas em parque é retirado pela máquina de retoma e segue por meio de tapetes transportadores, em várias alternativas de alimentação, para os silos situados junto aos geradores de vapor. É seguidamente enviado através dos alimentadores para os moinhos onde é seco e pulverizado finamente e misturado com o ar insuflado para os queimadores, assegurando-se uma combustão à temperatura de aproximadamente 1300° C.

Para evitar a degradação do ambiente, que seria provocada pelas cinzas emitidas na atmosfera, fazem-se passar os gases de combustão, carregados de cinzas, no seu trajecto para a chaminé, através de despoiradores do tipo precipitadores electrostáticos, de elevado rendimento onde são retidas mais de 99% do peso total das partículas, dando origem às chamadas cinzas volantes. Depois de recolhidas nos despoiradores, estas cinzas passam aos reservatórios de pressurização e são conduzidas, por via pneumática para os silos princi-

pais ou de arranque conforme se trate de cinzas com qualidade para comercialização ou não.

Das cinzas produzidas na laboração da central, cerca de 85% correspondem a cinzas volantes e com potencialidade de utilização pela indústria do cimento e do betão, os silos principais estão equipados para poderem carregar ou camiões cisterna ou vagões de caminho de ferro. Por razões ambientais estão providos de sistemas especiais de despoiramento.

As cinzas (volantes e escórias) que não puderem ser utilizadas pela indústria, são humedecidas e transportadas para o parque de cinzas. Este local foi previamente preparado com isolamento do solo por uma membrana impermeável a fim de evitar que as águas subterrâneas sejam contaminadas pelas águas pluviais. Estas, por sua vez, são drenadas para uma bacia de decantação, onde são tratadas. Para evitar o levantamento das cinzas pela acção do vento, estas são espalhadas, compactadas e regadas periodicamente por um sistema de aspersão de água. No seu estágio final são cobertas com uma camada de terra arável aonde são plantadas várias espécies vegetais características da zona.

### CINZAS VOLANTES

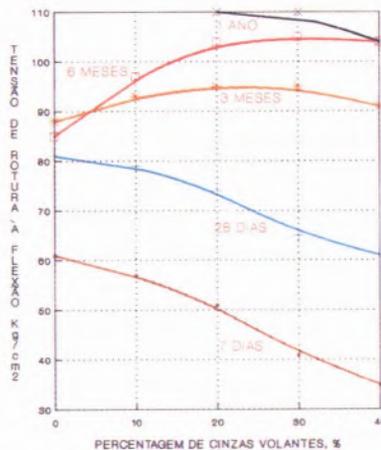
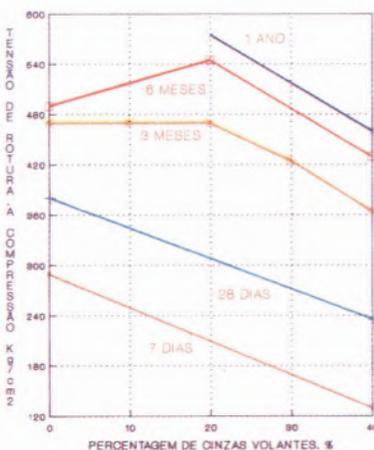
#### Características

As cinzas volantes apresentam propriedades pozolánicas, isto é, na presença de água têm a propriedade de fixar



Características Físicas	Valores	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forma e estado da superfície dos grãos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pó fino</li> <li>• de cor cinzenta</li> <li>• macio ao tacto</li> <li>• semelhante à do cimento</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Observação microscópica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• apresentam-se sob a forma de esferas cheias ou porosas, vítreas, isoladas ou aglomeradas, chamadas cenosferas.</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Finura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• granulometria (<math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>• resíduo no peneiro de <math>45 \mu\text{m}</math> (%)</li> <li>• superfície específica (<math>\text{m}^2 / \text{kg}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>0,5</li> <li>25</li> <li>280</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Humidade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• em silos (% em peso sobre produto seco)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&lt; 1</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Massa volúmica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• real (<math>\text{kg} / \text{dm}^3</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>2,3</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Índice de actividade pozolânica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• substituição até 50% com cimento Portland normal, aos 28 dias (%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; 75</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Expansibilidade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• substituição de 30% com cimento Portland normal em relação às pastas padrão.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>0,8</li> </ul>

o cálcio com formação de silicatos e aluminatos de cálcio, compostos estes semelhantes aos dos obtidos nas reacções de hidratação de cimento Portland.



e carbono não queimado em percentagens variáveis com o tipo de carvão e condições de queima.

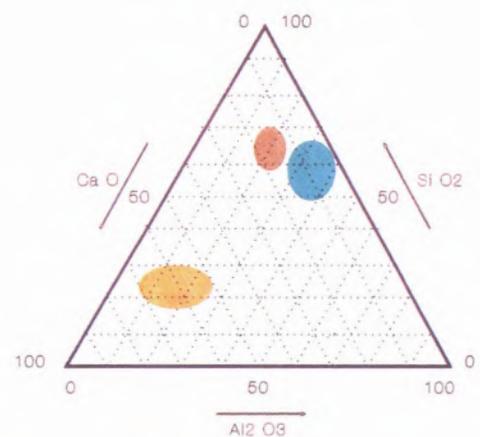
Os ensaios químicos efectuados sobre diversas argamassas e pastas de cimento com incorporação de cinzas volantes obtidas com os vários tipos de carvão apresentam um índice de pozolanidade elevado. Por outro lado, os ensaios físicos realizados, sobre as mesmas pastas e argamassas, evidenciam valores do índice de actividade pozolânica elevados, quer quando referidos a resistências à compressão, quer em resistências à tracção por flexão. Apresentam-se os resultados encontrados com substituição de 20 a 40% de cimento por cinzas volantes.

As cinzas volantes, têm como elementos predominantes o silício, alumínio e ferro que, na forma de óxidos representam 70 a 90% da sua composição. Apresentam ainda outros elementos

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	VALORES MÉDIOS (%)
Constituintes maiores e menores	
Silica ( $\text{SiO}_2$ )	52
Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	29
Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	8,5
Cálcio ( $\text{CaO}$ )	4,5
Magnésio ( $\text{MgO}$ )	1,2
Titânio ( $\text{TiO}_2$ )	1,9
Fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	0,3
Sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	0,5
Potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ )	1,0
Sulfatos ( $\text{SO}_3$ )	0,7
Cloretos ( $\text{Cl}$ )	0,01
Manganês ( $\text{MnO}$ )	0,02
Cobre ( $\text{Cu}$ )	0,037
Zinco ( $\text{Zn}$ )	0,015
Cádmio ( $\text{Cd}$ )	0,001
Níquel ( $\text{Ni}$ )	0,026
Chumbo ( $\text{Pb}$ )	0,008
Crómio ( $\text{Cr}$ )	0,015
Mercurio ( $\text{Hg}$ )	0,027
Cal livre ( $\text{CaO}$ )	0,02
Perda ao fogo	< 5

No entanto, os valores de inquéridos detectados nas diversas amostras de cinzas colhidas, são inócuos para betão e perfeitamente admissíveis segundo a diversa literatura existente.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA COMPARADA



POZOLANAS CINZAS VOLANTES CIMENTO PORTLAND

### CONTROLE DE QUALIDADE

As cinzas volantes secas constituem-se, na realidade, como uma verdadeira matéria prima utilizável em variadas e interessantes aplicações técnicas o que justifica a efectiva adopção de adequados sistemas de controle das suas características físico-químicas não só no processo da sua produção como nas fases do transporte, armazenagem e sua entrega aos clientes.

Existem constituintes, tais como os sulfatos, cloretos, magnésio e cálcio livre, cujas concentrações são limitativas nas aplicações das cinzas, no entanto, com os

Constituintes/características		BS 3892 Part 1	ASTM 618	EN 450	Cinzas Sines
Humidade	% máx.	0,5	3	—	< 0,1
Perda ao fogo	% máx.	7	6	5	1,5 - 4,5
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mín.	—	70	—	70 - 90
MgO	% máx.	4	—	—	0,3 - 2
SO <sub>3</sub>	% máx.	2,5	5	3	0,2 - 1
Cloretos	% máx.	—	—	0,1	< 0,01
CaO livre	% máx.	—	—	1	< 0,1
Finura - Quantidade retida no peneiro de 45 µm	% máx.	12,5	34	40	25

tipos de carvões queimados nas centrais, estes valores encontram-se dentro dos limites aceites internacionalmente. A perda ao fogo é igualmente um parâmetro limitativo para o uso das cinzas, mas apresentando também valores aceitáveis devido a uma cuidadosa selecção das cinzas destinadas à comercialização.

As características das cinzas volantes comercializadas pela EDP são assim rigorosamente controladas e obedecem a normas internacionais de qualidade.

Com a finalidade de se controlar a qualidade das cinzas que se produzem, existe um sistema de recolha contínua de amostras para análise, nos reservatórios de pressurização da cinza, e em cada turno de 8 horas é feita uma amostragem para análise de perda ao fogo e humidade. Para controlar a qualidade das cinzas volantes secas fornecidas, obtêm-se na operação de carga, uma amostra diária, constituída a partir das amostras recolhidas nos veículos carregados, a qual é dividida em duas partes aproximadamente iguais. Uma delas é submetida a determinação da humidade e perda ao fogo.

A segunda amostra diária é guardada após conveniente referenciação dos veículos ou composições, tonelagem, data e hora de carregamento na central para servir de amostra testemunho.

Numa amostra mensal constituída a partir das amostras diárias de cinzas volantes, determinam-se as características físico-químicas de maior relevância para a utilização destas na indústria dos cimentos e dos betões.

#### VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DAS CINZAS VOLANTES NOS CIMENTOS E NOS BETÕES

As cinzas apresentam pozolanidade elevada, o que confere ao betão com elas fabricado um aumento de resistência aos ataques químicos do ambiente (ataques de águas e de ambientes poluídos).

Permitem a obtenção de baixos custos de manutenção do equipamento (betoneiras e bombas) pelos efeitos lubrificantes das partículas esféricas (cenosferas) das cinzas.

Verifica-se aumento das resistências físico-mecânicas, a diversas idades, devido ao índice de actividade pozolânica.

É notável a redução do calor de hidratação, com a conseqüente redução de fissuração, sem quebras significativas de resistências a idades jovens do betão (inferiores a 3 dias).

Há aumento da plasticidade do betão, o que permite reduzir a relação água / cimento para uma mesma plasticidade, com as conseqüências benéficas de:

- aumento da resistência mecânica
- diminuição da retração hidráulica
- redução da fissuração

Dá-se o aumento da compacidade do betão, melhorando a resistência à agressividade do meio.

Depois da descofragem as superfícies à vista apresentam melhor aspecto resultante do melhoramento da textura devido às partículas das cinzas.

#### APLICAÇÕES

Empregaram-se em blocos de betão no Terminal do Porto de Sines com o peso de 60 toneladas cada. A utilização das cinzas aumentou a compacidade do betão, resistindo este mais facilmente à agressividade do ambiente.



Troço da Via do Infante, Algarve, onde foram utilizadas cinzas no betão da camada de desgaste.



O emprego de cinzas nos betões das barragens diminui a sua porosidade e reduz significativamente o calor de hidratação na betonagem de grandes volumes de betão.

Já utilizadas na reparação da barragem da Bouçã, as cinzas volantes vão ser utilizadas na construção da barragem de Foz-Côa, numa quantidade estimada em 100 mil toneladas.



Betão incorporando parcialmente cinzas foi utilizado neste edifício.

\*CPPE, Companhia Portuguesa de Produção de Electricidade, SA (Grupo EDP)



DIAS DE SOUSA LDA

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA

**FISONS**  
Instruments

## *Novas possibilidades na detecção HPLC com o novo detector LCD da FISONS*

O novo detector MD 800 LCD (Liquid Chromatography Detector) ; de fácil utilização ; da FISONS, Organic Analyses, não é um detector que só mostra picos como os outros detectores HPLC !

Com base numa tecnologia bem elaborada, o MD 800 LCD faz a identificação positiva dos picos desconhecidos durante uma análise de cromatografia líquida. Desta forma, ganha-se eficiência e diminui o tempo de desenvolvimento de métodos. Com um simples movimento do rato acedemos a todas as informações espectrais de massa.

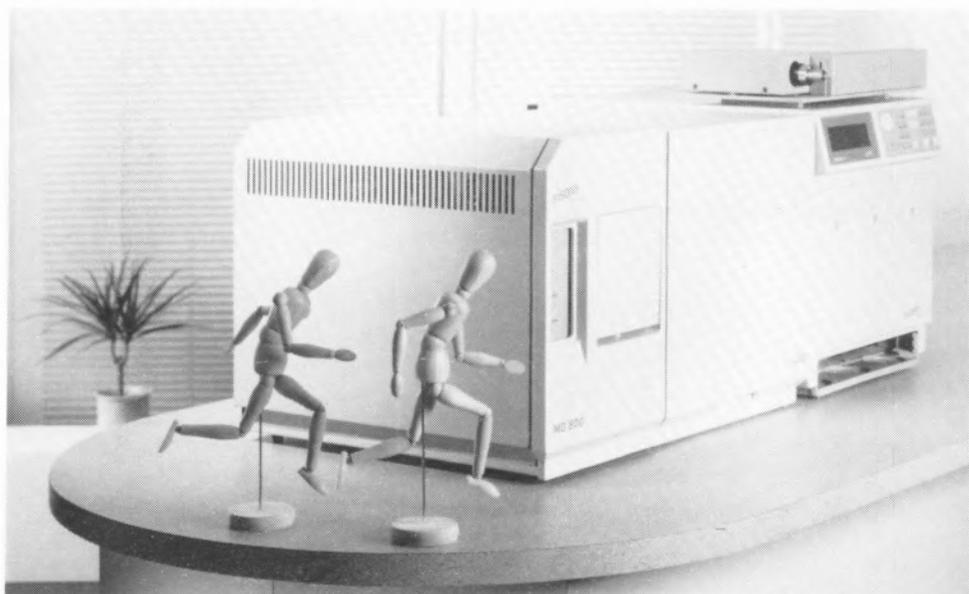
Com o MD 800 LCD, é possível adquirir os dados necessários para a identificação estrutural com bibliotecas digitais ou para a confirmação do peso molecular em ionização química (CI).

O novo detector MD 800 LCD pode ser acoplado a qualquer sistema de HPLC existente bem como a qualquer outro tipo de detector LC normal.

Os limites de detecção são da ordem dos ppb (parte por bilião) e podem ser optimizados no modo ionização química para iões negativos.

O MD 800 LCD é controlado pelo sistema de tratamento de dados MASSLAB, em ambiente Windows e utiliza todas as possibilidades actuais deste utilitário.

A manutenção do sistema é muito fácil e pode ser feita pelo utilizador num tempo mínimo de paragem do instrumento com assistência do software.



Para mais informações, contactar DIAS de SOUSA Lda. - Núcleo FISONS  
(01) 9592316 / 9594462

# Espectrometria de Massa de Bombardeamento com Átomos Rápidos, FAB

M. HELENA FLORÊNCIO\*

**A Espectrometria de Massa de Bombardeamento com Átomos Rápidos constitui um dos novos métodos de ionização que vieram permitir alargar o campo de aplicação da Espectrometria de Massa desde os domínios da Química e da Física aos domínios da Geologia, Biologia, Medicina e Ciências do Ambiente. A sua popularidade ficou a dever-se à análise com sucesso de compostos polares e/ou termicamente instáveis, para além de se ter revelado extremamente útil para o estudo da química das soluções e superfícies líquidas.**

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Considerações genéricas

Em muitas áreas da Ciência, e na Química em particular, é necessário possuir ou vir a adquirir um conhecimento exacto da identidade do objecto e das medições em curso ou a realizar. A resposta a questões como a estrutura e o teor de um dado composto pode ser considerada como uma necessidade básica, podendo dizer-se que as técnicas que fornecem informação sobre qualquer uma destas questões se tornam essenciais para o desenvolvimento científico. O grande sucesso da Espectrometria de Massa consiste precisamente no facto de, na grande maioria dos casos, poder dar resposta a estas duas questões, com versatilidade e sensibilidade ( $\approx 10^{-13}$ g).

O desenvolvimento, sem dúvida notável, que a Espectrometria de Massa sofreu nas últimas décadas, tem como base a sua grande versatilidade e sensibilidade a par da diversidade de informação estrutural e analítica que pode fornecer. Neste desenvolvimento crescente é de distinguir o acoplamento a grande variedade de técnicas de separação, desde a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa, GC/MS, à Espectrometria de Massa Tandem, MS/MS, que possibilitou a identificação

de compostos em quantidade vestigial (já atingindo os picogramas) em misturas complexas. Por outro lado, o aparecimento de novos métodos de ionização, de que o Bombardeamento com Átomos Rápidos, FAB, é um bom exemplo, veio tornar possível o alargamento do campo de aplicação da Espectrometria de Massa desde os domínios da Química e da Física aos domínios da Geologia, Biologia, Medicina e Ciências do Ambiente.

A FAB só foi desenvolvida na década de 80, mais concretamente em 1981, por Barber e colaboradores [1]. A sua popularidade ficou a dever-se, em grande parte, à sua aplicação com sucesso à análise de compostos polares e/ou termicamente instáveis. Em paralelo e sobressaindo dos outros métodos de ionização, mesmo os mais modernos, tem-se revelado extremamente útil para o estudo da química das soluções e superfícies líquidas, ao permitir o seguimento *in situ*, durante o bombardeamento, de muitas reacções químicas e bioquímicas.

### 1.2. Técnicas de Feixes Energéticos

As técnicas de desadsorção mais vulgarmente usadas hoje em dia podem classificar-se como técnicas de Feixes Energéticos [2]. Consistem essencialmente na deposição da amostra numa superfície a qual é bombardeada com feixes de partículas energéticas, que podem ser iões ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , etc.), átomos neutros ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Xe}$ , etc.) ou feixes de fótons com energias elevadas, da ordem dos 5 a 10 keV. A utilização de energias desta ordem de grandeza poderia parecer incompatível com a formação de espécies moleculares iónicas intactas. No entanto, nas técnicas de desadsorção, a energia do feixe primário não é transferida directamente para as moléculas da amostra uma vez que intervêm neste processo fenómenos de absorção, excitação e relaxação. As partículas primárias ou fótons penetram na superfície na qual a amostra se encontra adsorvida sendo a sua energia dissipada e convertida em energia de excitação vibracional

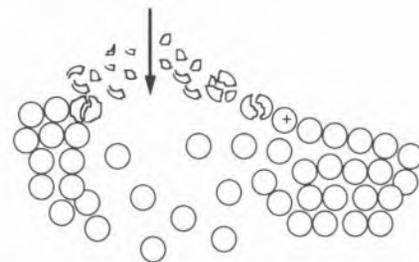


Figura 1. Representação esquemática da desadsorção de iões

ou electrónica da rede sólida ou líquida que suporta a amostra. As moléculas próximas do ponto de impacto são pulverizadas (pulverização é um termo que se usa para designar a desadsorção induzida por partículas energéticas) para fora da superfície sob a forma de átomos ou iões com energia cinética elevada. À medida que a distância do ponto de impacto aumenta, vai-se dando a desadsorção de átomos, fragmentos iónicos e finalmente de iões moleculares intactos e moléculas neutras [3]. Na Figura 1 encontra-se representada esquematicamente a desadsorção de iões.

O mecanismo geralmente aceite como responsável pela pulverização de pequenos iões a partir de uma matriz sólida é o modelo da cascata de colisões [4,5], segundo o qual um feixe primário de partículas com energias da ordem dos keV ao penetrar na superfície vai sendo desacelerado, uma vez que vai perdendo energia cinética à medida que vai embatendo nas partículas das camadas e subcamadas superficiais. Numa descrição muito breve deste modelo, as partículas da superfície nas quais o feixe vai embater vão ser deslocadas indo colidir com outras num processo de colisões em cascata até que a energia do impacto seja dissipada num volume de superfície em torno do ponto de impacto. Ao mesmo tempo vai haver uma alteração da trajectória dos iões primários. No decurso da cascata muitas partículas podem adquirir momento na direcção da superfície e quando a sua energia for

superior à energia de ligação superficial são projectadas para fora dessa superfície. Em FAB o mecanismo torna-se mais complexo em virtude da presença da matriz líquida, a irradiação da qual e sua consequente pulverização se considera como responsável pela emissão de iões moleculares estáveis e de energia interna relativamente baixa.

De entre as técnicas de desadsorção mais vulgarizadas comercialmente e mais correntemente utilizadas merecem especial menção, pela vasta gama de compostos polares e não voláteis a que são aplicadas com sucesso, a Espectrometria de Massa de Iões Secundários, SIMS [6] e o Bombardeamento com Átomos Rápidos, FAB [1].

A Espectrometria de Massa de Iões Secundários, SIMS, é, pelas suas características, uma técnica destrutiva da superfície a ser bombardeada. Este facto, em particular no caso de moléculas orgânicas adsorvidas no suporte sólido, conduz à obtenção de um feixe de iões resultantes da ionização da amostra, iões secundários, feixe este intenso, mas de curta duração. Como a destruição da superfície da amostra pode ser muito rápida, da ordem de poucos segundos, ela vai conduzir ao rápido desaparecimento do sinal, o que pode tornar difícil não só realizar um varrimento das massas de modo a obter um espectro completo, como obter um feixe suficientemente estável no período de tempo

necessário para medição de massas exactas. A técnica de SIMS continua no entanto a ser correntemente utilizada para compostos de difícil solubilização numa matriz líquida.

A Espectrometria de Massa de Bombardeamento com Átomos Rápidos, FAB, foi desenvolvida com o objectivo de solucionar o problema da brevidade do sinal que ocorria frequentemente em SIMS. Com esta finalidade a amostra era dissolvida ou suspensa numa matriz líquida [1], conjunto que seria em seguida bombardeado (Figura 2).

Este sistema, ao permitir que o soluto circulasse livremente na solução, assegurava o fornecimento de novas moléculas deste para a superfície, promovendo assim a renovação contínua da superfície exposta ao bombardeamento, o que tem como resultado a obtenção de um sinal estável e de longa duração (em geral alguns minutos). O glicerol, devido à sua baixa tensão de vapor que fazia com que não fosse rapidamente evaporado pelo sistema de vácuo, foi das primeiras matrizes utilizadas.

Para além da inovação da matriz líquida relativamente à técnica de SIMS, Barber [1] também substituiu o feixe de iões por um feixe de átomos o que parecia trazer vantagens consideráveis. Por um lado o feixe neutro não era afectado pelos campos magnético e eléctrico do sistema e o espectrómetro podia ser rapidamente utilizado quer para iões positivos quer para iões negativos e por outro, evitava-se a acumulação de carga em muitas substâncias orgânicas que são isoladoras, o que poderia conduzir

ao deslocamento ou mesmo até à supressão de picos. Já se verificou, no entanto, que a carga nas partículas primárias constitui um parâmetro muito menos importante do que a utilização de uma matriz líquida, este sim um parâmetro crítico, razão fundamental da importância da FAB. Têm aliás sido usados com bons resultados feixes primários de iões de cério [7], os quais podem ser mais facilmente focados, conduzindo a uma maior eficiência de ionização e permitindo assim atingir limites de detecção mais baixos. Na literatura encontra-se muitas vezes o termo SIMS líquido, LSIMS, para designar a utilização de feixes primários de iões, em FAB.

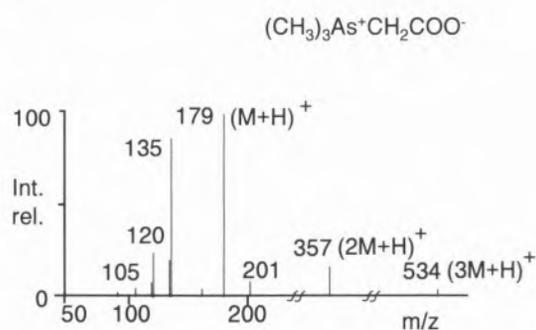
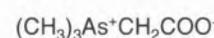


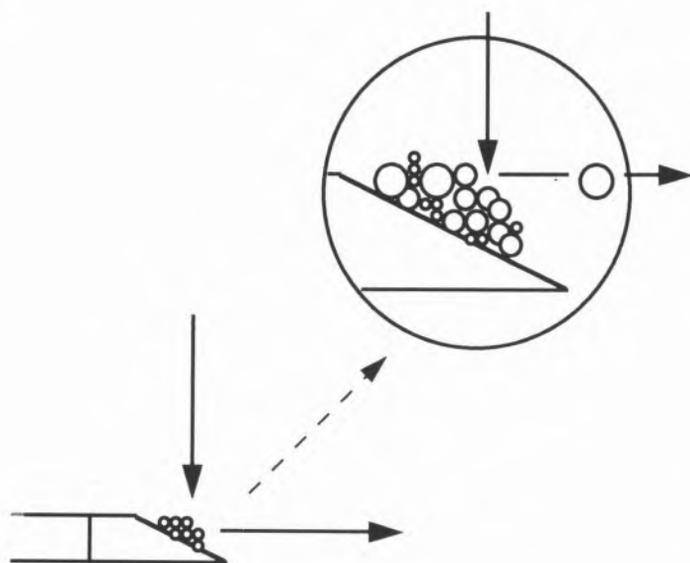
Figura 3. Espectro de massa FAB da arsenobetaina

### 1.3. Domínios de Aplicação

As principais aplicações foram de início no domínio das biomoléculas por se tratar em geral de compostos muito polares e termicamente instáveis, difíceis de ionizar por outros métodos, mas rapidamente se estenderam ao domínio dos compostos organometálicos e compostos de coordenação. Na Figura 3 encontra-se representado o espectro de massa FAB de um composto organometálico, neste caso particular a arsenobetaina. Convém, no entanto, mencionar que a existência de uma matriz líquida, que tem provado ser um sucesso para a análise de compostos orgânicos e bio-orgânicos, tem sido por vezes um problema para compostos inorgânicos, dada a dificuldade de solubilização de muitos destes compostos nessa matriz. Por esta razão, o crescimento das aplicações em química inorgânica tem sido mais lento.

É, no entanto, possível afirmar hoje em dia que se trata de uma técnica com aplicação em quase todos os campos em que a análise molecular é útil.

Figura 2. Representação esquemática da ionização em FAB



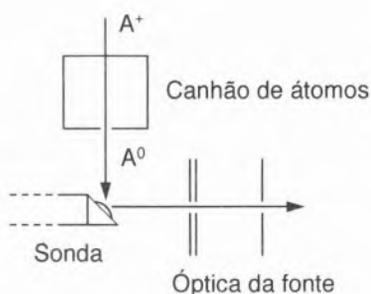


Figura 4. Representação esquemática de uma fonte FAB

## 2. INSTRUMENTAÇÃO

### 2.1. A Fonte FAB

A fonte FAB é constituída essencialmente por um canhão de átomos, em que os gases mais usados são xénon e argon e uma sonda com uma ponta metálica, que funciona como alvo (Figura 4). Os íons secundários produzidos pelo embate do feixe de átomos são extraídos por um eléctrodo extractor e focados por um sistema de lentes electromagnéticas que os dirige para o analisador

### 2.2. Canhão de Átomos

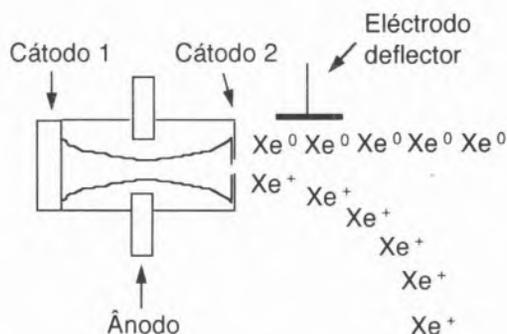


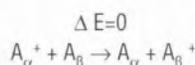
Figura 5. Esquema de um canhão de campo de sela

Inicialmente o feixe de átomos energéticos era obtido através da produção de um feixe de íons de um gás inerte, numa fonte de íons do tipo Impacto Electrónico, EI. Os íons do gás eram levados a passar por uma câmara com átomos do mesmo gás. Estes íons iam colidir com os átomos na câmara, tendo como resultado a formação de um feixe de átomos por transferência de carga.

Hoje em dia usam-se fontes mais compactas, de fácil montagem, em que

não é necessário existir uma câmara exterior para transferência de carga. Os íons remanescentes são deflectidos por meio de um método simples de deflecção electrostática. Existem vários modelos, sendo o de campo de sela, com cátodo frio, [8,9] um dos mais vulgarizados. Neste modelo (Figura 5) os electrões vão descrever trajetórias oscilantes entre dois cátodos, sob a acção de um campo electrostático. O feixe de íons é convertido num feixe de átomos com sensivelmente a mesma energia, por meio de mecanismos de transferência de carga com moléculas de gás não ionizado e de captura electrónica de electrões lentos ou de electrões secundários produzidos por bombardeamento do cátodo com íons.

De um modo geral tem-se que [10]:



Íons rápidos                      Átomos rápidos  
Energ. Cinética = V              Energ. Cinética = V

A corrente é controlada fazendo variar o fluxo de gás e a voltagem entre o ânodo e o cátodo.

### 2.3. Alvo

É constituído por uma pequena tira metálica, que pode ser aquecida e é colocada na extremidade da sonda. Quando introduzida na fonte vai interceptar o feixe de átomos a um ângulo fixo relativamente ao feixe de átomos e que irá depender do formato do alvo [11] e do tipo de instrumento. É em geral de aço inoxidável, mas também tem sido utilizado cobre, molibdénio e prata entre outras substâncias.

## 3. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ÍONS

A formação de íons em FAB resulta de mecanismos complexos que ainda não se encontram bem esclarecidos. Têm sido várias as teorias propostas para explicar esses mecanismos e sua ocorrência temporal (antes, durante ou pós bombardeamento), sendo múltiplos os exemplos na literatura apresentados como evidência para um ou outro caso. No actual estado de conhecimentos e sem prejuízo da ocorrência de outros mecanismos, admite-se que os íons formados em FAB têm essencialmente duas

origens: (i) Formados em solução antes do bombardeamento a partir de espécies pré-ionizadas (teoria dos íons pré-formados); (ii) Formados na fase gasosa durante a dissipação de energia do feixe primário, em que se dá a ionização de espécies neutras desadsorvidas. Ambos os fenómenos parecem participar no processo de emissão de íons, sendo a contribuição de cada um desses processos função das condições experimentais e da natureza da amostra.

Um amplo esclarecimento, no entanto, é extremamente dificultado por factores de vária ordem, tais como o desconhecimento da composição da fase gasosa acima do alvo e em especial da região de pressão elevada situada imediatamente acima, vulgarmente designada por "orla" (selvedge), ou da energia dos seus componentes. Para além destes factores, os íons que se observam no espectro não resultam exclusivamente de um processo de desadsorção puro e sim de uma sucessão de fenómenos em que não só a energia dos íons mas também a sua natureza química pode ser fortemente modificada.

### 3.1. Íons Pré-formados

O Modelo do Precursor [12], inicialmente desenvolvido para SIMS, pressupõe a existência na superfície, anteriormente a qualquer bombardeamento, de um precursor do ião secundário que vai ser ejectado. Como resultado da energia gerada na superfície na região próxima do impacto, irá dar-se a evaporação rápida ( $\approx < 10^{-12}$  s) dos precursores não fragmentados. Em FAB, a existência de espécies pré-ionizadas em solventes e/ou numa matriz líquida, os íons pré-formados, que corresponde à ideia de precursor, leva a que sejam directamente pulverizados diversos íons solvatados e íons da matriz. Vários têm sido os argumentos em favor deste mecanismo [13-16]. Muitos destes argumentos baseiam-se no aumento de intensidade da corrente iónica quer de moléculas protonadas quando aumenta a acidez da matriz, quer de aniões formados pela perda de um próton em soluções básicas. De facto tem-se verificado experimentalmente que o rendimento em íons secundários é mais elevado para sais orgânicos pré-formados e espécies protonadas e cationizadas. No entanto, recentemente surgiram outras explicações para esses efeitos [17], explicações

que envolvem variações de solubilidade, actividade superficial, volatilidade e química induzida pela radiação. Outros argumentos em favor de um mecanismo em solução são aqueles que envolvem a medição de propriedades da solução e as relacionam com a abundância relativa dos iões secundários. Um exemplo são as medições de condutividade realizadas por Huang e Wu [13]. Para estes autores, os iões secundários formados em FAB a partir de compostos iónicos e compostos polares resultam essencialmente de iões pré-formados em solução. Ainda em suporte da teoria dos iões pré-formados, é de mencionar o aparecimento de moléculas protonadas múltiplamente carregadas,  $MH^{2+}$  e  $MH^{3+}$ , tal como apareceram em soluções de insulina bovina em glicerol quando acidificadas por meio de ácidos fortes, reflectindo o pH da solução [14]. Tais processos de protonação múltipla raramente são observados em ionização química.

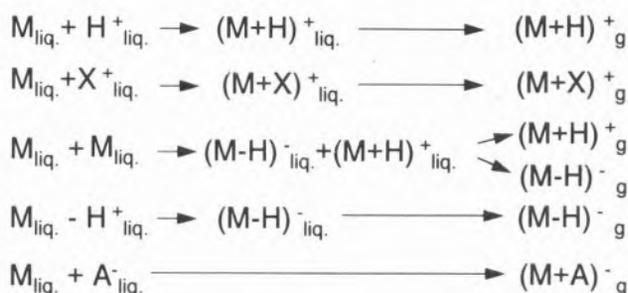
Em resumo, é hoje aceite que há iões formados em FAB que resultam da existência de iões pré-formados, como é o caso de compostos iónicos que existem como iões na solução e são detectados como iões. O problema consiste em saber em que medida e em que casos este processo é mais ou menos eficiente que os processos em fase gasosa, processos que também não podem ser excluídos.

### 3.2. Ionização em Fase Gasosa

Vários autores têm sugerido que a formação de iões em FAB ocorre em fase gasosa por meio de um processo de Ionização Química em que os iões da matriz actuam de um modo análogo aos iões do gás reagente [18,19]. Para além das mais variadas experiências para sustentar esta teoria, Budzikiewicz e colaboradores [19] procuraram demonstrar por meio de cálculos, uma vez que não é possível realizar medições directamente, que nas fontes FAB prevaleciam condições comparáveis às condições típicas de Ionização Química, CI.

Pode dizer-se que existe já um certo consenso de que, para espécies não iónicas, o principal mecanismo de formação de iões é o mecanismo em fase gasosa. Não se encontra no entanto ainda convenientemente esclarecido o local onde estas reacções ião-molécula se dão, se numa cavidade de gás energético ou na "orla" (selvedge), região de plasma entre a fase condensada e a fase gasosa, muito

### Iões pré-formados



### Fase gasosa

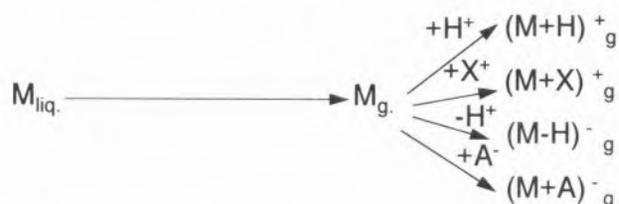


Figura 6. Mecanismos de formação de iões

quente e de pressão elevada, que se forma imediatamente acima da superfície líquida durante o bombardeamento. O modo como a emissão a partir do líquido se dá e se ela pode ser vista em termos de uma transição brusca de fase de um líquido com uma grande densidade energética, como por exemplo a sugerida no modelo de "explosão de fase" [20], permanece uma questão em aberto.

Na Figura 6 estão resumidamente indicados os principais mecanismos de formação de iões que ocorrem quer na fase condensada quer na fase gasosa.

## 4. PARÂMETROS RELEVANTES

### 4.1. O feixe primário

Apesar da importância do feixe primário na obtenção de espectros FAB, são raros os estudos em que é investigada a influência no espectro de parâmetros como a massa das partículas do feixe ou a sua energia. Uma vez que é essencial que a comparação seja feita sob condições controladas, a dificuldade na obtenção de resultados reprodutíveis, que resulta não só da natureza do próprio processo de pulverização como de variações que ocorrem no canhão de átomos, pode estar na origem do reduzido número de estudos realizados.

#### 4.1.1. Massa das partículas

Tem-se aceitado, embora de um ponto de vista muito genérico, que quanto maior a massa das partículas, mais eficiente é a produção de iões secundários. Esta afirmação deve ser usada com uma certa cautela, pois nem sempre é verdadeira. Num estudo usando xénon, árgon e néon [21], verificou-se que o xénon era mais eficiente que o árgon e o néon, para ionização de espécies polares, tendo-se concluído que o rendimento em iões pseudo-moleculares,  $[M+H]^+$ , era aproximadamente proporcional à massa das partículas, para essas espécies. Para espécies não polares a influência da massa das partículas já não parecia significativa, o que foi atribuído ao facto destas espécies não serem tão facilmente protonadas. Também se verificou que partículas de peso atómico elevado relativamente ao xénon não alteram significativamente a proporção de iões pseudo-moleculares no espectro, nem sequer são necessariamente mais eficientes para ionização de espécies de massa molecular elevada. Com o mercúrio (PA-200), por exemplo, os resultados que se obtiveram, em condições tanto quanto possível idênticas dadas as limitações inerentes, são sensivelmente semelhantes aos obtidos com xénon. Quanto a partículas poliatómicas de massa molecular  $>200$ , com o canhão de campo de sela não se tem conseguido obter um feixe de partículas eficiente [22].

#### 4.1.2. Energia do Feixe

A energia do feixe primário deve ser um factor a ter em conta na formação de iões secundários [23]. Com o aumento da energia do feixe tem-se observado, tanto no modo positivo como no modo negativo, o aumento do sinal em termos absolutos, até um dado valor de energia. O decréscimo observado para valores de energia elevados tem sido entendido como resultante da penetração profunda do feixe na superfície, fazendo com que a deposição de energia se dê numa região demasiado profunda para uma ionização eficiente das moléculas à superfície.

No entanto, também se verificou que apesar de haver um aumento da intensidade do sinal relativo aos iões secundários com o aumento da energia do feixe primário, ocorre um decréscimo da fragmentação. Para energias do feixe primário mais elevadas observa-se menos fragmentação devido à desadsorção de um maior número de iões moleculares de baixa energia, uma vez que, para energias mais elevadas do feixe primário, a transferência de energia se irá dar para um maior volume de amostra.

#### 4.1.3. Fluxo primário

Seria de esperar que o sinal da amostra aumentasse linearmente com o aumento de fluxo do feixe e a maior parte das experiências com FAB são realizadas para fluxos primários relativamente elevados. No entanto, a relação sinal/fluxo não é linear [23]. Para valores elevados de fluxo vai haver não só um aumento substancial da abundância dos iões da matriz como um aumento significativo do fundo ou ruído químico. Como resultado o limite de detecção irá subir.

Por outro lado, as reacções de redução induzidas pelo impacto do feixe, que ocorrem em maior ou menor grau, dependendo das características da amostra e da matriz, também vão aumentar com o aumento do fluxo.

### 4.2. A Matriz

É com razão que a matriz tem sido considerada como o parâmetro mais importante em FAB [24,25]. A sua importância é reconhecida não só pelo

facto de permitir a renovação contínua de moléculas intactas da amostra à superfície (i.e. de moléculas que ainda não sofreram alterações devido ao impacto), como também pelo papel fundamental que desempenha na formação dos iões. A matriz tem ainda como função promover a dissipação da energia resultante do impacto, de modo a permitir que as moléculas da amostra recebam uma quantidade de energia interna moderada.

#### 4.2.1. Propriedades

Resumidamente pode dizer-se que uma combinação dos fenómenos de evaporação da matriz, difusão das moléculas da amostra e sua solubilização, asseguram a renovação da superfície que vai ser bombardeada, devendo ao mesmo tempo dar-se a remoção dos produtos resultantes de reacções químicas induzidas pelo impacto das partículas primárias altamente energéticas, antes do impacto seguinte (auto-purificação). As propriedades físicas e químicas da matriz estão pois envolvidas em todas as etapas do processo de emissão de iões.

De entre os vários requisitos a que a matriz deve obedecer devem especialmente ter-se em conta os seguintes que são fundamentais [26]: (i) Deve dissolver o composto a ser analisado, com ou sem a ajuda de um co-solvente ou aditivo. Irá assim fomentar a difusão das moléculas do composto para a superfície. Em muitos casos em que a FAB parece falhar esse facto pode ficar a dever-se a uma reduzida solubilização da amostra. (ii) Deve ter volatilidade relativamente baixa, nas condições de vácuo do espectrómetro. Uma matriz muito volátil pode dar origem a espectros de curta duração. (iii) Idealmente não deve reagir quimicamente com a amostra ou deverá fazê-lo de um modo reprodutível e previsível. A matriz deve também ser um composto aprovado pelas normas de segurança, não deve causar a contaminação do espectrómetro de massa ou essa contaminação deve ser reduzida. Deve ainda ser um composto estável e de composição constante.

O glicerol tem sido a matriz mais exaustivamente usada, dadas as suas características (viscosidade, relativa volatilidade), mas também têm sido usadas muitas outras substâncias e a lista de possíveis matrizes já é vasta.

Para conseguir uma ionização eficiente da amostra seria, de facto, necessário conhecer as propriedades físicas e químicas tanto da amostra como da matriz, razão pela qual têm sido publicadas tabelas com valores de propriedades físicas para as matrizes mais usadas [27].

Pode, portanto, dizer-se que a selecção adequada da matriz para cada caso é condição essencial para obtenção de espectros FAB de boa qualidade.

#### 4.2.2. Acidez e basicidade

A acidez ou basicidade do solvente relativamente à amostra pode ser crítica para a produção de iões com intensidade significativa. É sabido que a adição de ácidos no modo positivo e a adição de bases no modo negativo aumenta frequentemente a intensidade dos iões  $[M+H]^+$  e  $[M-H]^-$  respectivamente. A explicação mais usual é a de que o aumento da intensidade do sinal resulta do aparecimento de iões pré-formados como resultado da adição de ácidos ou bases. É o que se observa no caso do vermelho de metilo quando ácido clorídrico ou hidróxido de sódio é adicionado à matriz glicerol [28]. No modo positivo por exemplo, a razão  $[M+H]^+/M^+$ , passa de 15,1 em meio ácido, para 7,6 e 6,7 respectivamente em meio neutro e meio básico. O efeito de pH observado, apesar de significativo é relativamente pequeno, o que se fica a dever ao facto do vermelho de metilo não ser um composto superficialmente activo. Também se observou, à semelhança de outros casos verificados na literatura, entre os quais se poderia citar como exemplo o efeito observado por Malorni e colaboradores [29] em soluções de péptidos após a adição de ácidos, que ao contrário das soluções neutras, as soluções ácidas e básicas permitiam a obtenção de um sinal mais duradouro. Neste caso particular atribuiu-se este fenómeno ao facto do vermelho de metilo possuir na sua estrutura tanto uma função ácida como uma função básica, pelo que a adição de uma base ou de um ácido poderia promover uma maior concentração à superfície de moléculas do composto. Por outro lado o possível ganho em sinal resultante das variações de pH poderia ser compensado pela baixa actividade superficial do composto.

## 5. EFEITOS DE SUPERFÍCIE

### 5.1. Actividade superficial e qualidade dos espectros de massa FAB

A existência de carga em solução constitui um importante factor para obtenção de espectros FAB. No entanto, uma substância pode possuir carga em solução e mesmo assim ser difícil obter um espectro de boa qualidade pelo facto de não ser superficialmente activa, isto é, de não fazer baixar acentuadamente a tensão superficial. É o caso por exemplo do vermelho de metilo, cujo sinal se apresenta extremamente instável em solução neutra [28]. Por outro lado, substâncias superficialmente activas podem ser rapidamente detectadas em quantidades da ordem dos ppm enquanto que outras que não possuem actividade superficial ou que têm uma actividade superficial negativa relativamente ao solvente permanecem sem serem detectadas, mesmo aumentando a sua concentração [30]. Além disso, substâncias que, quando puras, dão origem a espectros de massa, poderão não aparecer no espectro quando presentes em misturas de compostos superficialmente mais activos [31].

A actividade superficial é pois um factor que tem uma enorme influência no aparecimento de espectros de massa FAB.

É interessante verificar que a concentração micelar crítica, C.M.C., constitui um parâmetro importante no contexto da FAB. Assim, foi possível observar para um conjunto de surfactantes para os quais os valores da C.M.C. em glicerol são conhecidos que, com o aumento da cadeia, o valor da C.M.C. diminui enquanto que o sinal no espectro aumenta, indicativo de que estas substâncias tendem a povoar a superfície por ordem crescente do comprimento da mesma [32]. Por outro lado a C.M.C. corresponde também aproximadamente ao ponto em que o sinal do solvente desaparece do espectro de massa [33].

Os fenómenos de superfície têm pois extrema importância no aparecimento de espectros de massa FAB. Na ausência de outros efeitos, os espectros deveriam reflectir a composição da solução. No entanto é necessário ter em conta que um espectro pode ser representativo da superfície de uma solução e de que essa superfície pode ter uma composição muito diferente da solução.

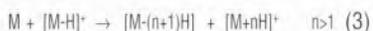
### 5.2. Importância da utilização de surfactantes

Os surfactantes podem ser usados para maximizar a corrente iónica para uma dada substância, mas é essencial que não contribuam com um espectro interferente próprio. Consegue-se uma interferência mínima quando se adicionam surfactantes negativamente carregados em experiências no modo positivo ou surfactantes positivamente carregados em experiências no modo negativo.

Por um lado a adição de surfactante pode originar, tanto no modo positivo como no modo negativo, a obtenção de espectros mais "limpos" uma vez que há uma redução nítida dos iões característicos da matriz [28,32]. Por outro lado a adição de surfactante, ao promover um transporte regular de iões e moléculas para a superfície, pode conduzir à estabilização da corrente iónica como se pode ver na Figura 7 para o vermelho de metilo em meio neutro [28].

Deve no entanto ter-se em conta que após adição do surfactante o ambiente químico em volta da amostra muda, o que pode ter consequências para o processo de ionização.

Entre outros efeitos que se podem observar, é ainda de mencionar o aumento da abundância de iões  $[M+nH]^+$  ( $n>1$ ) na presença de surfactante, para o qual irá contribuir o transporte regular para a superfície de moléculas e iões pré-formados pelas micelas, tendo sido propostos os seguintes mecanismos [28]:



Os surfactantes podem ainda ser usados para dominar a superfície de tal modo que a actividade superficial relativa dos componentes de misturas se torne irrelevante o que poderá ter como consequência uma nivelção do sinal [34].

Os surfactantes desempenham pois um importante papel na optimização de espectros de massa quando a técnica utilizada é uma técnica sensível à composição da superfície como é o caso da FAB.

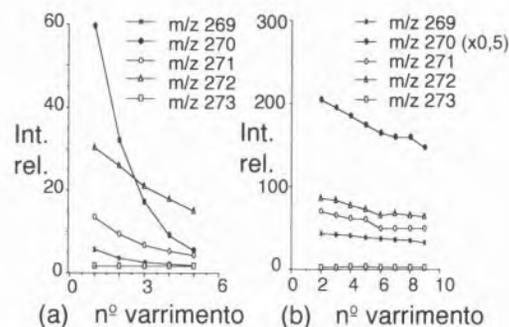


Figura 7. Evolução da intensidade de picos do vermelho de metilo, no modo positivo. (a) solução neutra e (b) solução neutra contendo sulfato de dodecilo e lítio, SDL.

## 6. FENÓMENOS DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

### 6.1. Mecanismos e correlações

Em Espectrometria de Massa FAB ocorrem com frequência, durante o bombardeamento, reacções químicas induzidas pelo impacto do feixe energético, as quais podem conduzir à alteração da estrutura das moléculas da amostra. De entre estas reacções merecem especial menção, pela importância de que se revestem, as reacções de redução da amostra. Ainda não foram bem estabelecidos os mecanismos através dos quais a redução ocorre, nem se sabe qual a contribuição exacta da matriz neste contexto, mas o fenómeno de redução é certamente facilitado pelo facto de, durante o bombardeamento, ocorrerem numerosas colisões na matriz. Estas colisões, que têm lugar durante o bombardeamento, conduzem à formação de espécies atómicas e radicais livres, libertação de electrões e abstracção de átomos de hidrogénio, o que vai obviamente facilitar os fenómenos de redução.

Para explicar os fenómenos de redução observados para várias classes de compostos, podem ainda citar-se genericamente sucessivas protonações e reduções por meio de um electrão e protonação múltipla seguida de redução por um ou dois electrões [35-37].

Foi igualmente sugerida uma correlação da intensidade do sinal com os potenciais de redução, como se pode ver na Tabela 1 para os corantes azul de metileno e rodamina [38]. O azul de metileno é o corante que sofre maior redução, tal como seria de esperar face aos valores de potencial de meia onda daqueles compostos.

**Tabela 1** – Correlação entre os potenciais de meia onda do azul de metileno e rodamina e a intensidade relativa de picos nos espectros de massa FAB destes corantes, usando várias matrizes

**Azul de metileno** ( $E_{1/2} = -0,205$ )  
284 ( $M^+$ )

	Matriz					
	Teórico	Glicérol	Tioglicérol	Sulfolano	HEDS	NBA
M	100	35	100	100	97	100
M+1	20	80	87	97	100	52
M+2	6	100	71	73	38	28

**Rodamina** ( $E_{1/2} = -0,825$ )  
443 ( $M^+$ )

	Matriz					
	Teórico	Glicérol	Tioglicérol	Sulfolano	HEDS	NBA
M	100	100	100	100	100	100
M+1	32	33	34	42	33	36
M+2	5	9	8	6	9	7

Teórico, contribuição isotópica teoricamente calculada; HEDS, Dissulfureto de hidroxietilo; NBA, Álcool Nitrobenzílico

A selecção da matriz também tem influência no mecanismo de redução, tal como se pode ver na tabela anterior. Assim a redução é máxima quando a matriz é glicérol, cujo potencial de redução é de  $\approx 0,1$  V [25] e mínima quando a matriz é o álcool nitrobenzílico, composto reconhecido pelas suas propriedades de captura de electrões.

Face aos resultados experimentais obtidos com várias matrizes, em especial para corantes com tendência a reduzir-se, foi sugerido [38] que o poder redutor da matriz decrescia pela ordem: Glicérol > Sulfolano > Tioglicérol > Dissulfureto de Hidroxietilo (HEDS) > Álcool Nitrobenzílico (NBA).

Este tipo de correlação não pode, no entanto, ser generalizada pois a redução que ocorre em FAB é um fenómeno complexo que pode ser influenciado por outros factores como parâmetros instrumentais e concentração da amostra. Contudo, o poder de uma dada matriz para reduzir drasticamente ou mesmo suprimir os fenómenos de redução da amostra, é amplamente reconhecido.

A selecção da matriz permite também optimizar a intensidade dos picos resultantes de processos específicos como é o caso dos picos devidos a fenómenos de redução da amostra.

Em resumo, a selecção cuidadosa da matriz pode conduzir à supressão de processos que ocorrem na fonte FAB e tornar-se extremamente útil não só para optimizar a informação que a espectrometria de massa FAB pode fornecer, como para permitir o estudo de processos químicos específicos.

## 7. DESENVOLVIMENTO E PERSPECTIVAS FUTURAS

### 7.1. Introdução de novas matrizes e aditivos

As propriedades físicas e químicas das matrizes clássicas têm sido publicadas em vários artigos de revisão, em geral com a indicação do tipo de compostos para que são mais adequadas. Tem igualmente vindo a ser estudada a utilização de compostos mais específicos, sendo regularmente apresentados novos candidatos a matrizes tais como álcoois de cadeia longa, ácido sulfúrico, éteres, etc.. No que respeita aos aditivos a lista também vai aumentando rapidamente, incluindo ácidos com actividade superficial e reagentes de oxidação-redução.

### 7.2. FAB de fluxo contínuo

O acoplamento das técnicas de cromatografia líquida à Espectrometria de Massa foi um desafio ganho na última década.

Na FAB de fluxo contínuo [39] a fonte do espectrómetro é, evidentemente, uma fonte FAB. A injeção da amostra pode ser feita em fluxo controlado do solvente, sendo a matriz adicionada através de um reservatório em que se encontra numa solução com o solvente ou a amostra pode ser adicionada directamente a partir do reservatório em que se encontra juntamente com a matriz e o solvente. Em qualquer dos casos a matriz é adicionada em pequena quantidade ( $\approx 5\%$ ). A detecção antes da amo-

tra entrar na fonte do espectrómetro faz-se normalmente por meio de um detector ultravioleta incorporado num Cromatógrafo Líquido de Alta Pressão, HPLC. A FAB de fluxo contínuo constitui um sistema que permite a identificação em misturas complexas de quantidades vestigiais de compostos polares, pouco voláteis e ou de massa molecular elevada, permitindo ainda seguir a variação da concentração de dada espécie durante processos químicos ou bioquímicos.

Recentemente têm vindo a realizar-se estudos para optimização das condições experimentais, incluindo o aquecimento da sonda.

### 7.3. Situação actual e Perspectivas futuras

Em virtude das suas potencialidades e grande simplicidade a FAB tem sido e continua a ser uma das técnicas de maior popularidade no domínio da Espectrometria de Massa.

Como conclusão pode dizer-se que esta técnica é usada essencialmente para obter informação de dois tipos:

— O primeiro, o mais usual e também o mais comum aos outros métodos de ionização, diz respeito à determinação de fórmulas estruturais e quantificação das amostras. A sua aplicação neste campo tem sido vasta com já foi referido. São ainda de prever futuros desenvolvimentos na aplicação desta técnica a outros métodos analíticos.

— O segundo diz respeito ao estudo de química das soluções e superfícies líquidas. São já vários os estudos que se podem encontrar na literatura, como por exemplo o seguimento da cinética de reacções enzimáticas [40] e de substituição isotópica [41] *in situ*, durante o bombardeamento. Trata-se de um campo que se encontra ainda em desenvolvimento.

Sendo previsível que os mecanismos de produção de iões na fase condensada venham a ser melhor entendidos, é de esperar que no futuro a selecção da matriz se possa fazer de um modo mais racional e que seja possível um melhor e mais efectivo controlo dos parâmetros que influenciam a obtenção dos espectros FAB.

\* Departamento de Química e Bioquímica  
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa  
Campo Grande, 1700 Lisboa

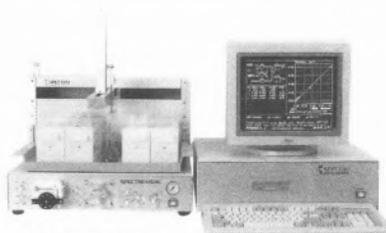
(Texto baseado na Aula de Agregação da Autora)

## REFERÊNCIAS

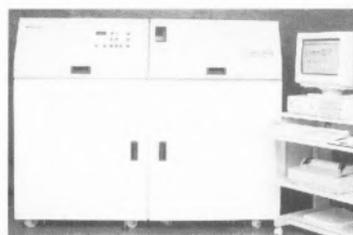
1. M. Barber, R.S. Bordoli, R.D. Sedgwick e A.N. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 325.
2. A. G. Harrison e R. J. Cotter em *Methods in Enzymology*, vol. 193: *Mass Spectrometry*, Ed. J.A. McCloskey, Academic Press, São Diego, 1990, p.3.
3. R. D. MacFarlane, *Acc. Chem. Res.*, **15** (1982) 286.
4. M. W. Thompson, *Philos. Mag.* **18** (1968) 377.
5. P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184** (1969) 383.
6. A. Benninghoven, D. Jaspers e W. Sichter-mann, *Appl. Phys.*, **11** (1976) 35.
7. W. Aberth e A. L. Burlingame, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 2915.
8. J. Franks e A. M. Ghander, *Vacuum*, **24** (1974) 489.
9. A.M. Hogg, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **49** (1983) 25.
10. M. Barber, R.S. Bordoli, G.J. Elliot, R.D. Sedgwick e A.N. Tyler, *Anal. Chem.* **54** (1982) 645A.
11. M.I. Bruce e M.J. Liddell, *Appl. Organomet. Chem.*, **1** (1987) 191.
12. A. Benninghoven, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **46** (1983) 459.
13. Q.-W. Huang e G.-L. Wu, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **70** (1986) 145.
14. L.R. Schronk e R.J. Cotter, *Biom. Environ. Mass Spectrom.*, **13** (1986) 395.
15. J. Inchaouh, J. C. Blais, G. Bolbach e A. Brunot, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **61** (1984) 153.
16. B.D. Musselmann, J. Throckwatson e C. K. Chang, *Org. Mass Spectrom.* **21** (1986) 215.
17. J. Shiea e J. Sunner, *Org. Mass Spectrom.*, **26** (1991) 38.
18. H. Munster, F. Theobald e H. Budzikiewics, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **79** (1987) 73.
19. E. Schröder, H. Münster e H. Budzikiewicz, *Org. Mass Spectrom.*, **21** (1986) 707.
20. J. Sunner, A. Morales e P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **86** (1988) 169.
21. H.R. Morris, M. Panico e N.J. Haskins, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **46** (1983) 363.
22. A.J. Alexander e A.M. Hogg, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **69** (1986) 311.
23. J.D. Reynolds e K.D. Cook, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1** (1990) 149.
24. C. Fenselau e R. J. Cotter, *Chem. Rev.*, **87** (1987) 501.
25. E. De Pauw, A. Agnello e F. Derwa, *Mass Spectrometry Reviews*, **10** (1991) 283.
26. J.L. Gower, *Biomed. Mass Spectrom.*, **12** (1985) 191.
27. K.D. Cook, P.J. Todd e D.H. Friar, *Biom. Environ. Mass Spectrom.*, **18** (1989) 492.
28. M.H. Florêncio e W. Heerma, *Org. Mass Spectrom.*, **28** (1993) 657.
29. A. Malorni, G. Marino e A. Miloni, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, **13** (1986) 477.
30. W.V. Ligon, Jr. em *Biological Mass Spectrometry* Ed. A.L. Burlingame e J.A. McCloskey, Elsevier, Amsterdão, 1989, p. 61.
31. S. Naylor, A.F. Findeis, B.W. Gibson e D.H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 6359.
32. W.V. Ligon, Jr. e S.B. Dorn, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **57** (1984) 75.
33. M.Barber, R.S. Bordoli, G.J. Elliot, R. D. Sedgwick e A.N. Tyler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79** (1983) 1249.
34. W.V. Ligon, Jr. e S.B. Dorn, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **61** (1984) 113.
35. C.W. Kazakoff, R.T.B. Rye e O.S. Tee, *Can. J. Chem.*, **67** (1989) 183.
36. R.L. Cerny e M.L. Gross, *Anal. Chem.* **57** (1985) 1160 (1985).
37. J.L. Aubagnac, R.M. Claramunt e D. Sanz, *Org. Mass Spectrom.*, **25** (1990) 293.
38. J.N. Kyranos e P. Vorous, *Biom. Environ. Mass Spectrom.*, **19** (1990) 628.
39. R.M. Caprioli (Editor) *Continuous-Flow Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*, John Wiley, 1990.
40. M. E. Harrison e M. A. Baldwin, *Org. Mass Spectrom.*, **24** (1989) 689.
41. S. Verma, S. C. Pomerantz, S. K. Sethi e J. A. McCloskey, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2898.


**SPECTROFLAME MODULA**

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

**SPECTROMERC**

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

**SPECTROMASS - ICP**

Espectrômetro de massa - ICP para análise de vestígios de elementos e isótopos.

**X-RAY**

Espectrômetro de fluorescência de energia dispersiva de Raio-X para determinação de elementos químicos em amostras sólidas e líquidas.


**EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.**

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

# Electroforese Capilar

R. J. N. BETTENCOURT DA SILVA, M. FILOMENA G. F. C. CAMÕES\*

**A Electroforese Capilar (CE) é uma técnica analítica recente cujo rápido crescimento se tem vindo a reflectir nas vendas de instrumentos e no número de publicações científicas. Implementando os princípios da electroforese clássica numa forma automática e simples, de forma a tornar possível a quantificação directa das amostras, esta técnica consegue separar componentes numa amostra pertencendo às mais diferentes categorias de massa molecular ou polaridade. Assim, pode separar amostras de iões inorgânicos, biopolímeros como DNA e proteínas e até moléculas neutras após adição de detergentes ao electrólito suporte. A adição de aditivos quirais como ciclodextrinas, torna possível a separação de enantiómeros.**

## 1. INTRODUÇÃO

Os princípios em que se baseia a Electroforese são conhecidos desde os inícios do século passado e as suas bases teóricas foram formuladas por Kohlrausch em 1897. O termo "Electroforese" (do grego  $\Phi\omicron\rho\rho\epsilon\sigma\theta - \alpha =$  ser

arrastado) só foi introduzido na primeira metade deste século e desde então tem-se desenvolvido uma técnica de separação baseada neste conceito. As diferentes velocidades de migração de partículas carregadas em solução, sob acção de um campo eléctrico, levou ao desenvolvimento de uma técnica adequada à separação de iões (Figura 1a).

Outras variantes desta técnica foram surgindo, todas elas baseadas nos mesmos fundamentos. Recentemente surgiu uma nova aproximação da electroforese que, por recorrer ao uso de suportes capilares, se designa por Electroforese Capilar. Esta variante nasceu sem qualquer ruptura da bem estabelecida técnica separativa; poder-se-á dizer que representou de certa forma um sopro de ar fresco que catapultou o uso dos princípios electroforéticos para os destaques das recentes publicações científicas.

O uso de capilares apresenta-se como uma vantagem, basicamente pelo facto de possibilitar uma maior dissipação do calor produzido por efeito de Joule, de forma que as separações poderão ser realizadas com altas tensões sem perda da qualidade dos resultados, tanto em termos de largura de banda como em estabilidade

térmica da amostra. Desta forma pode-se obter separações ao mesmo tempo mais resolvidas e mais rápidas quando comparadas com a aproximação clássica. Os resultados obtidos para eficiências, da ordem dos milhões de pratos teóricos por metro, levaram mesmo a reputar esta técnica como uma importante alternativa a outras técnicas separativas.

## Como surgiu a Electroforese Capilar?

Na década de 70 houve várias tentativas na redução das correntes de convecção produzidas em tubos abertos preenchidos por electrólitos livres. Uma das soluções mais bem sucedidas para este problema foi o uso de capilares de vidro ou Teflon de reduzido diâmetro (diâmetros internos entre 200 e 500 $\mu$ m). Nos finais dos anos 70 começaram então a aparecer excelentes trabalhos de Everaerts [1,2] em electroforese de zona de alta eficácia, que no entanto não atraíram muito interesse na comunidade científica. O trabalho que marcou definitivamente a expansão da electroforese capilar, resultou de um estudo realizado por Jorgenson e Lukacs [3] em 1981. As razões para este sucesso foram as seguintes: Jorgenson e Lukacs usaram o equipamento certo; com capilares de vidro de diâmetro igual a 75 $\mu$ m, bandas de injeção estreitas realizadas por electromigração (por uso de tensão - ver adiante), detecção por fluorescência de amostras apropriadas; com tudo isso conseguiram produzir um aparelho com 400000 pratos teóricos por metro, que originava picos simétricos e estreitos num curto espaço de tempo.

Depois da euforia dos primeiros trabalhos de Jorgenson e Lukacs que resultaram de um grande desenvolvimento, principalmente ao nível da instrumentação, parecia claro que teriam de ser resolvidos ainda alguns problemas associados com a injeção reprodutível e automática de alguns nl de amostra!. Desenvolveram-se assim as técnicas de injeção por pressão, pois eram as únicas capazes de introduzir a amostra no capilar sem discriminação de certos componentes.

Relativamente à detecção fizeram-se muitos trabalhos baseados em estu-

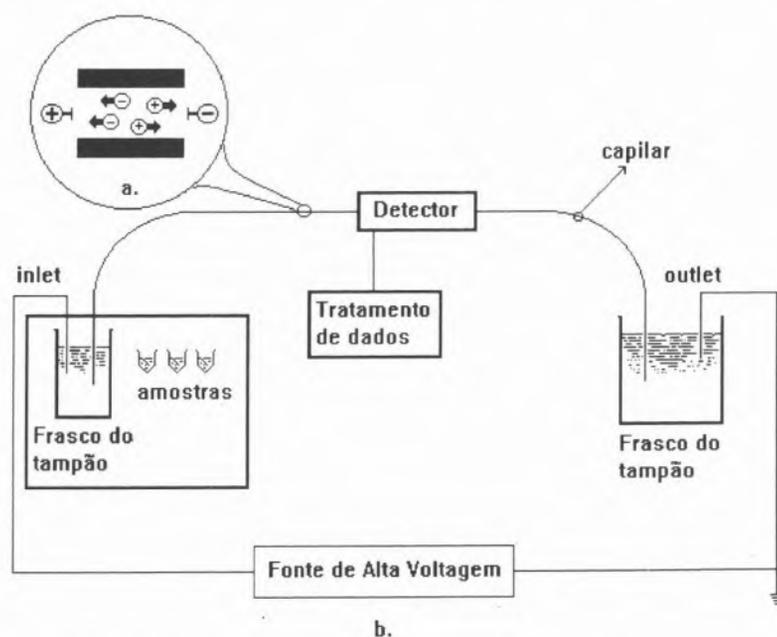


Figura 1: Instrumentação de Electroforese Capilar. a. Migração electroforética; b. Esquema de um instrumento de CE.

dos com vista à miniaturização da cromatografia líquida, que apetrecharam esta técnica com detectores electroquímicos, de espectrometria de massa, condutimétricos, por compostos marcados radioactivamente, detecção por indução de fluorescência LASER e a vulgar espectrofotometria UV/Vis [4].

### Em que consiste um instrumento de Electroforese Capilar?

De seguida iremos apresentar um esquema dos aparelhos de CE (Figura 1b) que já povoam muitos laboratórios.

O capilar de quartzo (diâmetro interno de 25-100µm) com comprimento de 20 a 100cm, faz de ponte entre dois vasos contendo uma solução tampão de pH (electrólito suporte). Introduce-se uma porção de amostra, da ordem dos nl, no extremo anódico do capilar. Isto é feito pela substituição do vaso de tampão pelo frasco contendo a amostra; por outras palavras o final do capilar é mergulhado na solução amostra (Figura 1b). Iremos descrever estes aspectos mais à frente em detalhe na secção "Instrumentação".

A migração da amostra é induzida pela aplicação de diferença de potencial nos extremos do capilar. Normalmente posiciona-se o detector junto ao cátodo para a análise de catiões.

A migração electroforética é sempre acompanhada por um fluxo electroosmótico (FEO) de determinada amplitude, e que contribui de forma passiva para o transporte das zonas de amostra, não ajudando na sua separação. O FEO é fortemente dependente do pH do tampão e das características da parede interna do capilar.

## 2. PRINCÍPIOS DA ELECTROFORESE CAPILAR

### 2.1. Migração Electroforética

Quando se aplica uma diferença de potencial (E) a uma solução de iões, estes vão-se mover com uma velocidade de  $v_{EF}$  que lhe é directamente proporcional (1).

$$v_{EF} = \mu_{EF} E \quad (1)$$

em que  $\mu_{EF}$  é a mobilidade electroforética do ião, que depende fortemente do ambiente que o rodeia. Assim, não existem métodos teóricos simples para prever o seu valor. A velocidade das zonas de amostra é determinada através do

conhecimento do tempo (t) que a amostra necessita para se deslocar da injeção até à janela de detecção; esse comprimento é designado por comprimento efectivo do capilar ( $L_{ef}$ ).

Antes dos iões atingirem esta velocidade constante  $v_{EF}$  são sujeitos a uma aceleração produzida pela força  $K_B$ .

$$K_B = zFE \quad (2)$$

em que F é a constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>) e z é a carga efectiva dos iões. Esta força  $K_B$  é então oposta por uma força de fricção  $K_R$  que vai aumentando à medida que aumenta  $v_{EF}$ , até que a anula. Segundo a lei de Stokes,  $K_R$  atinge aproximadamente o valor dado pela equação 3 (3).

$$K_R = 6\pi\eta r \quad (3)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade dinâmica [Pa s] e r é o raio de Stokes [cm]. Assim define-se a velocidade electroforética de migração por:

$$v_{EF} = zFE/(6\pi\eta r) \quad (4)$$

A separação electroforética é condicionada pelas diferentes mobilidades electroforéticas dos iões.

A carga efectiva do ião é definida pela diferença entre a sua carga formal e a carga oposta proveniente da dupla camada que rodeia o ião. Quando o ião migra, leva consigo essa dupla camada de forma que migra mais lentamente do que se poderia esperar pelos cálculos a partir da sua carga formal. Este fenómeno é conhecido pelo efeito electroforético e é maior para uma dupla camada difusa estreita. Esta dupla camada pode ser calculada pela teoria de Debye-Hückel, e a sua largura é inversamente proporcional à raiz quadrada da concentração do electrólito. Pode-se demonstrar que a carga iónica efectiva e assim a velocidade de migração, decrescem com o aumento da força iónica.

No caso de moléculas grandes com um raio maior que a largura da dupla camada, a mobilidade é independente do tamanho, desde que tenham composição similar, fazendo com que a separação electroforética seja mais difícil; a velocidade de migração de moléculas de DNA e de proteínas desnaturadas por SDS é idêntica em electrólitos puros; a separação só pode ser realizada quando a migração for influenciada pelo efeito de exclusão (ex: com geis).

Quando as espécies são só parcialmente ionizáveis (ex: ácidos e bases fracas) a mobilidade electroforética é fortemente dependente do grau de dissociação, pois as espécies vão estar ionizadas ou não, em etapas sucessivas (equilíbrio dinâmico).

### 2.2. Fluxo Electroosmótico

Em CE é muito comum o uso de capilares de sílica sem revestimento interno, sendo importante a interacção do solvente com a parede do capilar. À medida que se usam tampões de pH mais alto vai haver uma maior dissociação de grupos silanol na superfície do capilar, tornando-a mais carregada negativamente. Na ausência de um campo eléctrico exterior, há a formação de uma dupla camada (Figura 2a) em que a zona positiva é constituída por uma parte imóvel fortemente ligada à superfície do capilar e por uma parte móvel. A fronteira entre a fase estacionária e a fase móvel, é chamada plano de cisalhamento ("plane of shear") (Figura 2a) e o potencial do seu plano é chamado de potencial zeta ( $\zeta$ ).

Quando se aplica um campo eléctrico ao longo do capilar, a fase móvel vai começar a mover-se na direcção do eléctrodo carregado negativamente (Figura 2a), e os iões serão arrastados pelo solvente. Este fluxo é designado por fluxo electroosmótico (FEO). A velocidade do FEO ( $v_{FEO}$ ) é também definida pela Mobilidade Electroosmótica ( $\mu_{FEO}$ ) como se vê a seguir (5):

$$v_{FEO} = \mu_{FEO} E \quad (5)$$

Para uma dada combinação de capilar e solvente tamponizante define-se  $\mu_{FEO}$  como uma constante expressa por [4]:

$$\mu_{FEO} = \epsilon E \zeta / (4\pi\eta) \quad (6)$$

onde  $\zeta$  é o potencial Zeta;  $\epsilon$  é a constante dieléctrica do meio e  $\eta$  a viscosidade do meio [5].

Pode-se verificar que a variância radial do FEO é limitada pela largura da dupla camada, fazendo com que este tenha um perfil tanto mais plano quanto menos espessa for a dupla camada em relação ao diâmetro interno do capilar [6]. Assim este tipo de fluxo vai contribuir para uma redução da dispersão das zonas, quando comparadas com os sistemas que usam pressão como meio de

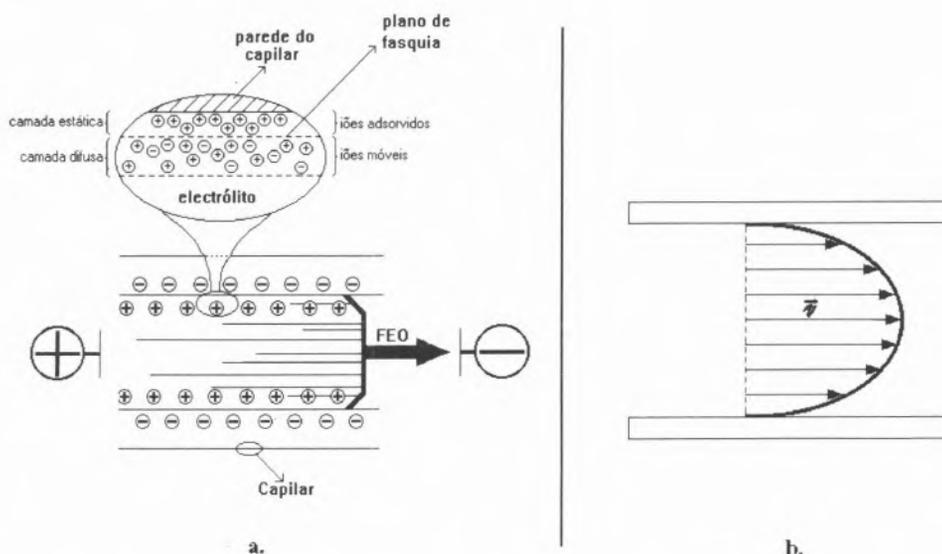


Figura 2: a. Os princípios do fluxo electroosmótico (FEO); b. Perfis de velocidade parabólicos para sistemas que transportam a amostra por pressão [ex: HPLC, LC, FIA ,etc.].

transporte das amostras (ex: HPLC, LC, FIA, etc.; perfil de velocidades parabólicas) (Figura 2b), melhorando o limite de detecção da técnica.

Uma outra vantagem deste meio de transporte é o facto de em capilares empacotados com bolas de vidro ou partículas de sílica gel, o FEO ser independente do diâmetro das partículas ou material de empacotamento. Assim, é teoricamente possível usar partículas muito pequenas (diâmetros menores que 1 µm) ou colunas longas, para separações cromatográficas. Este procedimento é conhecido por electrocromatografia (EC) e tem ganho um interesse crescente, pois combina a selectividade do HPLC com a eficácia de separação da CE.

Como veremos mais à frente, é possível modificar a direcção e/ou a amplitude do FEO num capilar de sílica pela alteração química da sua superfície. Estes processos também tornam os capilares bastante menos sujeitos à adsorção dos componentes da amostra, e assim úteis para a análise de proteínas.

### 2.3. Alargamento de banda

Como o perfil de velocidades em CE é plano devido ao fluxo electroosmótico, pode-se desprezar o seu efeito no alargamento de banda. Desta forma só é de ter em conta a difusão longitudinal da amostra.

O alargamento de banda (H), pode ser calculado pela equação 7, onde D é o

coeficiente de difusão da amostra no eletrólito suporte.

$$H = 2D/v = 2D/\mu E \quad (7)$$

Se usarmos a relação  $H=L/N$  podemos calcular o número de pratos teóricos (8), em que L é o comprimento do capilar e U é a diferença de potencial usada.

$$N = \mu U/2D \quad (8)$$

Deve-se mencionar que a mobilidade iónica é a combinação da mobilidade electroforética  $\mu_{EF}$  e da mobilidade electroosmótica,  $\mu_{FEO}$ . Giddings [7] mostrou que à temperatura ambiente a equação 8 se pode reduzir à equação 9.

$$N = 20zU \quad (9)$$

Quando se usam diferenças de potencial entre 100 e 500000 V, pode-se implementar separações de íons com cargas efectivas entre 1 e 10, com mais de 10 milhões de pratos teóricos por metro. Neste aspecto a CE não tem rivais. Esta previsão de altos números de pratos teóricos foi confirmada para a análise de moléculas de DNA em capilares cheios de gel (Figura 3b) [10]. No entanto as moléculas de DNA são um caso especial, visto que não interagem com a superfície do capilar porque têm carga negativa. Não se conseguiu este elevado número de pratos teóricos para a separação de proteínas, no entanto obtiveram-se mais de 500000 pratos teóricos quando do uso de capilares revestidos internamente. Uma adsorção na superfície do capilar, mesmo que pequena, leva a alterações locais do FEO e assim a uma distorção do perfil de fluxo. Desta forma aumenta o alargamento de banda. Adicionalmente, qualquer adsorção reduz a transferência de massa.

A mobilidade e o FEO aumentam com a diferença de potencial, tornando as análises mais rápidas. Como a amostra passa menos tempo na coluna, o alargamento de banda decresce e o número de pratos teóricos aumenta. No entanto quando se usam grandes diferenças de potencial, aumenta o aquecimento da solução por efeito de Joule. Dá-se assim um transporte de calor ao longo da parede do capilar, e formam-se gradientes radiais de temperatura e viscosidade. O arrefecimento do capilar

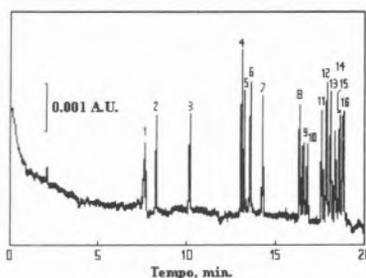
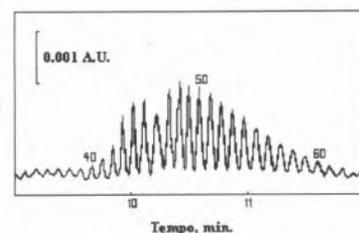


Figura 3a: Separação Electrocinética de fenóis com uma solução de SDS: (1) água, (2) acetil-acetona, (3) fenol, (4) o-cresol, (5) m-cresol, (6) p-cresol, (7) o-clorofenol, (8) m-clorofenol, (9) p-clorofenol, (10) 2,6-xilenol, (11) 2,3-xilenol, (12) 2,5-xilenol, (13) 3,4-xilenol, (14) 3,5-xilenol, (15) 2,4-xilenol, (16) p-etilfenol; solução micelar de 1 mmol de SDS em 20 ml de um tampão de borato-fosfato, pH=7.0; intensidade de corrente, 28 µA; comprimento de onda de detecção, 270nm; temperatura, 25°C.

Figura 3b: Separação de uma mistura de ácidos polideoxiligonucleotidos p-[dA]<sub>40-60</sub> por CGE. Solução tampão: 0,1M Tris / 0,25M Borato / 7M Ureia, pH=7,6; gel poliacrilamida, 6% T e 5% C; Intensidade de corrente 10,8 µA; comprimento de onda de detecção 260nm.



aumenta esse gradiente de temperatura, mas é necessário para evitar o sobreaquecimento. As diferenças de viscosidade entre o centro do capilar e a sua parede levam assim a diferentes migrações da amostra, e portanto a um alargamento de bandas e perda de resolução.

A única solução para esta formação de gradiente de temperatura é o uso de capilares de menor diâmetro. Num tubo cilíndrico as diferenças de temperatura entre o centro e as paredes do capilar aumentam com o quadrado do diâmetro do capilar. Por essa razão usam-se capilares extremamente estreitos (diâmetros internos de 25-100 µm) em CE. Esta redução de diâmetro leva no entanto à existência de percursos ópticos reduzidos quando da detecção espectrofotométrica. Uma outra alternativa a este método é o uso de tampões de baixa concentração e/ou baixa condutividade. Deve-se no entanto evitar que o tampão tenha uma condutividade muito diferente da da amostra (neste caso inferior), sob pena da distorção das zonas da amostra e redução da eficácia da separação.

A mobilidade dos iões do tampão deve também ser menor que a dos componentes da amostra, para se obterem picos estreitos e simétricos em vez de picos triangulares com grandes caudas que levariam a baixas resoluções.

Desta forma a otimização da eficiência de separação em CE tem que ter em conta a influência do efeito de Joule, diferenças da condutividade das zonas de amostra e electrólito, e a sensibilidade na detecção de forma à obtenção de altas resoluções e reduzidos tempos de análise.

### 3. AS DIFERENTES MODALIDADES DA ELECTROFORESE CAPILAR

O desenvolvimento da electroforese levou ao aparecimento de um sem número de variantes, todas elas baseadas nos mesmos princípios. Mais tarde, com o surgimento da CE todas estas ideias foram implementadas em suportes capilares. Podemos dividir estes modos em quatro grupos diferentes consoante o electrólito usado:

- Electroforese Capilar de Zona (CZE);
- Electroforese Capilar de Fronteira Móvel (CMBE);
- Isotacoforese Capilar (CITP);
- Focagem Isoeléctrica Capilar (CIEF);

Podemos encontrar outras técnicas híbridas destas que combinam o princípio electroforético com outros conceitos:

- Electroforese Capilar em Gel (CGE) que combina CZE com os princípios da exclusão molecular;
- Cromatografia Capilar Electrocinética Micelar (MECC) que combina a CZE com a partição de fases com recurso a detergentes em concentrações superiores à concentração micelar crítica;
- Electrocromatografia (EC) que combina a CZE com a cromatografia líquida pelo uso das fases estacionárias da última.

Estas técnicas são designadas de modos diferentes, o que não impede que os seus princípios sejam usados em outros meios separativos (e.g. Electroforese de Zona e Focagem Isotacoforética em Gel). Iremos de seguida descrever cada um destes modos (Figura 4).

#### 3.1. Electroforese Capilar de Zona (CZE)

A Electroforese Capilar de Zona é a variante mais simples e amadurecida da Electroforese Capilar. O capilar é preenchido com um tampão conhecido, designado por electrólito suporte. De seguida, introduz-se uma pequena zona de amostra nessa solução e aplica-se um campo eléctrico exterior no sistema. Este procedimento leva ao movimento dos iões que se encontram no tampão, também em movimento (pode-se reduzir drasticamente o movimento do tampão por uso de condições experimentais específicas). Cada um desses iões vai-se mover a diferentes velocidades (iões com diferentes mobilidades) de

forma que podem ser separados pela extensão temporal suficiente da aplicação desse campo eléctrico exterior. Os diferentes iões dão diferentes zonas (razão da designação deste modo), e algumas delas vão passar pelo detector "on-line". Os aniões migram na direcção oposta dos catiões, e se o FEO não for suficientemente grande (ver atrás) só iremos detectar o tipo de iões que migram para o eléctrodo que se encontra na direcção do detector.

A electroforese capilar de zona com capilares sem revestimento é uma técnica particularmente adequada à separação de moléculas pequenas com carga permanente. Assim, é possível separar, sem grandes problemas, ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, ácidos sulfónicos, aminoácidos, fenóis, nucleótidos, aminas, açúcares e ácidos de açúcares. A separação de moléculas carregadas com resíduos hidrofóbicos relativamente grandes é melhorada pela adição de SDS, o que foi provado para alguns ácidos sulfónicos aromáticos [5].

#### 3.2. Electroforese Capilar de Fronteira Móvel (CMBE)

A Electroforese Capilar de Fronteira Móvel (CMBE) é uma técnica analítica de valor limitado, talvez devido ao facto de ainda se tratar de uma técnica relativamente recente. Nesta variante a amostra é continuamente introduzida num capilar cheio de electrólito frontal. Este electrólito frontal contém um ião com carga de sinal igual ao componente a separar e uma mobilidade efectiva maior. Quando se aplica o campo eléctrico, os componentes começam a migrar e depois de



Figura 4: Revisão esquemática dos modos de Electroforese Capilar. ES- electrólito suporte; EF- electrólito frontal; ET- electrólito terminal; A e B são os componentes da amostra.

um certo período o componente de mobilidade superior (B), vai formar uma zona pura na frente da amostra, seguida por uma zona mista contendo A e B (Figura 4).

### 3.3. Isotacoforese Capilar (CITP)

Na Isotacoforese Capilar (CITP) faz-se a introdução duma porção discreta de amostra entre dois electrólitos diferentes; o electrólito frontal e terminal. Ambos estes electrólitos contêm uma espécie iónica com carga do mesmo sinal que os componentes a separar. Os iões frontais e terminais têm respectivamente mobilidades efectivas superiores e inferiores às dos iões da amostra a separar. Assim teremos de separar aniões e catiões em duas análises diferentes.

Quando o sistema atinge o estado estacionário, todos os iões migram com a mesma velocidade e encontram-se separados num número discreto de zonas que estão em contacto directo entre si e organizam-se de acordo com a sua mobilidade efectiva. Como todas as zonas se deslocam com uma velocidade idêntica e constante, estabelece-se um gradiente de potencial em degraus ao longo das zonas consecutivas. Poder-se-á usar este gradiente de potencial (E) como forma de detecção (Figura 4).

De acordo com Kohlraush [6], a concentração de cada zona é directamente relacionada com a concentração dos iões frontais. Um outro aspecto importante deste modo, é que as zonas de amostra têm propriedades auto-correctoras em relação ao alargamento de zona por dispersão. Cada zona tem uma concentração constante, de forma que o comprimento destas bandas fornece-nos informação quantitativa. A altura dos degraus de potencial, que é função da mobilidade efectiva do componente e do ião frontal, pode fornecer-nos tanta informação quantitativa como qualitativa. Esta técnica foi usada principalmente para a separação de iões inorgânicos e ácidos carboxílicos. O método não é usado com frequência devido aos problemas envolvidos na detecção e à dificuldade da escolha dos electrólitos adequados a uma amostra desconhecida.

Como a CITP produz uma concentração das amostras, pode ser usada como pré-concentrador antes de uma separação por outras CE/s ou HPLC.

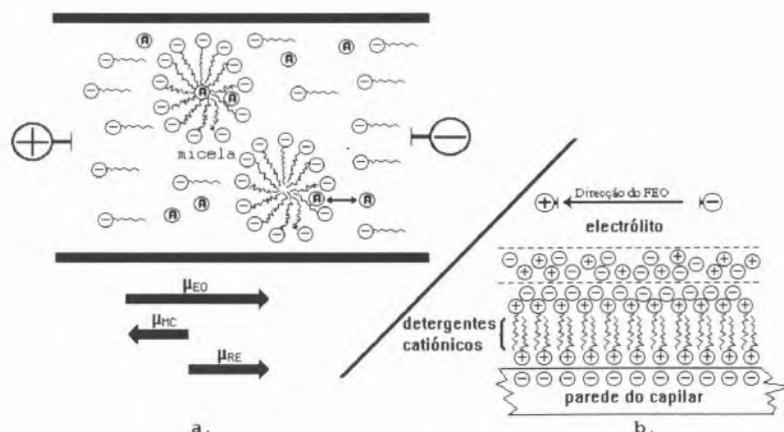


Figura 5: a. Representação esquemática da Cromatografia Capilar Electrocinética Micelar (MECC). A=componentes da amostra,  $\mu_{EO}$ =mobilidade electroosmótica;  $\mu_{MC}$ =mobilidade micelar;  $\mu_{RE}$ =mobilidade resultante. b. Representação esquemática do FEO revertido pela acção de detergentes catiónicos.

### 3.4. Focagem Isoelétrica Capilar (CIEF)

A Focagem Isoelétrica Capilar (CIEF) é um modo usado para separar analitos anfotéricos, como proteínas, baseando-se nos seus diferentes pontos isoelétricos (pI). Nesta técnica dá-se a migração dos componentes do analito num gradiente de pH até que atingem, imóveis, um pH que iguala o seu pI. Consiste portanto, no encher do capilar com a solução amostra em mistura de anfólitos; introduz-se uma solução tampão ácida no lado do ânodo e uma solução tampão básica do lado do cátodo. Quando se aplica uma diferença de potencial neste sistema há a formação de um gradiente de pH estável e a consequente focagem do analito [12]; ou seja, ao contrário da IEF clássica, dá-se a formação do gradiente de pH e focagem ao mesmo tempo. De início observam-se correntes altas que decrescem ao longo do processo até se atingir um patamar indicador do final da focagem. Depois procede-se à extração das zonas focadas e imóveis do capilar por intermédio de pressão ou por alteração do pH no capilar, de forma a transportá-las até à janela do detector.

Nesta técnica são usados capilares revestidos, com vista a evitar a destruição do gradiente de pH pelo FEO. Uma outra alternativa é o uso de tampões em polímeros altamente viscosos, mais adequada para sistemas de pH elevado.

### 3.5. Cromatografia Capilar Electrocinética Micelar (MECC)

A Cromatografia Capilar Electrocinética Micelar (MECC) baseia-se na adição de um detergente (ex: Dodecilsulfato de Sódio - SDS) ao electrólito suporte, a uma concentração superior à concentração micelar crítica (CMC). Como as micelas formadas apresentam uma carga negativa, migram a velocidades reduzidas na direção do ânodo. Quando a velocidade do FEO excede a velocidade absoluta das micelas, estas deslocar-se-ão em direção ao cátodo. De facto, estamos em presença de duas fases móveis: uma fase hidrofílica aquosa de velocidade superior e uma fase hidrofóbica representada pelas micelas, que se move a velocidade inferior (Figura 5a). Esta variante permite uma separação de solutos neutros (ex: fenóis - Figura 3a [8]) baseada nas diferentes afinidades destes em relação à fase hidrofóbica do interior da micela. A Presença de SDS pode também beneficiar a separação de analitos carregados, devido à adição de um outro conceito de separação baseado nos princípios da cromatografia. No entanto, a sua ligação com as micelas reduz-lhes a velocidade de migração. Deve-se também referir que o alargamento de banda é mínimo devido às altas velocidades de associação e dissociação. ... também possível a separação de compostos neutros por uso de detergentes em concentrações submicelares. Foi implementada a separação de compos-

tos quirais pela adição de componentes quirais a um tampão contendo SDS [9]. Também se usam altas concentrações de ureia e ciclodextrinas para melhorar a solubilidade de compostos aromáticos nos tampões aquosos. Esta técnica portanto apresenta-se com bastantes recursos o que a torna muito versátil e com bastantes aplicações.

### 3.6. Electroforese Capilar de Gel (CGE)

Na Electroforese Capilar de Gel (CGE) a separação é melhorada pelo enchimento do capilar com um gel polimérico peneirador. A electroforese de gel clássica usava geis como material anti-convectivo de forma a reduzir os alargamentos de banda de origem térmica. Na CGE usa-se esta matriz também como peneira molecular devido aos microporos do gel. Quando se usam geis poli-acrilamidas, é possível controlar o tamanho do poro pelo controlo da razão monómero/agente de cruzamento, de forma que o gel pode ser gerado tendo em conta o tamanho das moléculas a analisar.

A CGE tem definitivamente vantagens em relação à electroforese de gel convencional visto que pode produzir separações rápidas se usarmos altas tensões e suportes de reduzido diâmetro, como são os capilares. Assim o efeito térmico não é tão problemático. Apesar das propriedades anti-convectivas do gel, o aquecimento pode sempre produzir a degradação da amostra.

Por outro lado, como o gel possui uma carga intrínseca, este tenderá a mover-se ao longo do capilar durante o processo electroforético, reduzindo a eficiência do processo. Pode-se evitar este último fenómeno ligando covalentemente o gel às paredes do capilar. Deve-se também ter em conta que os geis usados têm de ser transparentes ao comprimento de onda desejado. Um dos exemplos mais flagrantes do seu sucesso foi a separação de fragmentos de DNA com alta resolução [10] (Figura 3b).

### 3.7. Electrocromatografia (EC)

A Electrocromatografia é talvez a variante menos focada da electroforese capilar, e baseia-se no uso de fases estacionárias de cromatografia líquida (LC) em que o transporte das amostras é feito pelo FEO. Assim o transporte por pressão, usual em LC e que desenvolve um perfil de velocidades parabólico (Figura 2b), é substituído pelo uso dum campo eléctrico que não produz esses alargamentos das bandas da amostra. O perfil de velocidades desenvolvido por este sistema de transporte é plano, independentemente do tipo de empacotamento usado, não havendo os problemas de quedas de pressão em LC e HPLC quando se usam empacotamentos muito densos ou capilares longos. Esta técnica combina assim a alta selectividade do HPLC com a alta eficiência da CE, em que são acoplados no mesmo sistema dois princípios de

separação: por partição entre uma fase estacionária e uma fase móvel, e por electromigração. Ainda não se provaram experimentalmente as vantagens teóricas desta variante; não existe uma redução substancial da altura dos pratos teóricos em relação à HPLC e a detecção já não pode ser feita no capilar de separação como em CE devido ao empacotamento da coluna. Portanto estes sistemas passam a sofrer dos mesmos problemas da micro-HPLC resultantes do acoplamento do detector ao capilar de separação.

## 4. ELECTROFORESE EM CAPILARES DE SUPERFÍCIE MODIFICADA

O FEO pode ser controlado pela modificação química ou revestimento dinâmico da superfície do capilar. Reduz-se a adsorção dos componentes da amostra e melhora-se a reprodutibilidade da análise.

### 4.1. Capilares Dinamicamente Modificados

O método mais simples de modificar a superfície de capilares de quartzo é pela adição ao tampão de um componente que se adsorva preferencialmente aos grupos silanol. A camada resultante influencia o FEO e também reduz a adsorção devido à repulsão electrostática ou hidrofóbica. Como se mostra na Figura 5b, o uso de detergentes catiónicos leva à formação de uma dupla camada em que as cargas positivas estão viradas para o interior do capilar, o que resulta na inversão do FEO. Esta técnica permite a separação de aniões de migração rápida quando o campo é também invertido [11].

Quando se inverte o FEO, é possível detectar e determinar simultaneamente os aniões rápidos e lentos numa única análise (Figura 6). É possível a análise de aniões inorgânicos e orgânicos na ordem dos ppm, com detecção UV indirecta. Usa-se o cromato como absorvedor UV e o capilar é revestido com brometo de cetiltrimetilamónio. Deve-se evitar que o detergente se encontre a uma concentração superior à sua concentração micelar crítica.

Também se usam cargas superficiais positivas para a separação de proteínas. A adsorção de proteínas catiónicas é assim evitada pela repulsão electrostática

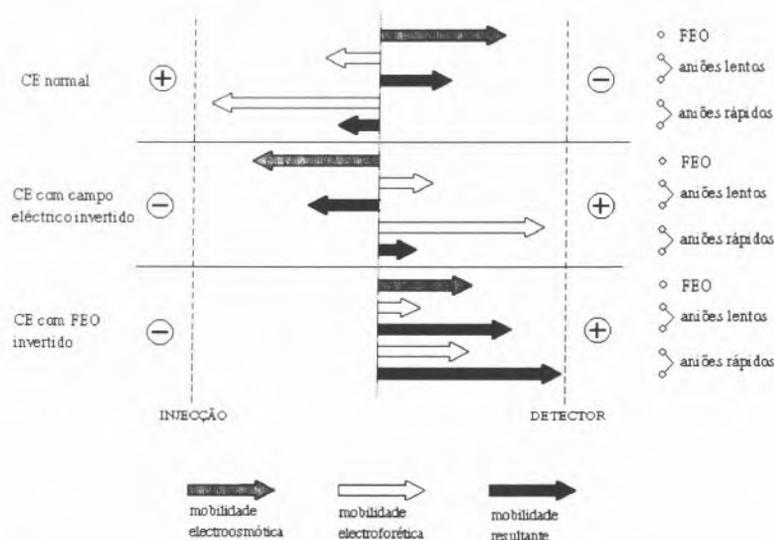


Figura 6: Migração de aniões com FEO normal e invertido.

das paredes revestidas tanto por estes detergentes como por revestimentos com etilenoimina, que pode também formar ligações cruzadas com a superfície.

#### 4.2. Capilares Quimicamente Modificados

Foram usadas as técnicas desenvolvidas para cromatografia gasosa (revestimento polimérico) e métodos usados na modificação das superfícies de gel de sílica (reações de sililação, polimerização superficial) para a modificação química dos capilares de sílica para CE. A Tabela I contém uma lista dos métodos de revestimento mais importantes e as suas áreas principais de aplicação bem como as zonas de estabilidade desses revestimentos.

TABELA I

Apanhado de alguns revestimentos de capilares.

Revestimentos	Zona de pH	Aplicações
<i>Convencionais:</i>		
trimetilsilil	7	moléculas pequenas
trimetilsilil	9	MECC
RP-C8 (n-octilsilil)	9	proteínas
polietilenoglicol	3-5	proteínas
polietileno maltose	3-7	proteínas
<i>Poliméricas:</i>		
poliacrilamida linear até 10	2-8 IEF	proteínas
polietilenimina	3-11	proteínas
1-vinil-2-pirrolidina	2-6	proteínas
polimetilsiloxano (OVI)	7	MECC
polisiloxano / $\beta$ -ciclodextrina	7	separações quirais

A maior limitação dos revestimentos preparados por silanização é a sua limitada estabilidade a elevados valores de pH.

Uma vantagem do uso de capilares revestidos é a maior constância e reprodutibilidade do seu FEO. A maior área de aplicação de capilares revestidos é, para além da separação de proteínas, o seu uso em Cromatografia Electrocínética Micelar (MECC), onde o FEO tem de ser reduzido para a obtenção de tempos de residência maiores.

#### 5. INSTRUMENTAÇÃO

Os primeiros instrumentos comer-

ciais de electroforese capilar apareceram em 1988, e tem vindo a crescer o número de empresas que fornecem esse tipo de equipamento. A maioria dos instrumentos são bastante similares residindo as maiores diferenças nas formas de introdução da amostra e no número de detectores disponíveis.

#### Injecção

A injecção da amostra é uma etapa fulcral para o desenvolvimento de análises em CE, principalmente na implementação de ensaios quantitativos. Os volumes de injecção em CE são muito pequenos, entre 10 e 50 nl (comparável aos 10 nl de uma gota de água dispersa no nevoeiro). Assim, teve de se investir bastante no desenvolvimento desses sistemas. Os mais comuns são:

- A. Injecção Hidrodinâmica:
  - i) Pressão;
  - ii) Vácuo;
- B. Injecção Hidrostática (Gravidade),
- C. Injecção Electrocínética;

**A. INJECCÃO HIDRODINÂMICA:** A injecção hidrodinâmica é uma ferramenta muito versátil e frequentemente usada em CZE, o volume injectado é definido pela lei de Hagen-Poiseuille:

$$V = \Delta P d^4 \pi t / (128 \eta L) \quad (10)$$

onde V é o volume injectado;  $\Delta P$  é a pressão aplicada, d é o diâmetro do capilar; t é o tempo de injecção,  $\eta$  é a viscosidade do tampão e L é o comprimento total do capilar. O parâmetro mais difícil de obter é  $\Delta P$ , devido às variações da pressão atmosférica. Comparando com os sistemas de injecção de "loop" fixo comuns em HPLC, esta técnica é potencialmente mais sujeita a variações em diferentes análises e especialmente em dias consecutivos.

**B. INJECCÃO HIDROSTÁTICA:** A injecção hidrostática é um caso particular das injecções por pressão. Neste caso, a diferença de pressão entre os dois extremos do capilar é produzida pela diferença em altura  $\Delta h$  dos níveis dos líquidos dos dois frascos (inlet e outlet). Se o capilar estiver preenchido com líquido, vai haver um fluxo do nível mais alto (inlet) para o mais baixo (outlet); este fenómeno é denominado de efeito sifão. O volume injectado (V) depende da densidade do electrólito ( $\rho$ )

através da equação:

$$V = \rho g \Delta h d^4 \pi t / (128 \eta L) \quad (11)$$

onde g é a constante gravitacional. Esta equação é semelhante à equação (10), em que  $\Delta P = \rho g \Delta h$ .

#### C. INJECCÃO ELECTROCÍNÉTICA:

Na injecção electrocinética os analitos são transportados para o capilar pela aplicação de um campo eléctrico. Estes podem entrar no capilar de duas formas:

- Passivamente pelo FEO (moléculas neutras);
- Activamente pela mobilidade electrofóretica dos iões;

Pode-se definir aproximadamente o volume de injecção (VC) como:

$$VC = (m_{FEF} + m_{FEO}) \pi r^2 Et \quad (12)$$

O volume é diferente para cada analito e leva a uma disposição diferencial dos componentes da amostra na porção injectada; um grande valor de  $m_{FEO}$  pode reduzir estas diferenças. No entanto, na prática, o cálculo destes volumes de injecção é muito difícil, porque o seu valor depende da concentração e mobilidade de todos os outros iões do sistema.

\* CECUL - Departamento de Química - FCU Lisboa.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. F. E. P. Mikkers, F. M. Everaerts, T. P. E. M. Verheggen, *J. Chromatogr.* **169** (1979) 1.
2. F. E. P. Mikkers, F. M. Everaerts, T. P. E. M. Verheggen, *J. Chromatogr.* **169** (1979) 11.
3. W. Jorgenson, K. D. Lukacs, *Anal. Chem.* **53** (1981) 1298.
4. H. H. Lauer, J. B. Ooms, *Anal. Chem. Acta*, **250** (1991) 45.
5. H. Engelhardt, W. Beck, J. Kohr, T. Schmitt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 629.
6. R. J. N. B. da Silva, *Capillary Electrophoresis I. Lauerlabs B.V.*, 1993.
7. J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, Wiley, New York, 1991.
8. S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 113.
9. A. Dobashi, T. Ono, S. Hard, J. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 1984.
10. A. Guttman, A. S. Cohen, D. N. Heiger, B. L. Karger, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 137.
11. R. J. N. B. da Silva, M. F. G. F. C. Camões, *Efeito tampão para a separação de aniões em Electroforese Capilar*, XIV Encontro Nacional da S. P. Q., 1994.
12. J. R. Mazzeo, I. S. Krull, *Anal. Chem.*, **63** (1991) 2852.



## LABORATÓRIO ACREDITADO NP 45001

### Ensaio Acreditados:

- Ensaio de Amortecimento do Pêndulo (Köning) - NP 2400
- Determinação do pigmento para blocos de 100µm - NP 684
- Determinação do tempo de escoamento, através de copos de escoamento - EN 535
- Ensaio de dobragem com mandril cónico - pr NP 3353
- Determinação das matérias voláteis e não voláteis - NP 3026
- Determinação da dureza barcol - NP 2121
- Determinação do rendimento de aplicação normal (natural). Aplicação à trincha - pr NP 3632
- Apreciação de aderência. Método da quadricula - NP 1903
- Medição da viscosidade com o viscosímetro de Stormer - NP 234
- Determinação da resistência ao nevoeiro salino neutro - pr NP 3629
- Medição do brilho especular de revestimentos por pintura não metálicos a 20° e 60° - pr NP 3631
- Ensaio de comparação de cor, utilizando o espectrofotómetro no visível - ISO 7727-1/2/3
- Determinação da massa volúmica e do poder de cobertura de uma tinta - NP 256
- Determinação de ensaios mecânicos: tracção, compressão e flexão - NP 1198, 2123, 2217
- Determinação da espessura da película - NP 1884
- Determinação dos tempos de secagem superficial e de endurecimento - Método Interno nº 3
- Determinação do teor em veiculo fixo - NP 185
- Ensaio de envelhecimento acelerado, utilizando o aparelho de Q.U.V. - ASTM G 53
- Análise qualitativa por cromatografia em fase gasosa em coluna capilar. Método comparativo. - Método Interno nº 6
- Análise qualitativa por espectroscopia do infravermelho. Método comparativo. Método Interno nº 7
- Análise qualitativa de elementos, com número atómico superior a 11, por espectrofotometria de fluorescência de raios X. - Método Interno nº 8



LABORATÓRIO  
ACREDITADO

CERTIFICADO N. 94 / L. 113  
EMITIDO PELO  
INSTITUTO PORTUGUÊS  
DA QUALIDADE

# O Significado da Química no Estudo das Plantas

MARIA E. WEBB\*

A compreensão da importância de relacionar os efeitos da componente química dos vegetais no Homem com a morfologia destes teve, possivelmente os seus inícios com o advento da Agricultura. A necessidade de poder distinguir as plantas comestíveis das não comestíveis devido, por exemplo, à sua toxicidade, levou o Homem a agrupá-las, de forma a poder comunicar a sua experiência a outros membros da sociedade. De igual modo, a utilização das plantas para fins medicinais e na preparação de cosméticos veio, a pouco e pouco, aumentando o número não só de grupos como também o de elementos dentro de cada grupo. Poucas destas designações chegaram até aos nossos dias podendo, no entanto ser ainda encontradas naquilo que se designa por taxonomias populares. Embora as correlações entre caracteres químicos e morfológicos sejam muito anteriores, Hipócrates (460-355 a.C.) é considerado como tendo sido o primeiro a efectuar uma lista de plantas de acordo com os seus usos medicinais e alimentares.

Várias compilações deste género foram surgindo, existindo em cada uma delas em menor ou maior grau, a preocupação de agrupar as plantas de acordo com as utilizações que lhes eram dadas. Neste contexto é curioso notar que a aplicação das propriedades químicas das plantas em medicina levou Petiver (1699) a descrever as semelhanças morfológicas apresentadas por plantas com "virtudes curativas" idênticas.

O trabalho de Helen Abbott (1886) sobre o significado taxonómico da distribuição de saponinas sugerindo, ao mesmo tempo, a correlação entre constituintes químicos e vias evolutivas em plantas, marcou o início da quimiosistemática.

O estudo dos compostos químicos sintetizados e acumulados pelas plantas tem metodologias de abordagem diferentes. A aproximação **fitoquímica** implica a selecção prévia da classe ou classes de compostos a extrair e analisar numa planta.

Neste caso, o número de grupos vegetais pode ser restringido em função da classe ou classes de compostos, dado que as vias biossintéticas das plantas são diversificadas, ou seja, nem

todos os taxa sintetizam e acumulam toda a variedade de compostos encontrados nos vegetais.

A selecção de um determinado grupo de plantas a fim de se proceder à análise de compostos químicos é considerada como o primeiro passo na aproximação **quimiosistemática**. A escolha recai, em geral e por razões de ordem prática, sobre uma determinada categoria taxonómica, como por exemplo, uma ordem, uma família ou um género. Mesmo assim é, por vezes, difícil obterem-se todas as subcategorias, especialmente quando o taxon seleccionado engloba um número razoável de subcategorias. De uma forma mais concreta, consideremos que a categoria taxonómica seleccionada para o nosso estudo é constituída por uma determinada família. Todos os subgrupos devem ser obtidos para análise. Assim, seria necessário termos acesso a espécies pertencendo a cada um dos géneros que constituem as várias tribos, sendo estas representativas de cada subfamília. No caso de uma determinada espécie, várias populações originárias de habitats distintos e áreas geográficas diferentes devem ser colhidas para análise. No caso da aproximação quimiosistemática, dado que o grupo de plantas é seleccionado em primeiro lugar, a classe ou classes de compostos a estudar encontra-se, pelo motivo já anteriormente referido, dependente do grupo vegetal seleccionado.

Tanto em relação à aproximação fitoquímica como em relação à aproximação quimiosistemática, a consulta prévia da matéria publicada sobre o tema a estudar tem como principais vantagens: (i) Auxiliar na selecção de métodos de análise, muito em especial técnicas de extracção e separação (ii) no caso de o volume de informação sobre este taxon e/ou classe de compostos ser já considerável, auxiliar a uma criteriosa selecção dos taxa e/ou compostos químicos ou fazer reflectir sobre a necessidade da realização do estudo.

Outro aspecto importante refere-se à quantidade de material vegetal requerido pelas técnicas de análise escolhidas. Em geral, a disponibilidade de material



Fig. 1 - *Veronica chamaedris* L.

vegetal não é grande e deve ter-se em atenção que só é possível efectuar comparações, fundamentais em quimiosistemática, quando as mesmas técnicas, o mesmo órgão da planta e a mesma quantidade de material vegetal são utilizados.

Embora os vegetais exibam um vasto leque de constituintes químicos, tem-se verificado que os produtos do metabolismo secundário, preenchem os requisitos necessários à sua utilização em Quimiosistemática. Na verdade, muitos destes requerem técnicas relativamente pouco sofisticadas, encontram-se presentes em quantidades detectáveis, são, na generalidade, estáveis e podem ainda ser utilizados como marcadores quimiosistemáticos. Este tipo de metabolitos inclui uma multiplicidade de compostos de baixo peso molecular, tais como terpenóides, flavonóides e aminoácidos não-proteicos para mencionar apenas alguns, talvez os mais frequentemente detectados como sendo de ocorrência natural. Para além destes torna-se ainda importante mencionar a importância que compostos induzidos têm apresentado em Quimiosistemática. Abordaremos assim o significado que as fitoalexinas<sup>(1)</sup> têm na delimitação de géneros taxonomicamente difíceis.

Os padrões de distribuição destes mesmos compostos em vários taxa são elucidativos do seu significado taxonómico, como veremos a seguir.

O termo terpenóide abrange uma vasta gama de substâncias de origem vegetal e é utilizado no sentido de indicar que todas essas substâncias tem uma origem biossintética comum. Estes compostos baseiam-se na molécula de isopreno, sendo o seu esqueleto de carbono

construído a partir da união de duas ou mais destas unidades em Cs. Os terpenóides são então classificados de acordo com o número das unidades de isopreno. Muitos exemplos ilustrando a importância taxonômica destes compostos, que são detectados tanto como componentes de óleos essenciais como sob a forma de pigmentos - os carotenóides —, poderiam ser mencionados.

Seleccionámos no entanto, o estudo realizado em espécies de *Veronica* (Fig. 1) e outras de géneros relacionados com este (*Hebe*, *Parahebe*, *Veronicastrum* e *Paedorata*), utilizando os compostos monoterpénicos designados **iridóides**. A estrutura destes compostos baseia-se num sistema de anel de ciclopentanodihidropirano (Fig. 2), reconhecendo-se cinco grupos. Para a compreensão deste exemplo, é suficiente referir que os iridóides “propriamente ditos” ocorrem principalmente sob a forma glicosídica, contendo um grupo B-D-glucosil na posição C-1.

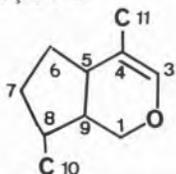


Fig. 2 - Sistema de anel de ciclopentanodihidropirano.

A análise cromatográfica destes compostos conjuntamente com a de flavonóides (ver adiante) sintetizados e acumulados pelos *taxa* em questão serviu de auxílio na delimitação do género *Veronica*. O género engloba um elevado número de espécies (cerca de 150, de acordo com Römpp, 1928) e assim a relação existente entre estas e as de géneros afins torna-se importante do ponto de vista sistemático. A Tabela I refere as diferenças detectadas a nível dos padrões químicos (iridóides e flavonóides) entre *Veronica s. str.* e géneros relacionados com este.

Embora as diferenças detectadas ao nível dos caracteres químicos confirmaram uma base de apoio quanto à separação de *Paedorata*, *Veronicastrum*, *Hebe*, *Parahebe* e *Pygmea* de *Veronica*, a distinção entre *Hebe*, *Parahebe* e *Pygmea* com base nos resultados fornecidos pelos iridóides é difícil. Os padrões químicos detectados forneceram caracteres úteis que permitiram compreender as relações existentes no seio de *Veronica s. l.* Os iridóides surgem neste exemplo como

compostos elucidativos das relações existentes ao nível genérico e também no seio de *Veronica s. str.*; acima da categoria específica permitem o estabelecimento de grupos ao nível da secção e subsecção.

Não só em membros da família Scrophulariaceae a presença de iridóides foi detectada; na família Rubiaceae (à qual pertence o cafeeiro), por exemplo, asperolósido é um dos iridóides frequentemente detectados em alguns dos seus membros. É interessante referir que estes compostos de gosto amargo são os principais responsáveis pelo escurecimento de várias espécies durante o processo de herborização, incluindo-se neste grupo determinadas plantas parasitas ou semi-parasitas pertencentes à família Scrophulariaceae.

A cor escura surge por hidrólise da forma glicosídica e posterior polimerização dos aglicões que, apesar do que se poderia suspeitar, são praticamente desprovidos de actividade antimicrobiana. Na verdade são formas não-glicosídicas, como por exemplo plumericina, genipina ou ácido genípico, que mostram uma maior actividade antimicrobiana. O número de plantas contendo iridóides e com utilização em medicina é relativamente grande sabendo-se que estes compostos podem ter, para além de actividade antimicrobiana, efeitos sedativo, laxante, diurético, antileucémico e hipotensor.

Englobados na vasta classe de compostos fenólicos encontra-se um grupo de constituintes vegetais que, pela sua frequência, abundância e variedade estrutural tem sido muito da preferência dos quimiosistematas - os compostos flavónicos ou flavonóides. O termo aplica-se a um número já muito elevado de estruturas conhecidas. Estas baseiam-se num núcleo com 15 carbonos, constituído por dois anéis benzénicos (o anel A e o anel B) ligados por um anel pirânico (o anel C) (Fig. 3). Diferentes níveis de oxidação da estrutura central em C3 permitem a divisão deste grupo de compostos de ocorrência natural em vários subgrupos, como por exemplo as antocianidinas os flavonóis, as flavonas, as flavano-

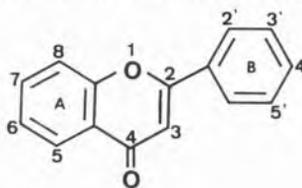


Fig. 3 - Núcleo flavónico.

Tabela I - Caracteres Químicos que distinguem os géneros *Paedorata*, *Veronicastrum*, *Hebe*, *Parahebe* e *Pygmea* de *Veronica s. str.*

Géneros	Caracteres Químicos	
	Iridóides	Flavonóides
<i>Paedorata</i>	- Ésters de catalpol baseados em derivados do ácido benzóico - Ausência ou baixa concentração de protocatequicatalpol.	- Presença de 6-hidroxi flavonas metiladas
<i>Veronicastrum</i>	- Ausência de catalpol e ésters de catalpol.	- Presença de flavonovas metiladas
<i>Hebe</i>	- Ésters de aucubina - Ésters de catalpol baseados em derivados do ácido cinâmico dominando sobre os derivados do ácido benzóico.	-
<i>Parahebe</i>	- Ésters de aucubina - Ésters de catalpol baseados em derivados do ácido cinâmico dominando sobre os derivados do ácido benzóico	- Ausência de flavonas metiladas - Maior variedade de padrões de glicosilação.
<i>Pygmea</i>	- Ésters de aucubina	- Presença de 6-hidroxi flavonas

(Adaptado de Graye-Barkmeijer, 1973 e 1978).

nas, os biflavonilos e as proantocianiclinas. As isoflavonas e as auronas por exemplo são diferentes dos compostos acima mencionados, devido a uma modificação biossintética da estrutura básica do 2-fenilbenzopirano. Alguns destes subgrupos têm uma distribuição mais vasta do que outros. Assim, enquanto antocianidinas, flavonóis e flavonas se encontram numa grande variedade de grupos de plantas, os restantes compostos apresentam uma distribuição mais restrita. Por definição os flavonóis têm um grupo hidroxil ligado à posição-3, enquanto que as flavonas não apresentam este grupo. A variação estrutural encontrada neste tipo de compostos relaciona-se essencialmente com os padrões de hidroxilação, metilação, glicosilação, acilação e sulfonação.

Embora as formas livres (os aglicões) possam ser encontradas nas plantas, tanto flavonóis como flavonas são em geral detectados sob a forma glicosídica. Esta forma é mais hidrossolúvel e mais estável no interior da planta, acumulando-se geralmente no vacúolo.

A glicosilação pode ocorrer mais frequentemente em algumas posições da estrutura básica do que noutras. Dado que as flavonas não têm um grupo hidroxil na posição -3, os glicósidos ligam-se em geral à posição -7, embora outras posições, como a 5- e 4' — possam também apresentar-se glicosiladas.

Nestas formas conjugadas, os glicósidos encontram-se ligados ao núcleo flavónico por uma ligação glicosídica. No entanto, estes podem ligar-se através de uma ligação carbono-carbono, a um ou

mais dos átomos de carbono do núcleo flavónico básico. A glicosilação de outras posições pode, de igual modo, ocorrer.

Após esta breve introdução relativa às características básicas das estruturas químicas destes compostos vejamos de que forma eles têm sido utilizados em estudos quimiosistemáticos. Como já referimos, os flavonóides ocorrem numa grande variedade de plantas e as intensivas e extensivas análises até hoje realizadas indicam que estes compostos têm uma distribuição quase universal nas Angiospérmicas. Vejamos, através de alguns exemplos, o tipo de informação que é possível obter.

A utilidade do(s) caracter(es) provenientes(s) da análise de compostos flavónicos pode depender do nível taxonómico; assim, na família Araceae (na qual se encontra incluído o jarro de jardim), embora o perfil flavónico mais ou menos uniforme apresentado pelos *taxa* analisados não permita uma distinção entre as várias subfamílias, obtiveram-se padrões taxonómicos significativos ao nível da tribo. Ao nível da subtribo, foi possível distinguir a subtribo Arinae, com base na homologia dos flavonóides apresentada pela maioria dos seus membros (Williams *et al.*, 1981).

Ao nível genérico cada espécie apresenta o seu padrão flavónico, geralmente como diferentes formas glicosídicas do ou dos aglicões detectados. Este padrão específico pode ser de utilidade na abordagem de diferentes tipos de informação. Das análises levadas a efeito em diferentes espécies de *Eleusine* (Gramineae) foi possível (i) confirmar quimicamente a posição isolada de *Eleusine compressa* dentro do género, (ii) mostrar a estreita relação existente entre caracteres morfológicos e padrões flavónicos no que se refere às restantes espécies e (iii) tendo-se ainda confirmado a origem de *E. coracana ssp. coracana* a partir de *E. coracana ssp. africana* (Hilu *et al.*, 1978).

Na verdade, os padrões flavónicos podem ser utilizados na detecção de híbridos ou na identificação da geração parental desses híbridos. Demonstrou-se que no tecido foliar os caracteres flavónicos herdados são geralmente aditivos; deste modo a comparação do padrão apresentado pelo híbrido com o apresentado por cada um dos progenitores pode dar indicações úteis quanto às relações existentes. Estes padrões flavónicos aditivos foram detectados em vários estu-

dos, como os levados a efeito sobre *Glycine*, por exemplo (Vaughan e Hymowitz, 1984).

Os flavonóides considerados durante muitos anos como compostos supérfluos do metabolismo vegetal, tornaram-se de grande importância na compreensão das interacções existentes entre as plantas e os diversos organismos que fazem parte do seu habitat. Grande parte do conhecimento actual deriva das correlações existentes entre dados provenientes de análises químicas e a biologia dos organismos interactuantes.

Em relação a outro tipo de compostos inicialmente abordado, os aminoácidos, podemos dizer que são caracterizados pela presença de pelo menos um grupo amina e um grupo carboxil nas suas estruturas.

Do ponto de vista bioquímico estes componentes nitrogenados dos vegetais encontram-se convenientemente agrupados em:

- Aminoácidos proteicos, incluindo os vinte constituintes das proteínas.
- Aminoácidos não-proteicos que ocorrem no estado livre ou como produtos de condensação, incluindo não só aminoácidos mas também as suas amidas e iminoácidos.

Os aminoácidos não-proteicos ocorrem numa grande variedade de organismos, incluindo na alga vermelha *Condria coerulea*; no entanto, é nas plantas superiores que vamos encontrar uma maior variedade deste tipo de compostos. Estudos levados a efeito sobre a distribuição de aminoácidos não-proteicos demonstraram que estes podem ser utilizados na confirmação ou definição de grupos de plantas, a diferentes níveis taxonómicos.

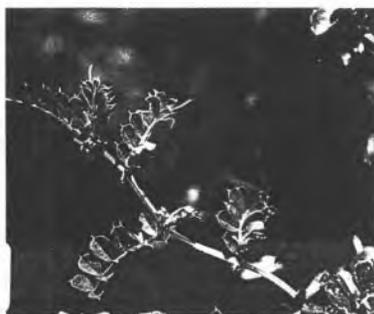
Tomemos como exemplo o trabalho desenvolvido em espécies dos géneros *Vicia* (Fig. 4) (Webb, 1989) e *Lathyrus* (família Leguminosae, subfamília

Papilionoideae, tribo Viciae) (Bell e Tirmanna, 1965), aos quais pertencem a faveira e a ervilha de cheiros respectivamente. Vários membros destes géneros apresentam semelhanças morfológicas bastante acentuadas o que dificulta, por vezes em extremo, a sua delimitação e identificação. Assim verificou-se que as análises efectuadas num número representativo de espécies de *Lathyrus* e de *Vicia* contribuíam para a caracterização de cada um dos géneros, com base na acumulação de aminoácidos não-proteicos. Observe-se que enquanto os membros do género *Lathyrus* acumulam compostos guanidino, em C7 [homoarginina,  $\gamma$ -hidroxihomoarginina e  $\beta$ -(2-amino-pirimidina-4-il) alanina] ou ácido  $\alpha$ - $\gamma$ -diaminobutírico (Fig. 5-A), as espécies englobas no género *Vicia* sintetizam e acumulam compostos em C6 (arginina e  $\gamma$ -hidroxarginina) ou canavanina (Fig. 5-B). Ao nível infragenérico, foi ainda possível dividir tanto *Vicia* como *Lathyrus* em grupos caracterizados pelo seu perfil em aminoácidos.

A presença do ácido  $\alpha$ - $\gamma$ -diaminobutírico em algumas das espécies de *Lathyrus* analisadas é responsável pela grave doença do sistema nervoso designada neuropatirismo. Um outro aminoácido não-proteico e que provoca osteopatirismo, manifestado por sérias deformações ósseas foi igualmente detectado em espécies deste género. Dado que, em determinadas zonas, nomeadamente na Índia, as espécies que contêm estes compostos são utilizadas na alimentação, tanto uma forma como outra de neuropatirismo atingem, especialmente em períodos de seca (o que equivale a fome, em muitas áreas do globo), proporções dramáticas. Embora o "alvo" destes produtos tóxicos do metabolismo secundário de *Lathyrus*, não seja muito provavelmente o Homem, facto é que este tem sido uma das suas principais vítimas. Dado que estes compostos são também tóxicos para outros vertebrados é possível que a sua acumulação nas sementes de algumas destas plantas, lhes confira uma certa protecção em relação ao ataque levado a efeito por roedores e/ou outros predadores. Um destes compostos é ainda capaz de inibir a germinação de sementes de várias espécies que não o produzem, apresentando assim efeitos alelopáticos.

Na verdade, tanto iridóides, como flavonóides, além dos aminoácidos não-proteicos, encontram-se frequentemente ligados a funções defensivas nas plantas. Como já anteriormente referimos, estes

Fig. 4 - *Vicia sativa* L.



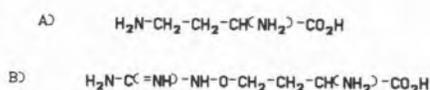


Fig. 5 A – Estrutura do amino ácido não-proteico  $\alpha$ ,  $\gamma$ -diaminobutírico.  
B – Estrutura do amino ácido não-proteico canavanina.

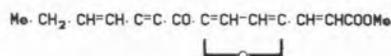


Fig. 6 – Estrutura de wyerone(\*), uma fitoalexina poliacetilética.  
(\*) Designação derivada do nome do colégio inglês onde foi detectada pela primeira vez (Wye College).

compostos são de ocorrência natural, ou seja, não são induzidos. O número de espécies testado até hoje, em relação à produção de compostos induzidos pela acção de agentes quer bióticos quer abióticos, é considerável. O contacto destes agentes com a superfície de uma planta saudável vai activar um sistema enzimático latente e permitir a síntese *de novo* de um ou mais compostos que, em princípio, irão ter um papel activo na resistência a doenças. Nem sempre o esforço dispendido na síntese destes compostos, designados fitoalexinas, é coroado de êxito em relação à salvaguarda dos interesses da planta, isto é, nem sempre o agente patogénico é vencido. Na maior parte dos casos a sua acção é retardada. No entanto, é inegável que as fitoalexinas desempenham um papel importante na resistência a doenças em espécies vegetais e em conjunto com as substâncias alelopáticas, fornecem uma perspectiva sobre as relações existentes entre plantas e entre estas e outros organismos, como fungos, bactérias ou insectos, por exemplo.

– De que forma têm estas substâncias, igualmente produtos do metabolismo secundário e distribuídos por classes de compostos químicos tão diversas como a dos poliacetilénicos, encontram aplicação em quimiosistemática?

Do ponto de vista sistemático é significativo que o tipo de fitoalexina induzido por um determinado fungo seja específico em relação às espécies englobadas numa família; de um modo geral cada família produz o seu próprio tipo de composto, que por sua vez apresenta uma certa relação com os constituintes, também derivados do metabolismo secundário, que são acumulados como produtos naturais. Assim sabe-se que os membros analisados e englobados na família *Compositae* (à qual pertence o malmequer) produzem compostos poliacetilénicos enquanto os da família *Sola-*

*naceae* (onde se encontra englobado o género ao qual pertence a batateira) sintetizam sesquiterpenóides.

Como excepção a esta “regra” temos de reconhecer a família *Leguminosae*. Nesta família têm sido detectados interessantes padrões em relação aos géneros e tribos que dela fazem parte. Retomemos a análise da tribo *Viciae*. Além de *Vicia* e de *Lathyrus* a tribo engloba ainda os géneros *Pisum* (a ervilheira), *Lens* (a lentilha) e *Vavilovia*. Este último não tem levantado problemas em relação a sua posição taxonómica e delimitação, o que já não se aplica a qualquer dos outros quatro. As análises levadas a efeito em espécies de *Vicia*, *Lathyrus*, *Lens* e *Pisum* (Ingham, 1981) vieram demonstrar a existência de uma dicotomia a nível da produção de fitoalexinas. Assim, enquanto *Vicia* e *Lens* produzem compostos furanoacetilénicos (Fig. 6), *Lathyrus* e *Pisum* produzem compostos do grupo dos pterocarpanos (isoflavonóides) (Fig. 7).

É interessante notar que tanto os dados obtidos das análises dos aminoácidos não-proteicos como os relativos às fitoalexinas diferenciam dois géneros englobando espécies que, do ponto de vista morfológico, apresentam fortes semelhanças.

Este aflorar da quimiosistemática, um tema interessante e ainda com muito para estudar não pretende, de modo algum, ser exaustivo. Esperemos que o interesse tenha sido despertado. Convém ter em mente que as principais atribuições de um quimiosistemata envolvem

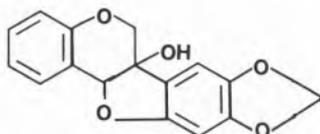


Fig. 7 – Estrutura de pisatina, um pterocarpano com actividade fungitóxica.

a interpretação dos dados obtidos das análises químicas e disponibilizá-las, subsequentemente, aos taxonomistas. A revisão das classificações existentes só pode ser feita após serem considerados dados provenientes de outras disciplinas (morfologia, anatomia, citologia, etc.).

Para além da importância que o estudo interpretativo da distribuição de cada uma das classes de compostos acima mencionada tem em Quimiosistemática e do contributo desta disciplina para uma classificação natural, podemos ainda acrescentar a possibilidade de se encontrarem novos compostos, aumentando assim o número de estruturas conhecidas. Traz ainda como vantagem a existência de dados suficientes para que análises mais detalhadas sobre estrutura e actividade biológica dos compostos previamente reportados possa vir a ser feita.

\*Faculdade de Ciências e Tecnologia, U.N.L.

(\*\*) Fitoalexinas são compostos sintetizados de novo em resposta a uma tentativa de invasão dos tecidos vegetais por um agente biológico. A indução feita através de um agente abiótico é também considerada como dando origem à produção de fitoalexinas.

## BIBLIOGRAFIA

- H. C. De S., Abbott - Certain chemical constituents of plants considered in relation to their morphology and evolution. *The Botanical Gazette* **11** (1866) 270-272.
- R. J. Grayer-Barkmeijer - A chemosystematic study of *Veronica*: Iridoid glucosides. *Biochem. Syst.* **1** (1973) 11-110.
- R. J. Grayer-Barkmeijer - Flavonoids in *Parahebe* and *Veronica*: A chemosystematic study. *Biochem. Syst. Ecol.* **6** (1978) 131-137.
- K. V. Hilu; J. M. J. Wet; D. De e Seigler - Flavonoid patterns and systematics of *Eleusine*. *Biochem. Syst. Ecol.* **6** (1978) 247-249.
- J. L. Ingham (1981) - Phytoalexin induction and its taxonomic significance in the Leguminosae (subfamily Papilionoideae). In “*Advances in Legume Systematics*” (R. M. Polhill e P. H. Raven, eds), parte 2 pp. 599-626. Royal Botanic Gardens, Kew.
- J. Petiver - Some attempt made to prove that herbs of the same make or class for the generality, have the like virtue and tendency to work the same effects. *Phil. Trans. R. Soc.* (Abridged) pp. 416-418. (1699) London.
- H. Rompp - Die Verwandtschaftsverhältnisse in der Gattung *Veronica*. *Repert. Spec. Nov. Regn. Veg. Bei.* **50** (1928) 1-171.
- D. A. Vaughan, e T. Hymowitz - Leaf flavonoids of *Glycine* subgenus *Glycine* in relation to systematics. *Biochem Syst. Ecol.* **12**. (1984)
- M. E. Webb - *Chemosystematic Studies in Genus Vicia (Leguminosae)*. Ph. D. Thesis. University of Reading. U. K. (1989)
- C. A. Williams; J. B. Harborne, e S. J. Mayo. - Anthocyanin pigments and leaf flavonoids in the family Araceae. *Phytochemistry* **20** (1981) 217-234.

# Universidade de Lisboa – Faculdade de Ciências

## Departamento de Química e Bioquímica

### ORIGENS E INSTALAÇÕES

O ensino e a investigação em Química no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa têm origem na Escola Politécnica de Lisboa (1837-1911), instituição que ocupou parte do edifício do antigo Colégio Real dos Nobres (1761-1837). Um dos químicos mais notáveis que passou pelo Laboratório de Química da Politécnica foi Agostinho Vicente Lourenço, que viveu entre 1826 e 1893 e se formou na Escola Cirúrgica de Goa. Grangeou grande notoriedade em França, onde, integrado na "escola" de Wurtz, realizou trabalho de investigação no âmbito da Química Orgânica que levou à descoberta dos polímeros, desconhecidos na época.



Busto de Agostinho Vicente Lourenço, da autoria do escultor Simões de Almeida.

A FCUL foi fundada em 1911, mas só em 1984, o mesmo ano em que se inauguraram parte das instalações na Cidade Universitária (Campo Grande), o Departamento de Química foi criado como unidade orgânica da Faculdade. O nome *Departamento de Química e Bioquímica* (DQB) foi adoptado em 1994.



As instalações do DQB localizam-se nos edifícios C1 e C4, no campus da Universidade de Lisboa, ao Campo Grande, e na Escola Politécnica. Aqui ainda funcionam, no ano lectivo de 1994/95, aulas de laboratório para alunos do 1º ano, mas conta-se que em 1995/96 essas aulas sejam já realizadas no Campo Grande. Os restantes laboratórios da Politécnica serão desactivados quando o novo edifício C8, também localizado no Campo Grande, estiver concluído. Espera-se que este edifício, juntamente com o C1, permita reunir os laboratórios de investigação de todos os nossos docentes, hoje dispersos por várias instituições na área de Lisboa.

### ESTRUTURA INTERNA DO DQB

Os órgãos máximos do DQB são o *Conselho de Departamento*, constituído por todos os docentes doutorados e por representantes dos assistentes e dos estudantes, num total de cerca de 70 pessoas, e a *Comissão Científica*, constituída pelos professores catedráticos, associados e auxiliares. Embora todas as decisões de fundo que dizem respeito ao Departamento sejam atribuídas a estes

órgãos, muitas delas são delegadas no *Conselho Coordenador do Departamento*, que tem uma dimensão mais compatível com a administração de um departamento universitário de grande dimensão (Tabelas 1 e 2). Outras responsabilidades, mais ligadas à gestão corrente, são tomadas pela *Comissão Executiva do Departamento*, constituída pelo *Presidente do Departamento* e por três vogais. O Presidente do Departamento dirige também as reuniões do Conselho de Departamento, da Comissão Científica e do Conselho Coordenador do Departamento.

Do ponto de vista pedagógico, o DQB organiza-se em *Secções*, cada uma delas tendo a responsabilidade do funcionamento de um dos "blocos" de ensino pré- e pós-graduado: *Tronco Comum, Bioquímica, Ensino de Química, Química, Química Tecnológica, e Mestrado*. Cada secção é dirigida por um *Coordenador* e por um *Coordenador Adjunto*.

Os seis coordenadores das secções, os quatro membros da Comissão Executiva, e ainda três docentes que representam a actividade científica do Departamento têm lugar no Conselho

Vista aérea das instalações da FCUL, no Campo Grande. Os laboratórios do DQB localizam-se no edifício C1 - a ala direita da "nave espacial".



Coordenador do Departamento. O décimo quarto membro deste Conselho é o representante do Departamento na Comissão Coordenadora do Conselho Científico da FCUL.

Em colaboração directa com a Comissão Executiva do DQB existem várias comissões, com tarefas específicas (*Comissão de Segurança, Comissão de Imagem Externa, Comissão de Equivalências e Comissão Pedagógica*). A primeira define e aplica as normas de segurança em vigor no Departamento; a segunda concebe e promove actividades de divulgação do DQB; na Comissão Pedagógica, constituída por quatro docentes e por quatro estudantes, discutem-se os problemas ligados à implementação dos planos de estudos e definem-se regras de âmbito pedagógico. Os oito membros da Comissão Pedagógica do DQB têm lugar no Conselho Pedagógico da FCUL. Um outro aspecto a salientar, é que se prevê que um grupo de 15 estudantes (*Delegados de Curso*), cada um representando um ano de cada uma das licenciaturas (dois do Tronco Comum, três de Ensino de Química, três de Química, três de Química Tecnológica e quatro de Bioquímica) apoie regularmente as actividades da Comissão Pedagógica. O principal objectivo deste grupo de Delegados de Curso é informar a Comissão Pedagógica de quaisquer problemas que possam surgir na aplicação dos planos de estudos, por forma a que esses problemas possam ser resolvidos em tempo útil.

O DQB é apoiado por cerca de 25 funcionários não docentes, que se distribuem pelos vários serviços: Secretaria, Armazém, Reprografia, apoio aos laboratórios e organização pedagógica.

## ENSINO

No ano lectivo de 1994/95 o DQB iniciou a aplicação de uma reforma dos planos de estudos das suas licenciaturas. A reforma surgiu em parte como resultado de uma análise do panorama do ensino pré-graduado nas universidades portuguesas, o que permitiu identificar problemas e propôr algumas medidas para os minorar (ver a rubrica "Opinião", neste número do *Química*). Tentase, tanto quanto é possível, pôr em prática essas medidas.

Os planos de estudos das quatro licenciaturas oferecidas pelo Departamento de Química e Bioquímica da FCUL,

### Licenciatura em Bioquímica

	Horas/semana			Total	Créditos
	T	TP	L		
<b>1º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Análise Infinitesimal I	3	3	0		5
Álgebra Linear	2	1.5	0		3
Fundamentos de Química I	3	1.5	3		5
Introdução à Programação	2	0	3		3
Totais	10	6	6	22	16
<b>2º semestre</b>					
Análise Infinitesimal II	3	3	0		5
Física I	3	1.5	0		4
Fundamentos de Química II	3	1.5	3		5
Perspectivas em Bioquímica e Biologia	1	1.5	0		2
Biologia Geral	1	0	3		2
Totais	11	7.5	6	24.5	18
<b>2º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Introd. às Probabilidades e Estatística	2	1.5	0		3
Física II	3	1.5	3		5
Química-Física I	3	1.5	3		5
Bioquímica I	3	0	3		4
Totais	11	4.5	9	24.5	17
<b>2º semestre</b>					
Análise e Tratam. de Dados em Bioq.	2	1.5	0		3
Química Bioorgânica	2	0	3		3
Bioquímica II	3	0	3		4
Cinética Química	1	0	3		2
Métodos Instrumentais de Análise	2	0	3		3
Totais	10	1.5	12	23.5	15
<b>3º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Microbiologia e Virologia	1	0	3		2
Bioq. de Lípidos e Lipoproteínas	2	0	3		3
Análise Bioquímica	1	0	3		2
Histologia e Fisiologia Geral	1	0	3		2
Fundamentos de Química Teórica	2	2	0		3
Opção I	0	1.5	0		1
Totais	7	3.5	12	22.5	13
<b>2º semestre</b>					
Química Bioinorgânica	3	0	3		4
Termodinâmica Bioquímica	1	1.5	0		2
Bioelectroquímica	1	0	3		2
Enzimologia	2	0	3		3
Endocrinologia Geral	2	0	3		3
Totais	9	1.5	12	22.5	14
<b>4º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Regulação Bioquímica	2	0	3		3
Proc. de Oxid. e Red. em Biologia	1	0	3		2
Genética Molecular	2	1.5	3		4
Espectroscopia	1	0	3		2
Opção II	1	0-1.5	0-3		2
Opção III	1	0-1.5	0-3		2
Totais	8	1.5-4.5	12-18	24.5-27.5	15
<b>2º semestre</b>					
Efeitos Biológicos das Radiações	1	0	3		2
Metabolismo do O, S e Se	1	0	3		2
Electrónica	2	0	3		3
Opção IV	1	0	3		2
Opção V	1	0	3		2
Opção VI	1-2	0	3		2-3
Totais	7-8	0	18	25-26	13-14
<b>5º ANO</b>					
Estágio (anual)			24		16
<b>Opção I</b>					
História das Ciências	0	1.5	0		1
Filosofia das Ciências	0	1.5	0		1
Sociologia das Ciências	0	1.5	0		1
<b>Opções II e III</b>					
Simulação Bioquímica	1	1.5	0		2
Bioquímica Quântica	1	1.5	0		2
Neuroquímica	1	0	3		2
Imunologia	1	0	3		2
Ecologia e Bioquímica Comparada	1	0	3		2
Bioquímica Aplicada	1	0	3		2
Biologia Celular	1	0	3		2
<b>Opções IV, V</b>					
Diferenc., Desenvolv. e Cancerigénese	1	0	3		2
Bioq. Macromolec. e Enz. Imobil.	1	0	3		2
Complem. de Genética Molecular	1	0	3		2
Imunoquímica	1	0	3		2
Fisiologia	1	0	3		2
Biofísica Molecular	1	0	3		2
Bioquímica Quântica Aplicada	1	0	3		2
<b>Opção VI</b>					
Uma disciplina das opções IV e V	1	0	3		2
Uma disciplina da área da Química	2	0	3		3
Disciplinas doutros departamentos					3

Legenda: T – Aulas teóricas TP – Aulas teórico-práticas L – Aulas de laboratório

Tronco Comum das Licenciaturas em Química, Química Tecnológica e Ensino da Física e da Química – Variante Química

	Horas/semana				Créditos
	T	TP	L	Total	
<b>1º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Análise Infinitesimal I	3	3	0		5
Álgebra Linear	2	1.5	0		3
Fundamentos de Química I	3	1.5	3		5
Introdução à Programação	2	0	3		3
Perspectivas em Química	1	0	0		1
Totais	11	6	6	23	17
<b>2º semestre</b>					
Análise Infinitesimal II	3	3	0		5
Física I	3	1.5	0		4
Fundamentos de Química II	3	1.5	3		5
Introdução à Bioquímica	2	0	3		3
Totais	11	6	6	23	17
<b>2º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Introd. às Probabilidades e Estatística	2	1.5	0		3
Física II	3	1.5	3		5
Química-Física I	3	1.5	3		5
Química Inorgânica I	3	0	3		4
Opção I	1	0	0		1
Totais	12	4.5	9	25.5	18
<b>2º semestre</b>					
Física III	2	0	3		3
Química-Física II	3	1.5	3		5
Química Analítica I	3	1.5	3		5
Química Orgânica I	3	0	3		4
Totais	11	3	12	26	17
<b>Opção I</b>					
História das Ideias em Química	1	0	0		1
História das Ciências	1	0	0		1

Bioquímica, Ensino da Física e da Química - Variante Química, Química, e Química Tecnológica, são apresentados no final deste texto. Embora o plano de estudos da Licenciatura em Bioquímica seja autónomo desde o primeiro ano, existem muitas disciplinas comuns às outras três licenciaturas. Como se vê na Figura 3 os planos de estudos destas últimas são iguais nos dois primeiros anos.

Com a *Licenciatura em Bioquímica* pretende-se formar investigadores com capacidade inovadora nas diferentes áreas da Bioquímica. Nesse sentido, procura-se que os estudantes adquiram formação sólida nas ciências fundamentais necessárias à Bioquímica, assim como a formação/informação fundamental a esta ciência. O curso, para além de um conjunto de disciplinas de opção que determinam a área fundamental de especialização, culmina com um projecto de investigação (estágio). Com a *Licenciatura em Química* pretende-se fornecer aos alunos uma base científica de carácter essencialmente fundamental, quer teórica, quer prática, com uma forte componente de iniciação à investigação. O licenciado em Química deverá assim ficar apto a enveredar por qualquer actividade profissional no domínio da Química. Com a *Licenciatura em Química Tecnológica* pretende-se formar quadros com bases científicas e capacidade tecnológica para desempenharem actividade profissional na indústria química. O perfil dos graduados nesta licenciatura é relevante para tarefas de investigação e desenvolvimen-

to e para actividades mais ligadas à produção (por exemplo, o controle de qualidade) e assume-se como elo importante no desejável intercâmbio Universidade/Sector Empresarial, iniciado com o estágio profissionalizante. Finalmente, com a *Licenciatura em Ensino da Física e da Química - Variante Química* pretende-se fornecer uma sólida base científica fundamental, de âmbito geral, bem como uma preparação em Ciências de Educação e em Didáctica do ensino da Química e da Física. Os alunos que obtenham esta licenciatura ficarão aptos a leccionar no ensino básico e secundário, com qualificações que lhes permitirão melhorar o ensino de Físico-Químicas e de Química nas escolas secundárias.

A maioria das disciplinas dos planos de estudos tem carácter obrigatório, mas existem algumas oportunidades para os alunos escolherem assuntos da sua preferência. Estas disciplinas de opção, que

Licenciatura em Química

	Horas/semana				Créditos
	T	TP	L	Total	
<b>3º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Química-Física III	3	1.5	3		5
Química Orgânica II	3	0	3		4
Electroquímica	2	0	3		3
Química Analítica II	3	0	3		4
Totais	11	1.5	12	24.5	16
<b>2º semestre</b>					
Química Computacional I	3	0	3		4
Química Inorgânica II	3	0	3		4
Espectroscopia Molecular	2	0	3		3
Cinética e Mecanismos	2	0	3		3
Opção II	0	3	0		2
Totais	10	3	12	25	16
<b>4º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Síntese Orgânica	2	0	4		3.5
Síntese Inorgânica	2	0	4		3.5
Estágio (anual)	0	0	21		7
Totais	4	0	29	33	14
<b>2º semestre</b>					
Opção III	2	0	3		3
Opção IV	2	0	3		3
Estágio (anual)	0	0	21		7
Totais	4	0	27	31	13
<b>Opção II</b>					
Filosofia das Ciências	0	3	0		2
Sociologia das Ciências					
<b>Opção III e IV</b>					
Cinética de Reacções em Solução	2	0	3		3
Corrosão e Protecção de Materiais	2	0	3		3
Dinâmica Molecular	2	0	3		3
Electrónica	2	0	3		3
Electroquímica Aplicada	2	0	3		3
A Energia das Moléculas	2	0	3		3
Espectrometria de Massa	2	0	3		3
Métodos Electroq. e Espectroelectr.	2	0	3		3
A Química da água	2	0	3		3
Química Analítica Avançada	2	0	3		3
Química da Cerâmica e do Vidro	2	0	3		3
Química Computacional II	2	0	3		3
Química e Energia	2	0	3		3
Química do Estado Sólido	2	0	3		3
Química Farmacêutica	2	0	3		3
Quím. e Fis. de Iões na Fase Gasosa	2	0	3		3
Química e Física de Polímeros	2	0	3		3
Quím. Inorg. em Sistemas Vivos	2	0	3		3
Química dos Materiais	2	0	3		3
Química dos Materiais Compósitos	2	0	3		3
Química Organometálica	2	0	3		3
Química dos Produtos Naturais	2	0	3		3
Radioquímica	2	0	3		3
Superfícies e Interfaces	2	0	3		3
Surfactantes	2	0	3		3
Termod. e Processos de Transporte	2	0	3		3
Termodinâmica Molecular	2	0	3		3
Disciplinas da área da Bioquímica					3
Disciplinas doutros departamentos					3

Licenciatura em Química Tecnológica

	NQ*	Horas/quinzena				Cr.
		T	TP	L	Total	
<b>3º ANO (disciplinas anuais)*</b>						
Complementos de Química I	18	7.5	0	0		9
Processos Químicos	18	5	0	0		6
Indústrias Químicas	16	0	5.5	0		4
Técnicas Laboratoriais	16	0	0	15		6
Laboratórios de Síntese I	16	0	0	7.5		3
Lab. de Química Tecnológica I	16	0	0	7.5		3
Totais		12.5	5.5	30	48	31
<b>4º ANO (disciplinas anuais)*</b>						
Complementos de Química II	18	7.5	0	0		9
Sistemas Químicos	18	5	0	0		6
Técnicas e Tecnolog. Avançadas	16	0	5.5	0		4
Técnicas Lab. em Química Inorg.	16	0	0	7.5		3
Técnicas Lab. em Química Org.	16	0	0	7.5		3
Laboratórios de Síntese II	16	0	0	7.5		3
Lab. de Química Tecnológica II	16	0	0	7.5		3
<b>4º ANO (disciplinas semestrais)</b>						
<b>1º semestre</b>						
Qualidade e Protecção Ambiental	9	0	2.5	0		7
<b>2º semestre</b>						
Ética das Ciências e Técnicas	9	0	2.5	0		7
Totais		12.5	8	30	50.5	33
<b>5º ANO</b>						
Estágio Profissionalizante						

\* O 3º e o 4º ano desta licenciatura funcionam em regime anual, pelo que o número total de quinzenas lectivas (NQ) é superior ao das outras licenciaturas, em regime semestral. A carga horária é contada por quinzena, e não por semana, devido à estruturação do plano de estudos: os alunos têm, em semanas alternadas, aulas teóricas e aulas de laboratório, pelo que a carga horária dessas duas semanas consecutivas é diferente.

aparecem principalmente no 3º e 4º anos da Licenciatura em Ensino e no 4º ano das licenciaturas em Química e em Bioquímica, reflectem, em geral, os interesses científicos dos professores que definiram os seus programas. Muitas, em especial as de nível "avançado", envolvem assuntos que requerem uma preparação básica que os estudantes dos dois primeiros anos ainda não possuem. Convém também salientar que apenas algumas disciplinas de opção funcionam num dado ano lectivo. O DQB divulga, no final de cada ano, a lista das disciplinas que serão oferecidas no ano seguinte, por forma a que os alunos, através de uma pré-inscrição, manifestem as suas preferências. Pode mesmo acontecer que uma dada disciplina seja retirada dessa lista, caso não haja um número mínimo de alunos pré-inscritos.

Procura-se que os estudantes pré-graduados tenham uma interacção tão forte quanto possível com as actividades de investigação dos seus professores. Com este objectivo, o DQB organiza palestras, com uma linguagem acessível a não especialistas. Estas palestras são extra-curriculares (caso dos *Seminários Agostinho Lourenço*) ou integradas nos planos de estudo (caso das disciplinas *Perspectivas em Química* e *Perspectivas em Bioquímica*). Uma outra via - sem dúvida a melhor - de estimular a participação dos alunos na investigação é deixá-los fazê-la! É este o objectivo de muitos dos estágios, realizados nos anos terminais de algumas das licenciaturas.

A aposta do DQB é, para já, no ensino pré-graduado e nos doutoramen-

tos. Os cursos de mestrado a criar no futuro (no ano lectivo de 1994/95 não se iniciou nenhum) serão estruturados tendo em conta o sistema de disciplinas de opção criado para a reforma curricular em curso. Esta estrutura poderá também ser utilizada para organizar "cursos de especialização", que terão ou não as características (estrutura e duração) da parte escolar de um mestrado.

Refere-se, finalmente, que o DQB é responsável por algumas disciplinas que integram os planos de estudo de outras licenciaturas da FCUL. É o caso, por exemplo, da Química Geral. Por outro lado, existem disciplinas da estrutura curricular das licenciaturas do DQB que são também frequentadas (com carácter obrigatório ou de opção) por alunos de outros departamentos da Faculdade.

Licenciatura em Ensino da Física e da Química - Variante Química

	Horas/semana				Créditos
	T	TP	L	Total	
<b>3º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
Química-Física III	3	1.5	3		5
Opção II	3	0	3		4
Opção III	3	1.5	3		5
Instrumentação e Técnicas de Química	2	0	3		3
Totais	11	3	12	26	17
<b>2º semestre</b>					
Opção IV	3	1.5	3		5
Tecnologia Química	2	0	3		3
Opção V	0	3	0		2
Química e Ambiente	2	0	3		3
Opção VI	2	0	3		3
Totais	9	4.5	12	25.5	16
<b>4º ANO</b>					
<b>1º semestre</b>					
História e Filosofia da Educação	1	3	0		3
Sociologia da Educação	1	3	0		3
Psicologia da Educação	1	4.5	0		4
Didáctica das Ciências	3	0	3		4
Física Experimental	0	1.5	3		2
Ações de Ped. de Obs. e Análise	0	1.5	0		1
Totais	6	13.5	6	25.5	17
<b>2º semestre</b>					
Pedagogia	1	4.5	0		4
Metodologia da Química	3	1.5	3		5
Metodologia da Física	3	0	3		4
Opção VII	2	0	3		3
Ações de Ped. de Obs. e Análise	0	1.5	0		1
Totais	9	7.5	9	25.5	17
<b>5º ANO</b>					
Estágio Pedagógico					
<b>Opção II</b>					
Química Orgânica II	3	0	3		4
Bioquímica I	3	0	3		4
Genética Molecular	2	1.5	3		4
<b>Opção III</b>					
Física Moderna I	3	1.5	3		5
ou outra(s) disciplina(s) na área da Física, num total de 5 créditos					
<b>Opção IV</b>					
Física Moderna II	3	1.5	3		5
ou outra(s) disciplina(s) na área da Física, num total de 5 créditos					
<b>Opção V</b>					
Filosofia das Ciências	0	3	0		2
Sociologia das Ciências	0	3	0		2
<b>Opção VI</b>					
<i>Ver, na Licenciatura em Química, a lista das opções III e IV da área da Química e ainda:</i>					
Software Educacional em Química	2	0	3		3
Química Computacional I	3	0	3		4
<b>Opção VII</b>					
Uma disciplina da lista anterior					

O DQB editou vários folhetos com informação dirigida a estudantes do ensino secundário, bem como um *Guia do Departamento* (incluindo os planos de estudo das licenciaturas e os programas, bibliografia e métodos de avaliação das disciplinas) e um *Guia de Laboratório* (contendo normas de funcionamento dos laboratórios, regras de segurança, descrição da estrutura de um relatório típico, etc.). Em breve estará também disponível uma publicação onde se descrevem os interesses e a actividade científica dos professores do Departamento.

Pedidos ou informações devem ser dirigidos ao  
**Departamento de Química e Bioquímica**  
**Faculdade de Ciências**  
**Universidade de Lisboa**  
**Campo Grande, 1700 Lisboa**  
**Telefone: 750 00 75**  
**Fax: 759 94 04**

### INVESTIGAÇÃO

Os docentes do DQB desenvolvem os seus projectos de investigação inseridos em *Centros*, cada um deles agrupando as pessoas que trabalham em áreas afins. A esmagadora maioria dos nossos Químicos e Bioquímicos repartem-se por cinco destas unidades: o *Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa*, o *Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais*, o *Centro de Estudos de Bioquímica e Fisiologia*, o *Grupo de Estrutura e Reactividade Química* e o

**Tabela 1** – Docentes do DQB

Categoria	
Professores Catedráticos	5 <sup>a</sup>
Professores Associados	23 <sup>b</sup>
Professores Auxiliares	43 <sup>c</sup>
Assistentes	18 <sup>d</sup>
<i>Total</i>	<i>89</i>

<sup>a</sup> Serão abertas três novas vagas em 1995.

<sup>b</sup> Inclui 7 professores com agregação, dos quais 1 é convidado.

<sup>c</sup> Inclui 2 professores com agregação e 3 convidados.

<sup>d</sup> Inclui 3 assistentes convidados.

*Centro de Espectrometria de Massa.* As quatro primeiras estão inseridas na estrutura da FCUL; a última ainda pertence à Universidade Técnica de Lisboa, mas transitará para a FCUL quando o novo edifício C8 estiver concluído.

A investigação científica realizada nos Centros abrange uma grande variedade de temas: da Química Computacional à Química dos Produtos Naturais, da Enzimologia à Electroquímica, da Energética das Moléculas às Propriedades Termofísicas de Líquidos, da Cinética Química à Química Organometálica, da Química dos Radicais Livres à Química do Estado Sólido, da Genética à Imunoquímica, da Neuroquímica à Microbiologia; há ainda quem investigue problemas relacionados com o

**Tabela 2** – Alunos pré-graduados do DQB

Licenciatura	Nº de alunos em 1993/94
Tronco Comum (1º e 2º anos de E, Q e T)	379
Bioquímica (B)	225
Ensino da Quím. e da Fis. - Variante Química (E)	71
Química (Q)	76
Química Tecnológica (T)	101
<i>Total</i>	<i>852</i>

Ambiente, com a Química Alimentar, ou com outras áreas também de índole aplicada, como Farmacologia ou Agroquímica; outros dedicam-se a descobrir novas e mais eficientes maneiras de ensinar Química - o que se enquadra na forte interacção entre o Departamento e escolas do ensino secundário. O DQB privilegia ainda a cooperação com a Indústria, por exemplo através de uma grande participação de alguns dos seus professores nas actividades do Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia (ICAT) - uma instituição privada, no campus da FCUL.

Prof. Dr. José Martinho Simões  
 Presidente do DQB

# MAGNETROM

*Desde 1967*

*26 Anos ao Serviço da Investigação e Indústria*

Aparelhagem de Instrumentação e Controlo  
 Equipamento de Aquisição e Controlo  
 Representantes exclusivos da  
 EG & G / PAR

**MAGNETROM** – COMÉRCIO E INDÚSTRIA DE APARELHAGEM ELÉCTRICA, S.A.

Rua Fialho de Almeida, 5-2º Dt.º – 1000 LISBOA

Tel. 387 19 18

Fax. 387 47 73

## Precisa

**Balanças de Precisão**  
analíticas e semi-micro. Programas de estatística, contagem, conversão dos padrões. Analisadores de Humidade.

## LABINCO

**Agitadores magnéticos e mecânicos**  
Placas de aquecimento.  
Balanças para determinação de humidade.  
Aparelhos de índice de solubilidade.

## ASTECH

**Hotes e Nichos de Filtração**  
Sistemas de lavagem de gases (scrubbers)  
Purificadores de ar.  
Câmaras de anaerobiose.



Aparelhos manométricos para **BOD/CBO**.  
Reactores de **COD/CQO**. Floculadores.  
Controladores de actividade da biomassa.



Agitadores de Plataforma.  
Homogenisadores de células e tecidos.  
Amostradores automáticos de água e efluentes.



**Bombas Peristálticas**  
Mono e Multi-canal  
Analisadores de Injeção de Fluxo ("FIA")

## CONSORT

**Electroforese**  
Fontes de alimentação. Tinas para electroforese em gel. Analisadores de iões.  
Aparelhagem electroquímica.



**Lâmpadas de ultra-violeta**  
Mesas de observação UV.  
Transiluminadores. Radiómetros.  
Sistemas de Análise de Imagem.

## WTB binder

**Estufas de secagem e esterilização**  
Incubadores. Estufas de Vácuo e CO<sub>2</sub>.  
Câmaras climáticas.

## Lenton FURNACES

**Mufas**  
Fornos de Câmara.  
Fornos de Vácuo e Tubulares.

## BANDELIN

**Banhos Ultrassónicos**  
Desintegradores Ultrassónicos.  
Detergentes de uso específico.



Medidores e Controladores de **PH, REDOX, Condutividade, Oxigénio Dissolvido, Temperatura, Humidade**.  
Bombas doseadoras. Kits de análise de águas.



## Bibby Sterilin

**Destiladores e Bidestiladores**  
Doseadores de volume.  
Evaporadores rotativos.  
Material em plástico "Azlon"



**Fermentadores para culturas microbianas e celulares**. Incubadores orbitais.



**Câmaras de ar laminar**  
Classe 100 e Biohazard  
Módulos de fluxo laminar para área estéril



**Autoclaves. Máquinas de inoculação**  
Bombas doseadoras de meios de cultura.  
Contadores de colónias. Aparelhos de controlo de zona estéril e salas operatórias.

## julabo

**Banhos Termostáticos**  
Termostatos. Circuladores c/ e s/ refrigeração.  
Controladores de temperatura.

## Retsch

**Granulometria**  
Agitadores e Peneiros  
Moinhos de preparação de amostras.



**Bombas de vácuo/pressão**, rotativas e de diafragma (isentas de óleo). Controladores de vácuo. Vacuómetros e acessórios de vácuo.



## DR LANGE

Espectrofotómetros UV/VIS.  
Fotómetros de Chama. Turbidímetros.  
**Análise de águas e efluentes**.  
Aparelhos de medição de cor e brilho

## PERMUTIT

**OSMOSE INVERSA**  
Desionizadores/Desmineralizadores de laboratório e industriais. Água pura e ultra-pura para fins analíticos.

## INTEGRA BIOSCIENCES

**Sistemas Automáticos de preparação e distribuição de meios de cultura**  
Pipetadores. Bicos de bunsen automáticos.  
Equipamento para cultura celular.



Microscópios. Refractómetros.  
Polarímetros. Viscosímetros.



## CML France

**Material estéril descartável para microbiologia, cultura celular e uso clínico**.  
Placas de petri e microtitulação, pipetas, frascos de cultura, seringas e tubos de sangue.

# Faculdade de Ciências do Porto

## Grupo de Química

### Licenciaturas e Mestrados que oferece



O Grupo de Química oferece actualmente três **licenciaturas**: *Química (Ramo Científico)*, *Química (Ramo Educacional)* e *Bioquímica* (em colaboração com o Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar - ICBAS), participando ainda nas Licenciaturas em Física, Geologia, Biologia e Engenharia das Ciências Agrárias.

As licenciaturas em *Química (Ramo Científico)* e em *Bioquímica* destinam-se a formar profissionais para exercer as funções de Químicos e de Bioquímicos, nomeadamente em laboratórios da indústria e de outras instituições, tanto oficiais como privadas. Ambas têm a duração de quatro anos.

A licenciatura em *Química (Ramo Educacional)* destina-se a formar professores de Química e Físico-Químicas para o ensino secundário. Tem a duração de cinco anos, sendo o último ano constituído por

um estágio profissionalizante num estabelecimento de ensino secundário.

O último ano da licenciatura em Química (Ramo Científico) permite aos alunos uma razoável especialização num dos domínios tradicionais da Química, ou seja, Química Analítica, Química Física, Química Inorgânica, Química Orgânica e Química Teórica, permitindo um primeiro contacto (através de um Seminário) com problemas de investigação em curso no Grupo.

A licenciatura em Bioquímica permite três especializações a nível do 4º ano: Bioquímica Aplicada, Indústrias Alimentares e Biofísica.

As licenciaturas científicas estão em vias de reestruturação, dada a necessidade de as tornar constantemente mais adaptadas às necessidades do mercado de trabalho. Está em estudo a criação de licenciaturas no domínio do Ambiente e

do Controlo e Gestão da Qualidade.

O Ramo Educacional da licenciatura em Química vai dar origem a uma licenciatura em *Ensino da Química e da Física (Vertente Química)*, tornando os novos licenciados mais preparados para o ensino das Físico-Químicas.

O Grupo tem instituídos dois cursos de **Mestrado**, um *Mestrado em Química Teórica* e um *Mestrado em Química*. O Mestrado em Química, tem a duração de dois anos, sendo o segundo dedicado exclusivamente à realização de trabalho de investigação para a elaboração de uma Tese.

Em breve o Grupo vai dispor de espaçosas e modernas instalações no Pólo 3 da Universidade, o que permitirá uma expansão quantitativa significativa na capacidade e dimensão do Grupo.

*Prof. Doutor Carlos Corrêa*  
Gestor do Grupo de Química



## Plano de Estudos da Licenciatura em Química (Química – Ramo Científico 1994 / 95)

## 1º ANO

Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Matemática para Químicos	A	3	4	—	9	M	MP
Fundamentos de Física	A	3	4	—	9	F	FIS
Introdução à Química	A	3	4	—	9	Q	QUI
Técnicas Laboratoriais	S1	2	4	—	3,5	Q	QUI
Ligação Química	S2	3	3	—	4	Q	QUI

## 2º ANO

Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Química Inorgânica	A	3	4	—	9	Q	QUI
Química Analítica	A	3	4	—	9	Q	QUI
Química Orgânica	A	3	4	—	9	Q	QUI
Complementos de Mat. p/Químicos	S1	3	3	—	4	M	MP
Computação Aplicada à Química	S2	3	3	—	4	M	QUI

## 3º ANO

Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Química Física	A	3	4	—	9	Q	QUI
Introdução à Mecânica Quântica	S1	3	3	—	4	F	QUI
Termodinâmica Química	S1	3	4	—	4,5	Q	QUI
Mecanismos de Reações Orgânicas	S1	3	4	—	4,5	Q	QUI
Química Teórica	S2	3	3	—	4	Q	QUI
Métodos Instrumentais de Análise	S2	3	4	—	4,5	Q	QUI
Opção	S2	2	4	—	3	Q/CE	QUI

## 4º ANO

Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Seminário	A	—	—	—	12,5	Q	QUI
Opção	S1	2	4	—	3,5	Q	QUI
Opção	S1	3	4	—	3,5	Q	QUI
Opção	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Opção	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI

## OPÇÕES – 3º ANO

Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Síntese Orgânica	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Química Ambiental	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Química Nuclear e Radioquímica	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Tecnologia Educativa	S2	2	4	—	3	CE	QUI
Química Bioinorgânica	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Electroquímica	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI

## OPÇÕES

Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Complementos de Química Analítica I	S1	2	4	—	3,5	Q	QUI
Electroquímica Aplicada	S1	2	4	—	3,5	Q	QUI
Química Inorgânica Industrial	S1	2	4	—	3,5	Q	QUI
Complementos de Química Orgânica	S1	2	4	—	3,5	Q	QUI
Complementos de Química Analítica II	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Aplic. Químico-Ind. de Termodinâmica	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Química Inorgânica Física	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
Química Orgânica Aplicada	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI

Plano de Estudos da Licenciatura em Bioquímica (Bioquímica 1994 / 95)

1º ANO							
Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Matemática para Químicos	A	3	4	—	9	M	MP
Introdução à Química	A	3	4	—	9	Q	QUI
Biologia Celular I	S1	3	3	—	4	B	BOT
Técnicas Laboratoriais	S1	2	4	—	3,5	Q	QUI
Elementos de Química Física Biológica	S2	3	4	—	4,5	Q	QUI
Biologia Celular II	S2	3	3	—	4	B	BOT
2º ANO							
Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Química Orgânica	A	3	4	—	9	Q	QUI
Biofísica	A	3	4	—	9	F(*)	IAS
Elementos de Química Analítica	S1	3	4	—	4,5	Q	QUI
Química Física Biológica	S1	3	4	—	4,5	Q	QUI
Bioquímica I	S2	2	4	—	3,5	Q(*)	IAS
Computação Aplicada à Química	S2	3	3	—	4	M	QUI
3º ANO							
Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Química Inorgânica e Bioinorgânica	A	3	4	—	9	Q	QUI
Fisiologia Vegetal	S1	2	4	—	3,5	B	BOT
Microbiologia I	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Bioquímica II	S1	3	3	—	4	Q(*)	IAS
Fisiologia Animal	S2	3	3	—	4	B(*)	IAS
Microbiologia II	S2	3	3	—	4	B(*)	IAS
Biologia Molecular I	S2	3	3	—	4	B(*)	IAS
ESPEC. CIENTÍFICA EM BIOFÍSICA 4º ANO							
Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Estágio	A	—	—	—	11	Q/B(**)(1)	IAS
Estrutura e Função das Proteínas	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Opção	S1	2	4	—	3,5	B(*)	IAS
Introdução à Mecânica Quântica	S1	3	3	—	4	F	IAS
Biologia Molecular II	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Química Inorgânica Física	S2	2	4	—	3,5	Q	QUI
ESPEC. BIOQUÍMICA APLICADA 4º ANO							
Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Estágio	A	—	—	—	10,5	Q/B(*) (1)	IAS
Opção	S1	2	4	—	3,5	B(*)	IAS
Estrutura e Função das Proteínas	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Biologia Molecular II	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Metabolismo Secundário	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Química dos Alimentos	S2	3	3	—	4	Q	QUI
ESPEC. INDÚSTRIAS ALIMENTARES 4º ANO							
Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Estágio	A	—	—	—	12	Q(2)	QUI
Bioquímica Industrial	S1	2	2	—	3	Q	ENG
Biologia Molecular II	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Nutrição	S1	3	3	—	4	B(*)	IAS
Química dos Alimentos	S2	3	3	—	4	Q	QUI
Indústrias Alimentares	S2	2	2	—	3	Q	ENG
OPÇÕES							
Disciplinas	Duração	T	P	TP	UC	Área	Dep.
Imunologia	S1	2	4	—	3,5	B(*)	IAS
Microscopia Electrónica	S1	2	4	—	3,5	B(*)	IAS
Ecologia Geral	S1	2	4	—	3,5	B(*)	IAS

(\*) Disciplinas da responsabilidade do Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar.

(\*\*) Disciplinas da responsabilidade da Faculdade de Ciências ou do Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar (as disciplinas sem asteriscos são da responsabilidade da Faculdade de Ciências do Porto).

(1) Inscrição condicionada à obtenção de um mínimo de 80% das unidades de crédito nas áreas científicas principais (Química e Biologia) e 60% nas áreas científicas afins (Matemática e Física) dos três primeiros anos.

(2) Inscrição condicionada à obtenção de um mínimo de 30 unidades de crédito na área de Química dos dois primeiros anos.

M = Matemática; Q = Química; B = Biologia; F = Física

São os sábios as verdadeiras alavancas do Universo, os argonautas que cruzam todos os oceanos do mistério, para levar a flotilha da Verdade aos continentes onde só existia a Dúvida. E assim êles penetram os mais estranhos segredos da Natureza, despindo de suas galas a tudo que era fabuloso, levando o homem a dominar tôdas as fôrças, tôdas as energias universais.

Foram até aos astros e devassaram-nos; atraíram as estrêlas e estudaram-nas e encarceraram-nas dentro de pequenas lentes, enquadraram o firmamento na janela dum observatório e, um dia, a anciedade de ir sempre mais longe conduziu-os até deus, não para o adorarem, mas para o negár, para lhe destruir seu fatídico prestígio.

E desde então o Universo foi pertença do homem — foi dominado pela inteligência humana, sempre inquieta, sempre anelando novos triunfos.

E os sábios jamais descansam, — e são êles que rasgam constantemente novos horizontes, apagando as trevas e levando a luz ao próprio coração do Obscurantismo.

Estão em tôda a parte, e são êles os autênticos propulsores da Humanidade, os verdadeiros criadores dessa única religião digna de ter fieis — que é a Ciência.

Nos laboratórios, sôbre as retortas, nos gabinetes onde se fecundam ideias novas, nas oficinas onde se dominam tôdas as energias, êles estão sempre meditativos, prescrutadores, como velhos alquimistas que querem honrar, aumentar e glorificar o legado que lhes foi deixado pelas gerações anteriores.

E laceram as entranhas da terra e conquistam o vácuo do céu e interceptam

todos os sons e fazem palpitar o espaço e diminuem as distâncias e trocam os valores cronológicos, num desafio à Eternidade — e quando o mundo assombrado os julga já exaustos, êles surgem trazendo uma nova revelação, uma nova descoberta...

E alheiam-se de ambições mesquinhas; seu espírito está sempre ausente de tudo que é vulgar — e vivem modestamente, a-pesar-de hospedarem no seu gabinete a todo o Universo...

Seu esforço é o maior entre todos, porque é o orientador de todos os outros — é aquele que procura redimir o homem, redimindo a vida, sem apelar para o funesto mito de deus.

São êles que assinalam e impulsionam a evolução da humanidade — que só se marca pelas conquistas realizadas no campo das ideias e da Ciência, conquistas que êles previram e levaram à consumação. Os séculos não se diferenciariam uns dos outros, o Tempo não teria sequência, o mundo estagnaria, se não fosse o trabalho dos sábios — êsse trabalho insano que vai além duma epopeia e que não encontra expressão bastante digna dêle em todos os dicionários.

Ante o seu estranho poder revelam-se todos os enigmas que atormentaram as épocas remotas e surgem para a cerimônia da revelação outros misterios cuja existência nunca fôra suspeitada; ante as pupilas agudas dos sábios tudo se desflora, rompem-se todos os véus, aniquilam-se todos os vetos, quebram-se todos os grilhões — e sob êsses destroços que o sol científico vai queimando, reduzindo a cinza, passam em cortejo deslumbrador novos gênios, entoando um cântico triunfante.

Êles são os verdadeiros heróis, aqueles que não afrontam o heroísmo, pois enquanto os guerreiros, para conquistar uma cidade, sacrificam numerosos exércitos, êles conquistam o Universo sem derramar uma só gota de sangue. Todo o esforço dos sábios tende a elevar o seu semelhante e não a sacrificá-lo — êles integraram o homem num destino transcendente, eles enobreceram o homem, eles ergueram o homem mais acima de deus. E englobaram sob a mesma lente o Passado, o Presente e o Futuro — e por isso o grande livro da Eternidade é demasiadamente pequeno para nêle se escrever a história dêsse esforço incomensurável.

Ferreira de Castro, Os Sábios,  
in *A Epopeia do Trabalho*, 1926





### Novos Aparelhos Portáteis para Oxigénio e Conductividade

Os robustos YSI 55 para oxigénio dissolvido e YSI 30 para medir a salinidade, conductividade e temperatura, facilitam grandemente o trabalho de campo e laboratório. À PROVA DE ÁGUA, estes aparelhos se caírem à água flutuam. MOSTRADOR DE GRANDE VISIBILIDADE para fácil leitura nas mais adversas condições. CONTROLO AUTOMÁTICO DAS FUNÇÕES para lhe indicar que os sistemas estão operacionais sempre que os ligar.



### Capacidade de Detecção por GC Altamente Melhorada

Com o sistema revolucionário da VARIAN "Fast GC", os tempos podem ser reduzidos para aumentar o percurso da amostra, melhorando em muito a sensibilidade.

Baseado nas bem conhecidas séries 3000CX, "Fast GC" é uma solução fácil para aplicações GC de alta-velocidade desde meio-ambiente a processo de controlo industrial.



### AA nunca foi tão fácil

Agora pode preparar as suas amostras pelo menos três vezes mais rapidamente do que a nor-

mal preparação manual, cortar ao meio o tempo gasto em diluição da amostra e produzir resultados de fácil compreensão para um laboratório sobrecarregado.

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

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



### Controlo de LC & GC por uma só Estação de Trabalho

Agora pode integrar resultados e controlar tanto LC como GC através de uma só Estação de Trabalho. Esta única plataforma proporciona aprendizagem rápida e manejo muito fácil, reduz o investimento em "hardware" e simplifica a obtenção de documentação GLP/GMP. Também garante uma constante actualização de Software LC e GC e é compatível com Star-LIMS.



### Sistema de Extracção SFE para 24 Amostras

O novo sistema automático SFX 3560 da ISCO substitui com vantagem dúzias de "Soxhlets" e reduz muito o uso de solventes; a utilização de CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico é inócua para o operador e para o ambiente. Um novo restrictor automático elimina os problemas de entupimento.



### SPECTRO - Analytical Instruments

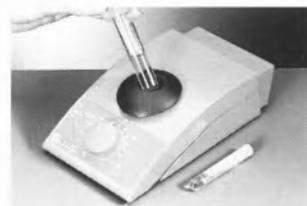
Pioneira há 15 anos na utilização de fibras ópticas, desenvolveu entre outros equipamentos **Espectrómetros de Emissão Óptica por Fonte de Plasma (ICP)** de elevadas prestações para análises simultâneas e/ou sequenciais de elementos em solução.

O Spectroflame Modula:

- de construção modular
- software Windows

Pode suportar até 5 sistemas ópticos com possibilidade de analisar em simultâneo mais de 100 elementos, é de simples utilização e pode ser usado em:

- Análises de águas; Solos; Escórias; Alimentos; Materiais Orgânicos e Materiais Inorgânicos.



### Mini Agitador MS-1 (Vortex) IKA

Disponível em Portugal desde o início de 1995 este mini agitador MS-1, da nossa representada IKA - Alemanha, permite não só agitar 1 tubo de ensaios (como o seu antecessor VF 2) mas graças aos acessórios standard(\*) torna possível uma grande variedade de utilizações:

- tubos 6x10mm\*/ 14x8mm/ 4x15mm/ 1x30 mm\*
- placas c/max. 85x130mm \*
- acessórios para matrizes com 100 ml (Ø85 mm) \*

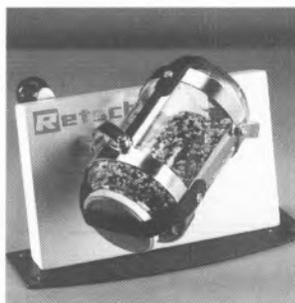


### Agitadores Magnéticos IKA

Já estão disponíveis em Portugal os novos AGITADORES MAGNÉTICOS "COLOR SQUIDS" (até 800 ml H<sub>2</sub>O) da nossa representada IKA - Alemanha, com uma grande variedade de desenhos para colorir/ "alegrar" todo o tipo de laboratórios especialmente do ensino, controlo de qualidade e investigação.

#### CONTACTO:

Emílio de Azevedo Campos & Ca. Lda.  
Rua Antero de Quental, 17 - 1º - 1150 LISBOA  
Tel. (01) 885 01 94 - Fax (01) 885 13 97

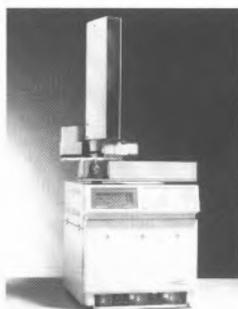


### Misturador / Homogeneizador Retsch

A conhecida marca RETSCH - Alemanha, dispõe na sua gama de um NOVO aparelho. Trata-se de um MISTURADOR / HOMOGENEIZADOR manual com um contentor em vidro 1,7 l (1,3 l capacidade útil em função do material). Devido aos três movimentos (rotação, translação e inversão), garante uma homogeneização de sólidos, líquidos ou líquidos/sólidos com uma grande eficiência devido às suas características / dimensões não necessita de manutenção sendo a sua utilização / instalação muito simples.

#### CONTACTO:

EN - Equipamentos de Análise e Ensaio, Lda.  
Rua do Real, 1210-A/B - Moreira - Guarda 4470 MAIA  
Tels. (02) 948 69 05 - Fax (02) 948 61 32



### Bomba de Micro HPLC Phoenix 40 - Fisons

A nova bomba de Micro HPLC Phoenix 40 da Fisons possibilita uma solução analítica integrada para HPLC microbore e capilar a par das vantagens clássicas da micro cromatografia líquida: reduzido volume de eluição e aumento da concentração do produto a ser analisado. Ao utilizar uma técnica de detecção que dependa da concentração como por exemplo UV ou electrospray MS, possibilita um ganho substancial de sensibilidade. A gama Phoenix 40 inclui as seguintes configurações: Isocrática, gradiente binário e ternário. A Phoenix 40 garante um excelente desempenho em gradiente mesmo com fluxos de apenas alguns  $\mu\text{l}/\text{min}$  graças à precisão da Bomba de seringa.

O Software controla continuamente a quantidade de solvente em cada seringa.

O sistema pode ser totalmente automatizado com o amostrador automático AS800LC.

### ASOMA 244T - SS - Análise de Cimento por RX

A Asoma desenvolveu recentemente um analisador portátil de cimentos por fluorescência de raio X de energia dispersiva, de baixo custo.

Incluído na gama de analisadores "série super", este analisador de cimentos atinge os melhores resultados de sempre para analisadores de bancada pela técnica EDXRF, especialmente no que diz respeito a elementos leves e heterogeneos, normalmente difíceis de analisar. Este novo modelo 244 T SS é bastante simples de operar. Após calibração basta deitar o cimento no copo amostrador, comprimir o copo com a prensa manual (incluída) colocá-lo no analisador e premir o botão "Análise".

Os resultados da análise das concentrações de Al, Si, Ca, Mg e Fe serão impressos em menos de um minuto.

A operação é bastante simples, não havendo necessidade de pessoal técnico. O seu custo é bastante inferior ao custo normal dos analisadores tipo WDXRF.



### Circulador de Imersão Extra Longo - DL3 - Haake

Frequentemente, objectos de grandes dimensões como por exemplo garrafas, balões, componentes de máquinas, baterias etc.. necessitam de controle de temperaturas.

Ao utilizar circuladores com pouca profundidade de imersão poderá em alguns casos ser accionada a protecção "baixo nível de líquido" ou o banho poderá transbordar.

Todos estes inconvenientes são resolvidos com o novo circulador DL3.

A profundidade de imersão pode variar entre 95 e 240 mm.

#### CONTACTO:

DIAS DE SOUSA, Lda  
Praceta Anibal Faustino, Lote 15, r/c,  
Quinta de Piedade- 2625 Póvoa de Sta. Iria  
Tel. (01) 959 23 16 - Fax (01) 959 08 13

### Novo Software Multitécnica "Asterix" para GC, HPLC, CE e A/D

Este software multitécnica combina a aquisição de dados, o controlo dos aparelhos e análise dos resultados para cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida (HPLC), electroforese capilar (CE) e conversor analógico digital, numa só plataforma.

O software inclui um núcleo comum para desenvolvimento de métodos, sequenciação, calibração, relatórios e utilidades e um software para controlo do equipamento (GC, LC, LE e/ou A/D) O software pode controlar até quatro aparelhos e oito detectores.

Cada exemplar deste software é entregue com o Certificado de Validação de "HEWLETT-PACKARD".



### Novo Headspace Modelo 7694 da "HEWLETT-PACKARD"

Capacidade para 44 amostras. Amostrador de controlo eléctrico. Extracções multiplas no mesmo vial. Aquecido a ar. Possibilidade de trabalhar stand-alone ou ser controlado via software "H.P." ou integrador 3396.



### Purge and Trap Modelo 7695 da "HEWLETT-PACKARD"

Temperatura controlada de -20 a 420°C.

Controlo de humidade.

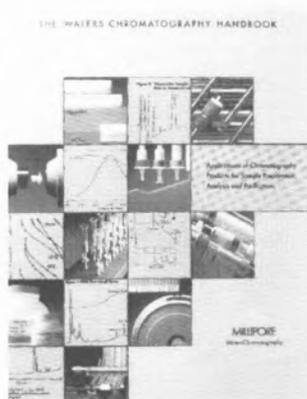
Capacidade de armazenamento de 16 métodos.

Possibilidade de ligação de Amostrador Automático para 16 amostras.

Possibilidade de trabalhar stand-alone ou ser controlado via software "H.P."

#### Contacto:

SOQUÍMICA - Soc. de Representações de Química, Lda.  
Rua Coronel Santos Pedroso, 15 - 1500 LISBOA  
Tel. (01)716 51 60 - Fax (01)716 51 69



### Handbook of Cromatografia Líquida Waters

A WATERS dispõe de um catálogo com 320 páginas a cores para todos os consumíveis de cromatografia líquida. O catálogo está dividido em secções que incluem desde a preparação da amostra, colunas analíticas e preparativas, cromatografia iónica, GPC, bioseparações, electroforese capilar e até alguns enchimentos para cromatografia gasosa.

O catálogo apresenta informação técnica dos produtos assim como as suas referências.



### Novas Colunas Symmetry C8 e C18 da Waters

Desenvolvidas especialmente para os compostos alcalinos que apresentam problemas de resolução e alargamento das bandas, as colunas Symmetry têm um enchimento inovador, com elevada pureza e reduzida concentração de metais pesados, que proporciona picos simétricos e uma elevada resolução. São acompanhados de três certificados de análise para a validação dos métodos: número de pratos teóricos e factor de assimetria da coluna e os resultados analíticos e cromatográficos do lote do enchimento. Encontram-se disponíveis nas versões de colunas e cartuchos com diversos diâmetros e comprimentos.

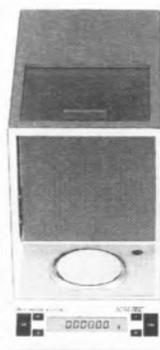
### Analizador de Humidade Scaltec

O analisador de humidade de I.V. permite determinar, de um modo rápido, o conteúdo de humi-



dade em água, álcool, óleos gordos, etc, em amostras de alimentos, materiais de construção, madeira/papel, produtos químicos, análises ambientais, etc.

Tem uma elevada precisão, - 0.001 g e uma capacidade máxima de 30g, todos os resultados podem ser expressos em % de humidade, % de peso seco, dados ATRO ou em peso e podem ser gravados para documentação GLP e ISO.



### Nova Balança Analítica Scaltec (Alemanha)

Balanças analíticas com capacidade 220/120/65 g, sensibilidade 0,1 mg, tara automática por subtração em toda a escala, sistema de calibração automático, interface RS 232; detecção de erros de utilização; bateria recarregável; Kit para determinação de densidades, impressora com função GLP/GMP.

#### Contacto:

PACI - Material Científico e Industrial, S.A.  
R. A. Adelina Fernandes, Lt. 13 A/B - 2795 LINDA-A-VELHA  
Tel. (01)414 03 25 - Fax (01) 414 03 57

### Fotómetros SQ 200 e SQ 300 Economia e Precisão na Análise de Águas

A necessidade crescente de obter resultados rápidos e exactos no controlo de qualidade das águas motivaram o desenvolvimento de dois novos membros da gama Spectroquant®: os fotómetros SQ 200 e SQ 300.

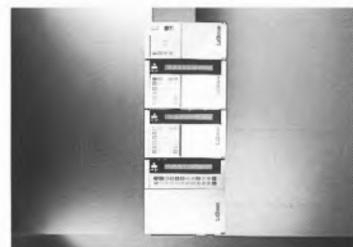


Devido à programação inserida nos aparelhos, o manuseamento é muito simples: basta introduzir a amostra no porta cuvettes, seleccionar o método e o resultado, em mg/l, aparece de imediato no visor.

Os resultados de medida depois de armazenados em memória podem ser imprimidos através de uma impressora.

A existência de um acumulador integrado no SQ 200 e SQ 300 permite a utilização destes fotómetros como unidades móveis de medição "in loco" até 5000 medições.

O SQ 200 tem em memória 48 métodos de análise pré-programados e o SQ 300 60 métodos, possibilitando uma vasta gama de análises de rotina em águas potáveis e residuais.



### LaChrom

LaChrom, o novo sistema de HPLC da Merck é um passo em frente para o sucesso de qualquer laboratório.

Cada módulo individual, bem como todo o sistema permite ao utilizador trabalhar de acordo com as Boas Práticas de Laboratório.

Todas as mais importantes funções do equipamento são constantemente testadas e controladas. A comunicação entre os vários módulos foi largamente simplificada com o "D-line" - transferência digital de informações - de tal modo que um único cabo é o bastante para transferir dados e informações entre módulos.

O novo Software para Windows NT™ além de permitir trabalhar em simultâneo com várias aplicações do Windows (Word, Excel, etc.) de uma forma absolutamente segura, permite ainda a integração em redes e sistemas de LIMS.

LaChrom irá dar ao trabalho do seu laboratório uma dimensão completamente nova.

### DocIt - Sistema de Documentação em Vídeo para TLC e Electroforese

O registo de cromatogramas de TLC, bem como de muitos outros objectos, sob luz visível e UV



acaba de adquirir uma nova dimensão com o Sistema de Documentação em Vídeo da DESAGA.

Consiste numa câmara CCD profissional (resolução de 500 linha horizontais e mais de 440 000 Pixels) com suporte, monitor, uma impressora vídeo e opcionalmente um PC e software permitindo adicionar texto à imagem bem como gravar imagens em disquete óptica (até 150 imagens por disquete).

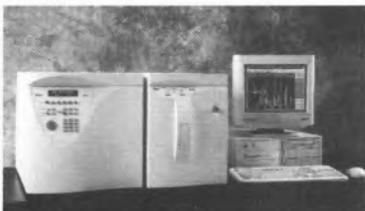
A elevada sensibilidade à luz juntamente com uma lente de macrozoom rápido, permitem à câmara registar até fluorescência de fraca intensidade.

O software baseado no Windows permite visualizar a imagem no monitor e introduzir-lhe comentários, marcações, etc. que ficarão gravadas com a imagem, bem como verificar detalhes com a função zoom.

*DocIt* é um passo em frente na conformidade BPL (GLP) do seu laboratório.

**Contacto:**

MERCK Portuguesa, Lda.  
Rua Alfredo da Silva, 3C, 4º - 1300 Lisboa  
Tel. (01)3621434 - Fax (01)3621827



**O NOVO GCQ :  
Estabelece um Novo Padrão para  
um Detector MS de Bancada**

O GCQ apresenta um novo padrão das performances analíticas num modelo de bancada. Agora, mais do que antigamente, a Finnigan MAT fez da espectrometria de massa uma ferramenta acessível quer para o laboratório de cromatografia quer para o laboratório de espectrometria de massa.

*O MELHOR DE DOIS MUNDOS* combinando a tecnologia de elevada performance de quadropolo com a elevada sensibilidade do analisador de massa por *ion trap*, a Finnigan MAT apresenta o melhor dos dois mundos: fonte de iões provada e capacidade de detecção de quadropolo de investigação, com os ultra baixos limites de detecção do *ion trap*. Esta combinação oferece ao analista sensibilidade elevada não só no desenvolvimento de métodos para *ion trap*, mas também no desenvolvimento de métodos para sistemas tradicionais

de quadropolo.

**MAIS CAPACIDADES DE UM MODELO DE BANCADA** o CGQ é um analisador universal, capaz de dar soluções que incluem os detectores FID e ECD e até detectores específicos como o NPD.

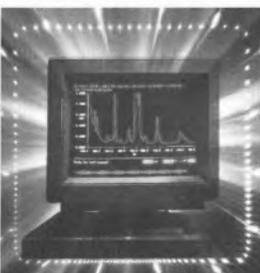


**Tin Tomiter PFX 190 Series**

O colorímetro PFX 990 da Lovibond-Tintometer, é um sistema automático, controlado por microprocessador criado para medir a cor de líquidos e sólidos transparentes. Os resultados podem ser expressos nas escalas C.I.E., Mazen (APHA), EBC, FAC, Gardner, AOCs e outras, permitindo a sua utilização nos mais variados ramos de actividade desde o controle de qualidade de óleos alimentares, indústria petrolífera, tintas, até à análise de águas.

O equipamento inclui um display alfanumérico de 2 x 40 caracteres e teclado de membrana, e saídas digitais para computador e impressora.

A gama espectral é do visível (420-710 nm) e tem uma reprodutibilidade de  $\pm 0,002$  (cromaticidade X,Y).



**Lambda 19 Espectrofotómetro  
UV/VIS/NIR-Software UV WinLab**

O espectrofotómetro Lambda 19 está concebido para operar num largo espectro, desde a região de baixo UV até ao infravermelho próximo (NIR). O Lambda 19 é de duplo feixe, possui duplo monocromador, e é operado por um microprocessador e o sistema de medição é por razão fotométrica.

Você nunca se vai sentir limitado pela vasta gama de acessórios disponíveis, desde diferentes suportes de amostra - líquidas ou sólidas - a sistemas de injeção automática, termostatização, detecção remota por fibra óptica, reflexão, etc.

O controlo do Lambda 19 é efectuado pelo novo software UV WinLab para operar com a versão 3.1 ou superior do Windows. Peça-nos uma disquete de demonstração e fique surpreendido com a capacidade de comunicação com o espectrofotómetro.

Para validar o seu espectrofotómetro nós proporcionamos-lhe a preços muito competitivos a gama completa de sistemas de padronização.



**Um Novo Padrão  
em Tratamento de Dados  
de Cromatografia**

O Software Turbochrom Professional da PE Nelson revolucionou o laboratório de multi-utilizadores com características únicas e expandidas.

**Segurança.** A Turbochrom Professional oferece contas de utilizadores estruturadas, controlo de password e integração com o sistema de segurança de network. O novo audit log garante um registo de software de todas as alterações.

**Flexibilidade.** A configuração de novos utilizadores permite adaptar os diálogos e questões para simplificar e controlar as operações de qualquer utilizador.

**Produtividade.** A nova ligação com LIMS.System suitability expandida com gráficos. Controlo do equipamento. Validação de interfaces. Gestão de resultados usando os ficheiros de dados Microsoft Access.GPC, destilação simulada, relatórios CLP, personalização DDE. Nenhum outro sistema oferece tantas características para aumentar a produtividade.

**Contacto:**

ILC - Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda.  
Rua Dr. Álvaro de Castro, 77 - 1600 Lisboa  
Tel. (01)7962172 - Fax (01)7937035



**Espectrofotómetro de Absorção  
Atómica - SOLAAR 939**

O "SOLAAR 939 QX" é um sistema de alta performance que incorpora correção de ruído de fundo por efeito ZEEMAN e ainda correção por LÂMPADA de DEUTÉRIO, combinado ou não.

O efeito ZEEMAN apresenta algumas vantagens como: correção na região visível, matrizes difíceis, interferências espectrais, assim como alguma des-

vantagem quanto à sensibilidade baixa, etc. A correcção com Lâmpada de Deutério, apresenta vantagens como: maior sensibilidade e desvantagens como não correcção de interferências espectrais, etc.

Na verdade ambas as correcções de fundo se completam, e é possível escolher aquela que mais se adapta à amostra.

O novo Autosampler FS 90 PLUS, incorpora inteligência artificial, para diluição automática de amostras fora da gama analítica, acertando-a à mais apropriada.

O sistema pode ainda realizar um agregado de até 6 modificadores de matriz e diluição automática de padrões e amostras.

Todo o controlo é feito via software em ambiente Windows, estruturado para o ambiente de Boas Práticas de Laboratório. Complementado com a câmara de vídeo para a câmara de grafite, formam um conjunto de ferramentas imprescindíveis para o correcto desenvolvimento de métodos e excelente qualidade de resultados.



### Espectrofotometria UV-VIS Validator - Validação de Espectrofotómetros UV-VIS

A UNICAM-Sistemas Analíticos, Lda., introduz o pacote "VALIDATOR" um pacote completo destinado a assistir aos laboratórios que trabalham em ambientes como a Certificação, Acreditação e Boas Práticas de Laboratório.

Incorpora o modelo de Qualificação de Sistemas, um dos padrões usados pela F.D.A. para Validação de Sistemas Analíticos.

A Validação é assistida na Instalação, Operação e Performance com os respectivos processos totalmente documentados.

O pacote incorpora uma unidade de verificação e validação da performance, com filtros certificados para testar o sistema automaticamente. O "Log Book" do sistema indica a informação necessária referente à história do mesmo. Um guia educativo detalhado e os manuais correspondentes, explicam o funcionamento do pacote de validação.

O Software é validado mediante um processo completamente documentado, dentro do ambiente ISO 9001 e encontra-se disponível para o cliente.

### Absorção Atômica "GFTV traz o Multimédia aos Utilizadores de Câmara de Grafite"

Ocasionalmente há novos produtos que mudam completamente o nosso trabalho.

O GFTV ( GRAPHITE FURNACE TELEVISION ) é um deles. O GFTV traz consigo VIDEO relativo a

espectrofotometria de absorção atômica e ao poder das aplicações multimédia. O GFTV cria uma imagem de alta definição no ecrã do computador, para poder visualizar com facilidade os acontecimentos dentro do tubo de grafite. Agora é possível ver a injeção da amostra, a secagem, pirólise e todo o ciclo da câmara de grafite para ter a certeza que as condições óptimas de análise são usadas. Isto reflecte-se directamente na maior qualidade dos resultados analíticos.

O software associado é extremamente simples. Basta carregar no ícone correspondente para ver a imagem.

Este novo e brilhante desenvolvimento, demonstra que a ATI-UNICAM está no topo da tecnologia da Espectrometria de Absorção Atômica.

Quando considerar AA. considere UNICAM, linha SOLAAR o sistema mais avançado para o seu laboratório.



### Filtros Calibrados e Certificados para Espectrofotometria UV VIS

A calibração periódica dos Espectrofotómetros é indispensável em laboratórios Acreditados ou em vias de Acreditação. A verificação pode ser feita diária ou semanalmente de acordo com o uso do aparelho. Para isso a UNICAM oferece filtros calibrados com Certificado de Calibração.

Os filtros são fornecidos separadamente ou em unidades de calibração automatizadas, sendo estas últimas aplicadas aos Espectrofotómetros da Unicam da linha UV2, UV3, UV4.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

### Novo Aparelho de Absorção Atômica para Análise de Águas da Unicam

A Unicam, empresa líder na espectrofotometria, apresenta novidades na área de absorção atômica. Os novos modelos da linha 939qz apresentam três diferentes modos de correcção do ruído de fundo para a câmara de grafite:

Efeito Zeeman, lâmpada super modulada de deutério, e combinados.

O novo Autosampler permite a análise em sequência de até 120 amostras e o agregado de 5 modificadores de matriz diferentes. Com o sistema LOGIC introduzimos a inteligência artificial,



com reconhecimento da posição de injeção dentro do tubo de grafite, cálculo automático da diluição de amostras fora da curva calibração, etc.

Com a exclusiva Câmara de vídeo introduzimos a perfeita ferramenta para o desenvolvimento de métodos e monitorização da gota dentro do tubo de grafite.

Os tubos de grafite ELC (SUPER REVESTIDOS ) tem uma duração garantida no mínimo quatro vezes superior à duração de qualquer tubo de grafite revestido.

Os sistemas de chama incorporam uma série de novidades na introdução da amostra, com a câmara totalmente inerte para todo o tipo de solventes, queimador universal para todo tipo de chama construído em liga de Niobio.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

### Novo Titulador Automático Orion 950 Ross FastQC

Para automatizar rotinas de titulação ORION oferece o novo modelo 950 ROSS com a tecnologia patenteada ROSS a um preço muito acessível. Com possibilidade de efectuar as mais simples titulações ácido base ou as mais complicadas complexometrias de múltiplo ponto final. Os resultados são impressos na impressora incorporada com um relatório completo do método utilizado.

Os reagentes são mudados facilmente de garrafa mediante um sistema rápido e simples minimizando purgas e contaminações. O agitador incorporado elimina necessidade de sistemas de agitação e placas. É possível ainda a calibração gravimétrica do dispensador de volume para laboratórios em regimes de Acreditação, BPL, ISO 9000; etc.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

### Sistemas de Titulação de Água por Karl Fischer da Orion

Os novos modelos da ORION de titulação de água pelo método Karl Fischer existem numa variedade de modelos e opções :

-Tituladores coulométricos de 1ppm água a 100% a uma velocidade de 20mg de água por minuto, sistema selado e anti humidade, indicador de vida do ânodo e cátodo, impressora incorporada, correcção de brancos automática.

-Tituladores coulométricos especiais para baixo conteúdo de água com características semelhantes ao anterior.

-Tituladores volumétricos para 10ppm 100% de água com dispensador automático de bomba peristáltica que minimiza a contaminação cruzada.

-Titulador para amostras sólidas TURBO2 com triturador de amostra incorporado para eliminar a preparação de amostra. A amostra é incorporada no vaso de titulação directamente e lida mediante Karl Fischer volumétrico.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

### Nova Tecnologia para Aparelhos de pH Sistemas de Ultracompensação de Temperatura PerpHect da Orion

Os novos aparelhos de pH da ORION apresentam um novo sistema de compensação de temperatura sem necessidade de sondas adicionais. O eléctrodo convencional oferece compensação de temperatura, mas a compensação avançada é oferecida pelo sistema PerpHect integrada no eléctrodo. Com os eléctrodos PerpHect ROSS da ORION é ainda possível a ultra compensação de temperatura com o novo sistema da tecnologia digital LogR patenteada, e a semicélula original.

Os modelos 310, 330, 370 da ORION são de simples uso, com a calibração e reconhecimento automático do tampão, e teclado resistente ao trabalho do laboratório.

Contacte com o líder em sistemas de ião selectivos e pH e solicite o novo catálogo 1995 da Orion.



### Novo Sistema de Soluções Tampão para Calibração de pH Certificadas da Orion

A ORION apresenta um sistema de soluções tampão certificadas com rastreabilidade NIST. As soluções são fornecidas em doses individuais seladas e descartáveis evitando assim a contaminação do tampão. Cada saqueta contém a quantidade necessária de reagente para uma calibração do aparelho de pH sem necessidade de transferência ou preparação da amostra.

Peça catálogo grátis da ORION 1995 para estas e outras novidades.



### Módulo para síntese orgânica por Micro-ondas Milestone - Lavis 1000 Basic

As micro ondas superaquecem os solventes orgânicos e produzem temperaturas maiores que o ponto de ebulição. Isto tem o efeito de acelerar muitas das reacções e um rendimento bastante mais elevado que com o aquecimento tradicional. Milestone oferece esta tecnologia totalmente nova aos utilizadores na área de investigação e síntese orgânica com o modelo LAVIS 1000 BASIC. Sendo o sistema modular há possibilidade de agregar rotores para secagem e concentração de amostras.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.



### Determinação de Humidade e Secador por Micro-ondas Milestone - Lavis 1000

O sistema modular da Milestone permite rapidamente e com desvios padrão da ordem de 0,2% determinar a humidade da sua amostra. Mesmo com amostras difíceis como queijo, leite, ketchup, alimentos em geral, cacau em pó, folhas e vegetais os resultados são excelentes devido à tecnologia de suportes aquecidos por micro-ondas, e a circulação forçada de ar ou gás inerte no vaso amostra. O tempo médio de secagem é de 15 minutos muito pouco quando comparado com as várias horas envolvidas nos processos convencionais.

E ainda para lamas ou águas, o sistema pode ser usado para evaporar a água do mesmo, determinar o residuo sólido e ficar pronto para a digestão seguinte. Se quiser concentrar a amostra ou recuperar o solvente orgânico de extracção sem necessidade de transferir a amostra dos vials do cromatógrafo. Poupe o seu tempo e dinheiro com o LAVIS 1000.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

### Hidrólise de Proteínas em 30 minutos Possível com Milestone

Para a análise de aminoácidos é necessária uma hidrólise prévia das proteínas de diversas fontes, como :

- \* proteínas naturais isoladas e purificadas.
- \* alimentos em geral
- \* tecidos biológicos

Milestone oferece uma solução simples mediante tecnologia de microondas. O processo completo dura entre 10 e 45 minutos, bastante inferior aos tempos convencionais de análise (24 a 72 hs!).

Todas as amostras são hidrolisadas em iguais condições e a temperatura idêntica, com controlo e leitura da mesma garantindo excelente exactidão de resultados. Ainda, os vials do HPLC podem ser usados como vasos evitando a transferência de amostra com excelentes níveis de recuperação.

A incorporação de gases inertes permite processos anaeróbicos e evita a oxidação das amostras. Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.



### Nova Unidade de Destilação Milestone para Produção de Ácidos Ultrapuros

O laboratório de análise precisa de ácidos ultrapuros para análise de elementos traço ou ultratraços. O método de sub ebulição ( sub boiling) é o melhor método para produzir reagentes de elevada pureza.

Quanto gasta no seu laboratório em ácidos ultrapuros?

Agora pode produzi-los você com a unidade de destilação de ácidos ultrapuros subPUR ou duo-PUR da Milestone.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

### O Novo Digestor de Micro-ondas Milestones a 110 bar de Pressão

Uma verdadeira revolução no laboratório que reduz o tempo de preparação das amostras de



horas para minutos! A gestão do tempo é extremamente importante para a rentabilização do laboratório e a tecnologia MDR da Milestone vem ajudá-lo nesse sentido.

A digestão da amostra é feita em vasos que suportam pressões elevadas de 110 bar, melhorando a digestão e garantia do processo. O controlo de pressão e temperatura ( interna e externa) dos vasos é possível para desenvolvimento de metodo de amostras difíceis. Os vasos de teflon TFM apresentam níveis de branco muito baixos, bem melhores que os de teflon PFM também disponíveis.

A segurança e robustez do sistema é muito importante e por isso o exaustor é externo ao sistema, e a electrónica está totalmente isolada dos possíveis vapores corrosivos provenientes da digestão. A câmara está ainda isolada com uma camada de teflon aplicado a alta temperatura. O seu investimento não fica limitado, porque com uma simples mudança de rotor e o seu sistema converte-se num secador de amostras, ou num hidrolisador de proteínas, ou numa estufa para determinar humidade em sólidos e semisólidos. Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.



### Mufas para Determinação de Cinzas por Micro-ondas da Milestone

A calcinação de amostras é um processo de rotina nas amostras do laboratório. Milestone desenvolveu um novo produto capaz de reduzir o tempo de trabalho de horas para minutos. Com tecnologia de micro-ondas e controlo de temperatura atingem-se temperaturas elevadas num curto espaço de tempo. Desta maneira poupa-se tempo e energia eléctrica em grande quantidade.

Uma corrente de ar circula na mufas de maneira de aumentar a efectividade do processo de calcinação. Um potente sistema de exaustão permite a eliminação de odores e vapores tóxicos melhorando o ambiente do laboratório.

O módulo operacional para pirólise sulfúrica, processo comum na industria farmacêutica, recolhe os vapores tóxicos produzidos neste processo para segurança dos operadores e para um ambiente de laboratório mais limpo.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

**Contacto:**  
UNICAM - Sistemas Analíticos  
Rua Gonçalves Crespo, 22-A - 2795 LINDA-A-VELHA  
Tel. (01) 414 24 80 - Fax (01) 414 20 06

### Colunas para HPLC 99,999% Puras

A nossa representada CHROMPACK estendeu recentemente a sua gama de colunas para HPLC do tipo Inertsil. Este tipo de material, tem como principal característica a sua elevada pureza e a sua versatilidade o que torna utilizável em variados campos de aplicação. A sua eficácia, é confirmada pela elevada estabilidade e a forma perfeita dos picos mesmo para compostos considerados difíceis de analisar, tais como drogas básicas, ácidos organicos e amostras polares.

O Inertsil 5 Si, Inertsil 5 C8, Inertsil 5 ODS-2 são os 3 tipos de enchimentos disponíveis com um sistema de cartuxo CHROMSEP ou em colunas normais com ligadores valco.

### Colunas para GC/MS

A CHROMPACK introduziu no mercado uma nova coluna de baixo bleeding para GC/MS. A nova coluna é especialmente adequada para utilização com o chamado detector de massas. Por forma a garantir o seu baixo bleeding cada coluna é testada individualmente, não somente quanto aos parâmetros normais, mas também quanto ao nível de bleeding.

Ao desenvolver esta coluna, a CHROMPACK assegurou-se de que as suas características de retenção, capacidade e selectividade desta coluna são virtualmente semelhantes às da coluna CP Sil 5 CB, bem conhecida no mercado mundial. A única diferença é o baixo nível de bleeding. A coluna resultante CP Sil 5 CB-MS encontra-se disponível em dois comprimentos, 25m e 50m, 2 diâmetros internos e 4 espessuras de filme.

### Novo Boletim Informativo sobre Análises de Pesticidas

A CHROMPACK publicou um novo boletim que oferece um extenso levantamento sobre a análise

de pesticidas. Este boletim descreve 12 aplicações práticas, completas com cromatogramas com os picos devidamente identificados e condições de análises cromatográficas. Adicionalmente, é também dada informação referente a colunas, equipamentos, padrões analíticos e reagentes de derivatização. São dadas também informações sobre análises mais específicas de acordo com os métodos EPA, nomeadamente o método EPA 608 e 8140/8141. Um exemplo notável é a extraordinária simplificação do método de EPA 8140 onde originalmente são utilizadas 3 colunas de enchimento, para separar 20 pesticidas organofosforados. Neste exemplo, todos os compostos são separados numa coluna capilar do tipo CP Sil 13 CB.

O boletim inclui também entre outras uma análise real de herbicidas por HPLC, no rio Reno ao nível dos ppb, utilizando a coluna CHROMSPHER B.



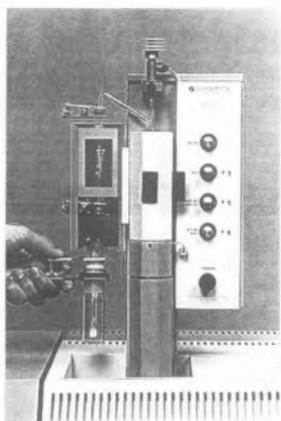
### Análise de Baixos Níveis de BTX

A CHROMPACK desenvolveu um novo equipamento para análise de baixos níveis de BTX, utilizando a técnica de cromatografia gasosa. A unidade é transportável para medições no campo, podendo funcionar sem intervenção humana. Utilizando um "trap" muito específico, a unidade não requer criofocagem.

### Chrompack - CP 4010

A CHROMPACK introduziu na nova unidade mod. CP 4010, do tipo "Purge and Trap", permitindo a análise de concentrações de compostos voláteis e muito voláteis ao nível do ppm, ppb, e também ppt.

Qualquer matriz é analisável, seja ela líquida, sólida ou gasosa. O CP 4010 é por conseguinte adequado para controlo ambiental e controlo de qualidade de alimentos, bebidas e produ-



tos farmacêuticos.

A técnica é completamente reprodutível garantindo a fiabilidade dos resultados analíticos.



### O Micro GC da Chrompack

O Micro GC da Chrompack é um cromatógrafo super rápido especialmente adequado para a análise de gases. A Chrompack introduziu agora dois novos módulos que estendem grandemente a gama de aplicações do Micro GC.

Um dos módulos utiliza uma coluna tipo PLOT em  $Al_2O_3/KCl$  cobrindo a gama de hidrocarbonetos saturados e insaturados de  $C_1$  a  $C_5$ . O módulo Poraplot Q utiliza uma nova coluna do tipo utilmetal sendo a melhor escolha para a análise de compostos polares e apolares. Fazendo uso das colunas utilmetal, esta coluna Poraplot Q é muito mais estável que a versão em sílica, gerando um sistema de análise bastante robusto.

### Amostradores Automáticos para Headspace Estático

A Chrompack introduziu no mercado dois novos amostradores automáticos. Com estes novos amostradores, os laboratórios podem operar 24 horas por dia. O tempo por análise é grandemente reduzido, uma vez que não há necessidade de preparação de amostras. Igualmente, as colunas duram mais tempo porque somente a parte gasosa contendo contaminantes voláteis, são injectados.

A técnica de headspace estático é utilizada com sucesso num variado número de campos analíticos, desde análises ambientais até análises de alimentos e controlo de qualidade de bebidas. Outras aplicações são análises de rotina de solventes residuais tóxicos em produtos farmacêuticos, e traços de solventes em materiais de embalagem industriais e alimentares.

A construção modular dos amostradores assegura facilidade de operação em serviço.

Este equipamento complementa a gama de amostradores de headspace dinâmico da nossa representada.

#### Contacto:

ELNOR - Equipamentos Técnicos e de Laboratório, S.A.  
Rua de Camões, 835 - 4000 Porto  
Tels. (02)5502505 ou (01)805445

### Ohio Valley

Sabe o que significa "OV"? Para os utilizadores de cromatografia de gases, significa a sigla das mais famosas fases estacionárias (OV-1, OV-5, OV-17, etc). No entanto "OV" é a sigla da Ohio Valley Specialty Chemical, uma empresa sediada no Ohio (E.U.A.) e que se dedica desde 1966 à investigação, síntese e comercialização de fases para cromatografia de gases. Acresce à sua oferta de fases líquidas para GC (que permitem ao utilizador "encher" as suas próprias colunas), uma alargada oferta de colunas capilares e de enchimento em vidro e metal para todas as marcas e modelos de cromatógrafos presentes no mercado, utilizando as genuínas fases OV bem como acessórios para GC, tal como reagentes de derivatização, trapas e vials, a preços extremamente competitivos. Em Portugal, e de agora em diante através do acordo de representação com a Zeta-Tech, "OV" significa Oferta Vantajosa.

### HPLC Technology

A HPLC Technology é uma empresa fundada em 1978 no Reino Unido, sendo a 1ª empresa dedicada a servir unicamente o mercado de HPLC, como o seu próprio nome indica, desenvolvendo, fabricando e comercializando todos os produtos necessários para levar a cabo métodos de HPLC e GPC. Actualmente, nenhuma empresa oferece uma mais vasta gama de fases estacionárias fabricadas por si (Alphasil, Techogel, Techopak, Techsil, Techsphere, etc), bem como de outros fabricantes ( $\mu$ Bondapak, LiChrosorb, Nova-Pak, Spherisorb e Zorbax, etc). Entre a sua oferta contam-se cartuchos para SPE (extração em fase sólida), filtros, fornos para colunas, peças de reposição (kits para reparação de injectores, lâmpadas para detectores, pistões e retentores para

bombas do HPLC, etc), vials, etc; bem como produtos informáticos inovadores, tal como o HIPAC (um programa para o desenvolvimento de métodos cromatográficos), o HPLC Training Software (um programa interactivo para a aprendizagem de HPLC) e o PRIME (programa e interface para tratamento de dados), sobre os quais temos o prazer de enviar disquetes de demonstração.

### LC Resources

A LC Resources é uma empresa de consultoria científica fundada em 1984 pelo Dr. Lloyd Snyder (consultor científico com mais de 30 anos de experiência, tendo escrito mais de 200 artigos científicos e monitorizado cursos a mais de 10000 alunos sobre HPLC), Dr. John Dolan (editor da coluna mensal "HPLC Troubleshooting" na revista "LC/GC") e Tom Jupille (consultor científico da revista "LC/GC"), com o objectivo de desenvolver mais e melhores técnicas cromatográficas.

Entre os produtos da LC Resources contam-se os programas informáticos DryLab, para optimização e simulações de separações cromatográficas em CG e HPLC, HPLC Doctor, para "troubleshooting" de sistemas cromatográficos, e ProDigest, para optimização de separações de proteínas e péptidos, bem como vídeos, livros e manuais para formação em cromatografia. Estes produtos visam tornar o desenvolvimento dos métodos cromatográficos mais fáceis, mais rápidos e mais eficientes.

#### Contacto:

ZETATECH - Consultoria Científica, Lda.  
Urbanização de Santo André, 8 - 7ºB  
2675 PÓVOA DE SANTO ADRIÃO  
Telf. (01) 9886100 • Fax (01) 9890435

## INFORMAÇÃO

A PARTIR DO PRÓXIMO NÚMERO, E NESTA SECÇÃO, SERÃO INSERIDOS CUPÕES-RESPOSTA DESTACÁVEIS REFERENTES A CADA UMA DAS EMPRESAS MENCIONADAS, COM A FINALIDADE DE FACILITAR UM CONTACTO MAIS EXPEDITO ENTRE OS LEITORES E A REPRESENTANTE DOS PRODUTOS EM CAUSA.

# Correntes de Despolarização Termostimuladas

## Uma técnica que permite “olhar” para os movimentos moleculares

NATÁLIA T. CORREIA, JOÃO F. MANO, JOAQUIM J. MOURA RAMOS\*

### 1 - POLARIZAÇÃO E DESPOLARIZAÇÃO

A matéria é um conjunto de partículas. Para os físicos o mundo das partículas elementares é complexo. A visão química da matéria pode no entanto construir-se com base apenas em três partículas: o próton, o electrão e o neutrão. A matéria pode assim ser vista como uma distribuição de cargas eléctricas, positivas e negativas, e é por isso que existe interacção da matéria com campos eléctricos.

A resposta de um material dieléctrico ou isolante à presença de um campo eléctrico externo manifesta-se através de uma modificação na distribuição de equilíbrio das cargas nele presentes (electrões, núcleos, iões, etc). Este fenómeno é designado por polarização e pode resultar da contribuição de vários mecanismos com tempos característicos (de resposta ao campo) diferentes:

1- **polarização de deformação ou induzida** resulta da deformação das nuvens electrónicas (**polarização electrónica**) e da modificação das posições relativas dos núcleos atómicos (polarização atómica). Verifica-se em qualquer substância, independentemente da sua natureza química e estado de agregação. Uma vez que as vibrações electrónicas e atómicas são muito rápidas, os tempos de resposta são muito curtos, entre  $10^{-15}$  e  $10^{-12}$ s, este processo representa uma resposta quase instantânea da matéria à presença de um campo eléctrico;

2 - **polarização orientacional ou dipolar** manifesta-se somente em materiais contendo dipolos moleculares ou iónicos permanentes e resulta da orientação preferencial desses dipolos na direcção do campo aplicado. Para além da natureza química da substância, depende também do estado de agregação em que ela se encontra, da pressão e da temperatura. Assim, dependendo das forças de fricção a que estão sujeitas as entidades dipolares, o tempo de resposta é maior ou igual que  $10^{-12}$ s (por exemplo, em fase gasosa é  $\approx 10^{-11}$ s e na fase sólida é  $\approx 10^{-6}$ s);

3- **polarização por cargas espaciais** é devida ao deslocamento macroscópico de cargas livres para os eléctrodos;

4- **polarização interfacial** ou de Maxwell-Wagner-Sillars é característica de sistemas com estrutura heterogénea, resultando da formação de camadas carregadas nas interfaces de diferentes condutividades. Tal como para o mecanismo anterior, o tempo requerido para este processo é maior ou igual a  $10^{-3}$  s.

Quando o campo eléctrico é removido, apenas a parte correspondente à polarização induzida desaparece instantaneamente. A reorientação, por agitação térmica, dos dipolos permanentes (despolarização dipolar) sofre um atraso relativamente ao instante em que o campo é removido devido à restrição imposta pelo meio (fricção interna). Esta fricção interna é naturalmente desprezável no estado gasoso e é tanto maior quanto maior for a viscosidade do meio. Assim, um material dieléctrico não é polarizado nem despolarizado imediatamente após a aplicação ou remoção de um campo eléctrico: este fenómeno é designado por **relaxação dieléctrica** e o tempo característico por **tempo de relaxação**,  $\tau$ .

O tempo de relaxação dipolar pode ser modificado mediante variações de temperatura pois a polarização (e despolarização) orientacional baseia-se no movimento térmico de moléculas ou segmentos moleculares que sofre restrições devidas às fricções com as moléculas vizinhas. Se a substância estiver no estado gasoso, a agitação térmica contraria o efeito orientador do campo e a orientação é tanto mais difícil quanto maior for a temperatura. Se a substância estiver no estado condensado, as forças de coesão contrariam os movimentos térmicos e um aumento de temperatura pode favorecer os processos de orientação dipolar. É por isso possível reter a polarização de uma amostra previamente polarizada com um campo estático a uma dada temperatura  $T_p$  (temperatura de polarização) se a amostra for arrefecida na presença do campo até uma temperatura  $T_0 \ll T_p$  à qual as fricções internas são maiores e

os tempos de resposta mais longos. A técnica das **Correntes de Despolarização Termostimuladas** (“Thermally Stimulated Depolarisation Currents”) baseia-se neste comportamento e através dela podemos obter informações relativamente aos movimentos moleculares e aos mecanismos de relaxação presentes numa dada substância ou num dado material. A técnica consiste na medida da corrente eléctrica que resulta da despolarização de uma substância previamente polarizada pelo procedimento atrás referido. A amostra polarizada é aquecida desde  $T_0$  a uma velocidade constante e, ao longo desse aquecimento, e a diferentes temperaturas, vão ocorrendo despolarizações que correspondem aos diferentes mecanismos (tipos de movimentos) presentes na amostra em estudo. À reorientação dos dipolos associada a cada um desses processos de despolarização corresponde uma corrente eléctrica (por vezes designada por transiente) que pode ser medida num electrómetro. O resultado de uma experiência de Correntes de Despolarização Termostimuladas (**CDT**) é pois uma curva de intensidade de corrente em função da temperatura,  $I(T)$ . Essa curva apresenta “descargas” ou picos que correspondem aos diferentes mecanismos de relaxação (ver Figura 1).

### 2 - ESPECTROS GLOBAIS E SUA DESCONVOLUÇÃO: AS BASES DA TÉCNICA

O princípio do método utilizado para a obtenção de um espectro global, que designaremos por **experiência CDT global**, encontra-se esquematizado na Figura 2.

O material dieléctrico é colocado entre dois eléctrodos e sujeito a um campo eléctrico estático de intensidade  $E_p$ , a uma temperatura de polarização,  $T_p$ . O tempo de polarização,  $t_p$ , deve ser suficientemente longo para que os dipolos com tempos de relaxação  $\tau(T_p) < t_p$  se orientem preferencialmente na direcção do campo e a polarização atinja o valor de equilíbrio,  $P_{\infty}$ . A amostra é arrefecida

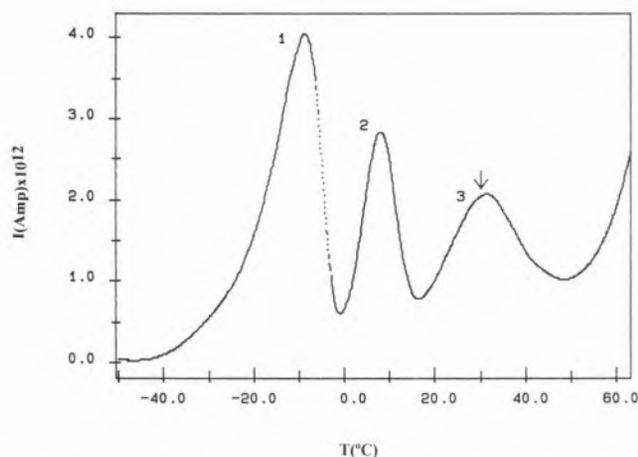


Figura 1: Espectro de Correntes Termoestimuladas de um polímero líquido cristalino de cadeia lateral. As condições experimentais foram as seguintes: campo aplicado de 900 V/mm durante 10 minutos a  $T_p = 30^\circ\text{C}$  (indicada pela seta) e mantido até  $T_o = -50^\circ\text{C}$ ; a velocidade de aquecimento foi de  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ . O pico 1 corresponde à transição vítrea do polímero ( $T_g = -7^\circ\text{C}$ ); os picos 2 e 3 correspondem a movimentos dos grupos laterais mesogênicos na fase líquida cristalina.

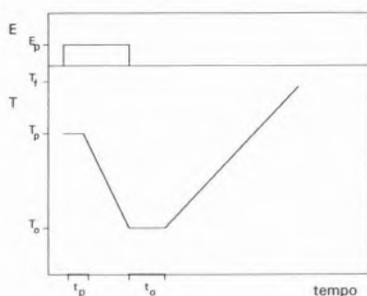


Figura 2: Esquema de uma experiência CDT para a obtenção de espectros globais.

feita na presença do campo até uma temperatura  $T_o \ll T_p$ ; os movimentos internos tornam-se muito lentos e os tempos de relaxação a eles associados muito longos (maiores que a escala de tempo da experiência) - a polarização é assim retida. Quando o campo eléctrico é removido à temperatura  $T_o$ , as entidades responsáveis pela polarização de deformação (componentes electrónica e atômica) respondem instantaneamente às novas condições (uma vez que se tratam de efeitos intra-moleculares e praticamente independentes da temperatura). Os tempos de relaxação dipolar,  $\tau(T_o)$ , são muito superiores ao intervalo de tempo  $t_o$  durante o qual a amostra é mantida àquela temperatura, não se observando relaxação significativa. A amostra assim polarizada é ligada a um electrómetro e aquecida a velocidade constante, entre  $T_o$  e uma temperatura final  $T_f > T_p$ . Durante o aquecimento da

amostra a energia térmica liberta gradualmente os movimentos internos e quando se atinge uma gama de temperaturas na qual os dipolos responsáveis pela polarização relaxam, são libertadas cargas imagem (quando os tempos de relaxação,  $\tau(T)$ , se tornam comparáveis com a escala de tempo da experiência determinada pela velocidade de aquecimento). Verifica-se então um fluxo de corrente no circuito externo que é medido no electrómetro e registado em função da temperatura: a corrente aumenta no início à medida que vão sendo libertadas mais cargas e diminui quando as cargas imagem associadas à relaxação de determinado tipo de dipolos se vão esgotando. O termograma resultante, **corrente de despolarização termoestimulada versus temperatura**, representa um espectro de relaxação global que contém todas as relaxações dieléctricas termo-activadas entre  $T_o$  e  $T_p$ . Estes espectros globais de correntes termestimuladas são normalmente espectros complexos: os picos são largos pois resultam do acoplamento de vários mecanismos de relaxação elementares (Figura 1).

O método designado por **Polarização Parcial** ("Thermal windowing" ou "Thermal cleaning") permite resolver experimentalmente um pico global nos modos de relaxação elementares, caracterizados por um único tempo de relaxação dependente apenas da temperatura. Este método consiste em polarizar apenas um fragmento do pico de relaxação global (aplicando o campo numa gama

estreita de temperaturas pertencente à região que define o pico global) e em seguida despolarizá-lo para isolar um processo de relaxação simples. Na Figura 3 está esquematizada uma experiência típica de polarização parcial.

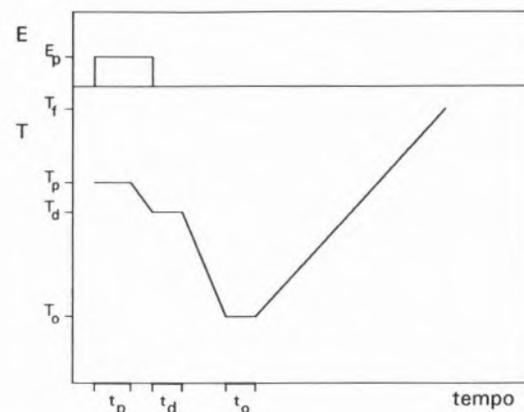


Figura 3: Esquema do método de Polarização Parcial utilizado para a desconvolução dos espectros CDT globais.

A amostra é polarizada a uma temperatura  $T_p$ , situada na região do pico global, durante o período de polarização  $t_p$  para permitir a orientação de todos os dipolos com tempos de relaxação inferiores a  $t_p$ . Em seguida a amostra é arrefecida na presença do campo até uma temperatura  $T_d$  alguns graus abaixo de  $T_p$  ( $T_p - T_d \approx 3^\circ\text{C}$ ). O campo é removido e a amostra é mantida à temperatura  $T_d$  durante um certo tempo  $t_d$  de modo a que os dipolos com tempos de relaxação  $\tau(T_d)$  inferiores a  $t_d$  relaxem. A amostra assim polarizada é então arrefecida até à temperatura  $T_o \ll T_d$ , temperatura à qual se inicia o processo de despolarização da amostra curto-circuitada provocado pelo aumento linear da temperatura. A corrente libertada durante este processo de aquecimento é medida entre  $T_o$  e a temperatura final  $T_f$ , obtendo-se o espectro de relaxação elementar caracterizado por um único tempo de relaxação. A repetição desta experiência variando  $T_p$  na região do pico global permite decompor o espectro complexo nos diferentes modos de relaxação individuais. A Figura 4 mostra diferentes componentes individuais de uma descarga complexa, componentes essas obtidas através de experiências como a que acabámos de descrever.

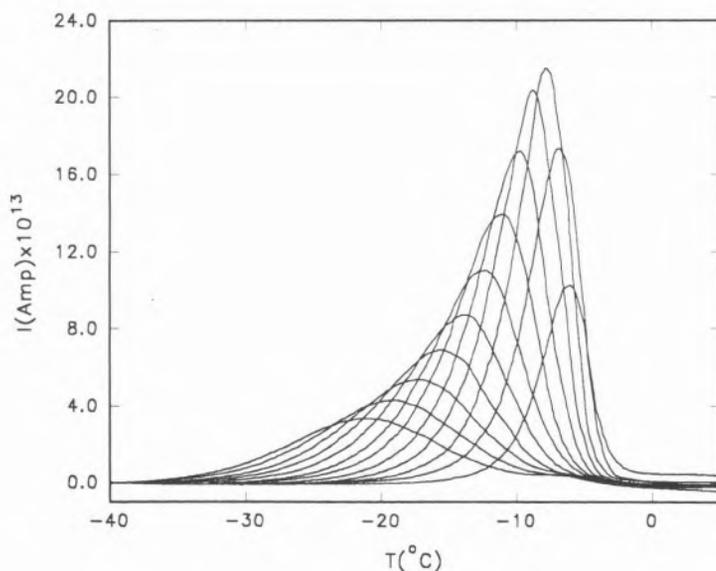


Figura 4: Componentes elementares do pico 1 (apresentado na Figura 1) obtidos pelo método da polarização parcial. O campo aplicado foi de 600 V/mm à temperatura  $T_p$  durante 10 minutos e mantido até  $T_d = T_p - 2^\circ\text{C}$ ;  $t_d = 2$  min e  $t_p = 5$  min. As temperaturas de polarização,  $T_p$ , variaram entre  $-32^\circ\text{C}$  e  $-10^\circ\text{C}$  e a velocidade de aquecimento foi de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MECANISMOS DE RELAXAÇÃO

A teoria subjacente à técnica das correntes termostimuladas foi desenvolvida por vários autores e será aqui abordada de forma elementar. Consideremos um material homogêneo e constituído por dipolos do mesmo tipo, caracterizados por um único tempo de relaxação dependente da temperatura,  $\tau(T)$ . Na presença do campo eléctrico os dipolos orientam-se e a amostra adquire polarização dipolar (além da polarização induzida) cuja dependência do tempo e temperatura é determinada pela competição entre a agitação térmica e a acção orientadora do campo. Segundo o modelo de Debye (que supõe que os dipolos não interactuam uns com os outros) a polarização orientacional,  $P(t)$ , adquirida durante o intervalo de tempo  $t_p$  em que um campo eléctrico estático  $E_p$  esteve aplicado, à temperatura  $T_p$ , é uma função exponencial do tempo dada por:

$$P(t) = P_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(T_p)}\right) \right\} \quad (1)$$

em que  $\tau(T_p)$  é o tempo de relaxação dipolar à temperatura  $T_p$  e  $P_0$  é a polarização de equilíbrio ou de saturação estabelecida a  $T_p$ :

$$P_0 = \frac{N \mu^2 E_p}{3kT_p} \quad (2)$$

onde  $N$  é o número de dipolos por unidade de volume da amostra,  $\mu$  o momento dipolar e  $k$  a constante de Boltzmann ( $1/3$  é o valor de um factor geométrico relacionado com a orientação dipolar). Ao arrefecer rapidamente a amostra na presença do campo eléctrico até à temperatura  $T_0 \ll T_p$  o tempo de relaxação torna-se muito longo e a polarização é retida. Durante o aquecimento, após a eliminação do campo externo ( $E_p = 0$ ), os dipolos reorientam-se e a polarização decai com uma velocidade que é dada pela equação de Debye (considerando que os tempos de relaxação para a polarização e despolarização são idênticos):

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T)} \quad (3)$$

Integrando esta equação, o decaimento da polarização vem dado por:

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau(T)}\right) \quad (4)$$

em que  $P_0$  é a polarização no instante  $t=0$ .

A densidade de corrente de despolarização  $I(t)$  (intensidade de corrente por unidade de área de eléctrodo) está relacionada com a velocidade de despolarização através de:

$$I(t) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (5)$$

Considerando que a amostra é aquecida a uma velocidade constante,  $b = dT/dt$ , e efectuando a mudança de variáveis de integração de  $t$  para  $T$ , as equações (4) e (5) transformam-se em:

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (6)$$

$$I(T) = -b \frac{dP(T)}{dT} = \frac{P(T)}{\tau(T)} \quad (7)$$

Assim, medindo  $I(t)$  e  $T(t)$  obtém-se  $I(T)$ ;  $P(T)$  é obtida a partir da integração da curva  $I(T)$  segundo a equação seguinte:

$$P(T) = \frac{1}{b} \int_T^\infty I(T') dT' \quad (8)$$

e o tempo de relaxação é calculado a partir do quociente entre  $P(T)$  e  $I(T)$  (de acordo com a equação (7)).

A introdução destes aspectos formais teve como intuito mostrar como é possível obter o tempo de relaxação,  $\tau(T)$ , característico de um mecanismo de relaxação dipolar a partir do espectro de correntes termostimuladas,  $I(T)$ , e de um controlo experimental conveniente da velocidade de aquecimento da amostra. Veremos em seguida como é possível deduzir os parâmetros cinéticos associados a um dado mecanismo de relaxação a partir do respectivo tempo de relaxação.

A equação de Debye (equação (3)), em que  $P(t)$  é proporcional à concentração de dipolos que no instante  $t$  (à temperatura  $T = T_0 + bt$ ) ainda estão orientados com o campo, representa a equação cinética de um processo unimolecular cuja constante de velocidade é igual ao inverso de  $\tau(T)$ . Assim, a dependência na temperatura do tempo de relaxação pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$\tau(T)_{Arr} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

em que  $\tau_0$  é o factor pré-exponencial (praticamente independente da temperatura) e  $E_a$  é a energia de activação de Arrhenius para o processo de relaxação

(entre dois estados de diferente orientação dipolar) termicamente activado. A representação de  $\ln \tau$  em função de  $1/T$  é uma relação linear cujos declive e ordenada na origem permitem determinar, respectivamente,  $E_a$  e  $\tau_0$ .

Considerando a teoria do estado de transição,  $\tau(T)$  é equivalente ao inverso da frequência de transição e é dado pela equação de Eyring:

$$\tau(T)_{Eyr} = \left\{ \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{k}\right) \right\} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{kT}\right) \quad (10)$$

em que  $\Delta S^\ddagger$  e  $\Delta H^\ddagger$  representam respectivamente a entropia e a entalpia de activação e  $h$  a constante de Planck. Esta equação é da mesma forma que a equação (9) com:

$$(\tau_0)_{Eyr} = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{k}\right) \quad (11)$$

Representando  $\ln(\tau T)$  em função de  $1/T$  podem-se obter os parâmetros de activação a partir do declive e da ordenada na origem.

Substituindo  $(\tau T)$  pela equação de Arrhenius na expressão de  $I(T)$  (resultante da combinação das equações (6) e (7)), a expressão analítica da densidade de corrente de despolarização vem dada por:

$$I(T) = P_0 \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right\} \quad (12)$$

Esta expressão representa uma curva assimétrica cuja amplitude é função linear do campo aplicado. O primeiro termo exponencial é responsável pelo crescimento lento inicial da corrente com o aumento de temperatura (quando há um aumento da mobilidade dos dipolos relaxantes). O segundo termo, dominante na gama das temperaturas mais elevadas está relacionado com o esgotamento progressivo da polarização (ver equação (6)) e é responsável pelo decaimento de  $I(T)$  com o aumento de temperatura. A temperatura  $T_m$  à qual o pico apresenta o máximo de corrente, determinada pela imposição da condição de máximo na equação (12), é dada por:

$$(T_m)^2 = \frac{bE_a \tau(T_m)}{k} \quad (13)$$

A posição de um pico dipolar de

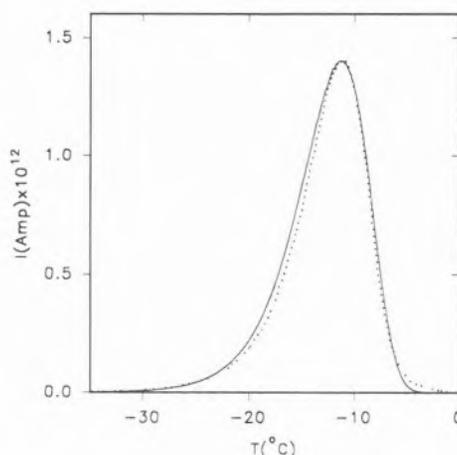


Figura 5: A curva a cheio é o resultado da simulação de um pico elementar (curva a pontilhado) obtido nas condições experimentais referidas na Figura 4 ( $T_p = -20^\circ\text{C}$ ) e caracterizado pelos seguintes parâmetros:  $E_a = 1.82 \text{ eV}$ ;  $\tau_0 = 5.03 \times 10^{-34} \text{ s}$ ;  $P_0 = 1.89 \times 10^{-10} \text{ Cm}^{-2}$ .

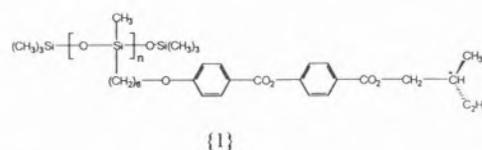
Debye é pois uma função crescente de  $\tau_0$ ,  $b$  e  $E_a$ , independente de  $E_p$ ,  $T_p$  e  $t_p$ , e para uma dada velocidade de aquecimento depende apenas das constantes do material. Por outras palavras, um pico elementar de correntes termostimuladas é característico do tipo de dipolos, do seu "ambiente" local e da velocidade de aquecimento.

Se um determinado pico experimental puder ser considerado um pico elementar, ou de Debye (como normalmente acontece com os resultados das experiências de polarização parcial), a sua forma pode ser reproduzida a partir da equação (12) se forem conhecidos os parâmetros  $P_0$ ,  $\tau_0$  e  $E_a$ . Na Figura 5 são apresentados, a título de exemplo, o resultado de uma experiência de polarização parcial e a respectiva curva teórica.

#### 4 - UM EXEMPLO: CARACTERÍSTICAS GERAIS DO ESPECTRO DE CORRENTES TERMOSTIMULADAS DE UM POLÍMERO LÍQUIDO CRISTALINO

A técnica das Correntes Termostimuladas foi utilizada para estudar problemas diversos tais como a concentração de defeitos pontuais e os mecanismos de relaxação que acompanham as transições de fase estável-metastável de certos cristais iónicos, a caracterização estrutural de vários tipos de macromoléculas, etc. Apresentamos em seguida, em resumo, os resultados obtidos no estudo da dinâmica molecular de um

material particular, neste caso um polímero líquido cristalino de cadeia lateral<sup>1</sup>. O objectivo desta apresentação é o de fornecer ao leitor uma ideia mais completa das potencialidades da técnica experimental aqui descrita, assim como o de sublinhar algumas características gerais do espectro CDT de materiais poliméricos. O polímero aqui escolhido para ilustrar tem a estrutura:



e apresenta uma transição vítrea a  $T_g = -7^\circ\text{C}$  e uma temperatura de fusão  $T_f = 77^\circ\text{C}$ . Quer isto dizer que acima de  $77^\circ\text{C}$  o polímero se comporta como um líquido isotrópico e entre  $-7^\circ\text{C}$  e  $77^\circ\text{C}$  ele apresenta um comportamento líquido cristalino (neste caso particular a mesofase é uma fase esméctica-C).

A partir da análise da literatura referente ao estudo de polímeros pela técnica das Correntes Termostimuladas podemos concluir que o espectro CDT apresenta três tipos de descargas ou relaxações. a) Relaxações abaixo da temperatura de transição vítrea. Um exemplo deste tipo de relaxações é apresentado na Figura 6 para o polímero (1) e a análise destas descargas revela que elas correspondem a movimentos com baixa

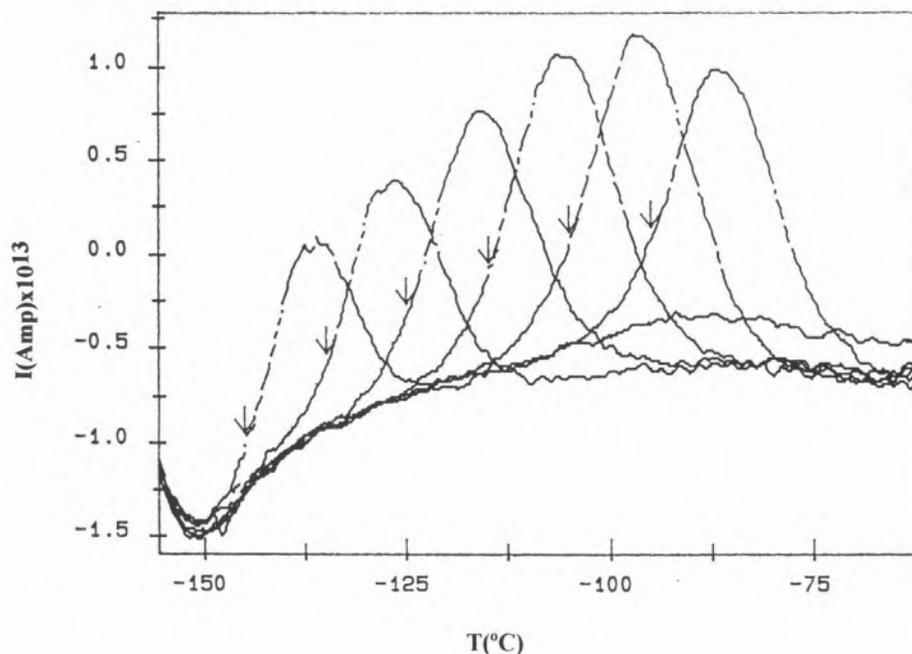


Figura 6: Componentes individuais da relaxação observada para o polímero (1) abaixo da temperatura de transição vítrea. As condições experimentais foram: campo aplicado de 600 V/mm,  $T_p - T_g = 5^\circ\text{C}$ , velocidade de aquecimento  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  e as temperaturas de polarização (indicadas pelas setas) variaram entre  $-145^\circ\text{C}$  e  $-95^\circ\text{C}$ .

energia de activação e entropia de activação desprezável, sendo por isso atribuídas a movimentos locais não-cooperativos que consistem em rotações internas de pequenos segmentos moleculares.

b) A relaxação correspondente à transição vítrea, que é observada em todos os materiais poliméricos e que está ilustrada nas Figuras 1 (pico 1) e 4 para o mesmo polímero. Esta relaxação apresenta uma característica particular, sistematicamente observada para todos os polímeros, e que se traduz no facto de as diferentes componentes desta descarga (picos representados na Figura 4 obtidos pela técnica da polarização parcial) apresentarem uma variação acentuada e concomitante das suas entalpias e entropias de activação. Este comportamento, designado por fenómeno de compensação, é atribuído ao carácter fortemente cooperativo dos movimentos moleculares envolvidos na transição vítrea. c) Relaxações acima da temperatura de transição vítrea que estão ilustradas para o polímero (1) na Figura 1 (picos 2 e 3). A origem destas relaxações é ainda objecto de alguma controvérsia. Os resultados obtidos neste e em outros polímeros líquidos cristalinos levam-nos a atribuir estas descargas a movimentos dipolares dos grupos laterais mesogénicos na fase líquida cristalina.

## 5- CONCLUSÕES

A técnica das Correntes de Despolarização Termostimuladas baseia-se na possibilidade de obtenção de amostras com uma polarização permanente<sup>2</sup> através da aplicação de um campo eléctrico e de tratamentos térmicos apropriados. As amostras assim obtidas encontram-se num estado de não-equilíbrio e o regresso ao equilíbrio (despolarização) pode ser provocado aquecendo a amostra a temperaturas tais que os processos de reorientação dipolar se tornem suficientemente rápidos. A corrente libertada pela amostra neste processo de aquecimento,  $I(T)$ , é o resultado obtido numa experiência de correntes termostimuladas e constitui o chamado espectro CDT. A análise deste espectro permite a detecção dos diferentes mecanismos de relaxação presentes na amostra. Por outro lado, a aplicação da técnica da Polarização Parcial permite a decomposição de um mecanismo complexo nas suas diferentes componentes e a obtenção dos respectivos parâmetros cinéticos.

### SUGESTÕES DE LEITURA:

J. van Turnhout, *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdão, 1975. Trata-se de um trabalho muito completo, sendo

considerado um dos livros fundamentais da técnica das correntes termostimuladas.

S.H. Carr, *Thermally Stimulated Discharge Current Analysis of Polymers* em "Electric Properties of Polymers", editado por D.A. Seanor, Academic Press, Nova York, 1982.

Para além de apontar para múltiplos aspectos das propriedades eléctricas dos polímeros este livro dedica um capítulo à técnica das correntes termostimuladas, que é apresentada de uma forma clara, sendo por isso ideal para quem tenha curiosidade em conhecer com mais pormenor este assunto.

R.Chen e Y.Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press, Oxford, 1981.

Este livro introduz e desenvolve de forma interdisciplinar vários processos termostimulados em que uma determinada propriedade é medida durante o aquecimento controlado de uma substância. Assim, para além da técnica das Correntes de Despolarização são abordadas outras técnicas como a Calorimetria Diferencial, a Termoluminescência, a Termogravimetria, etc..

\* Centro de Química -Física Molecular, Complexo I, IST, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

<sup>1</sup> Uma exposição geral do comportamento líquido cristalino e uma descrição das diferentes mesofases encontra-se no artigo "Cristais líquidos", *Química, Portuguesa de Química*, 48 (1993),44.

<sup>2</sup> Amostras dotadas de uma polarização permanente são designadas por electretos.

# Diga adeus para sempre a uma grande parte das garrafas de gás!!!

GC - AA - FTIR - LASERS - NMR - TOC...

Uma gama completa de geradores / purificadores  
de gases para laboratórios  
da

## PEAK SCIENTIFIC (JUN-AIR)



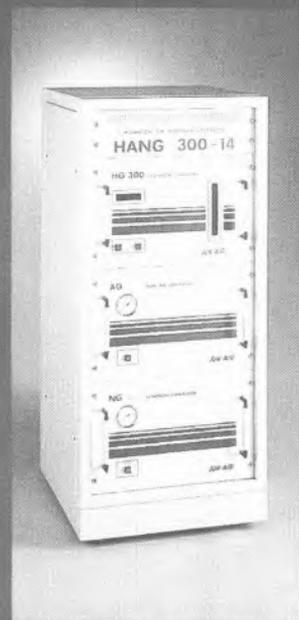
Gerador de azoto  
Gerador de ar



Gerador de hidrogénio



Purificador de ar  
(ar "zero")



Gerador de hidrogénio,  
azoto e ar



Purificador de ar em  
CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O



Sistemas de secagem



Geradores de ar (compressores) de  
alta pureza e silenciosos



Distribuidores exclusivos em Portugal.

**DIAS DE SOUSA LDA**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01) 95923 16, 9592409 - TLX 43926 DISO P - FAX 959 08 13  
RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7º ET, 4000 PORTO - TEL. (02) 31 08 39, 208 24 90 - FAX (02) 32 35 73  
CANADA DOS FOLHADAIS, Nº 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095) 3 25 12 - FAX (095) 3 13 38

# Hückel: Um Programa Didáctico para Computadores Pessoais de Sistema Operativo MS/DOS

PAULO SANCHES E ANDRÉ MELO\*

**O método de Hückel possibilita uma razoável compreensão da estrutura electrónica e de muitas propriedades de sistemas conjugados planares. O programa "Hückel" permite efectuar cálculos deste tipo usando computadores pessoais de sistema operativo MS/DOS. Este programa funciona de uma forma interactiva oferecendo ao utilizador um leque bastante alargado de opções de execução.**

## 1. INTRODUÇÃO

A resolução exacta da equação de Schrödinger só é possível para sistemas monoeléctronicos ou para sistemas modelo como a partícula na caixa, o rotor rígido ou o oscilador harmónico. Em sistemas atómicos ou moleculares polielectronicos é necessário recorrer a métodos aproximados baseados normalmente na teoria das perturbações ou no formalismo variacional. Neste contexto, existem diversos métodos que permitem a resolução aproximada da equação de Schrödinger e que contribuem para uma melhor compreensão da estrutura e reactividade química. O método de Hückel, aplicado no estudo da estrutura  $\pi$  de sistemas conjugados planares, é o método mais simples deste tipo.

Na secção 2 faz-se uma breve abordagem do método de Hückel bem como dos índices moleculares mais frequentemente calculados de acordo com o seu formalismo.

Com base neste método Cordeiro e Gomes<sup>1</sup> desenvolveram um programa para computadores pessoais da série Apple, entretanto caídos em desuso. Na continuação deste trabalho desenvolvido no nosso grupo, foi elaborado um novo programa, designado por "Hückel", para computadores pessoais de sistema operativo MS/DOS. A sua descrição é apresentada na secção 3. Nesta secção, são também referidas as opções adicionais de cálculo introduzidas em relação ao programa anterior.

## 2. MÉTODO DE HÜCKEL

O método de Hückel foi proposto por Erich Hückel<sup>2</sup> em 1931 para o estudo da estrutura electrónica  $\pi$  de hidrocarbonetos conjugados planares.

Este método admite que os electrões  $\pi$  e  $\sigma$  podem ser estudados separadamente, apenas tratando posteriormente os primeiros. A razoabilidade desta aproximação resulta de, nos sistemas moleculares considerados, ser proibida por simetria a combinação entre orbitais  $\pi$ , antissimétricas em relação à reflexão no plano da molécula, e os orbitais  $\sigma$ , simétricas em relação a esta operação de simetria.

De acordo com a aproximação considerada, num sistema conjugado com  $\kappa$  electrões ( $m$  electrões  $\pi$  e  $\kappa - m$  electrões  $\sigma$ ) o hamiltoniano electrónico total  $\hat{H}_{el}(1, \dots, m, \dots, \kappa)$  pode ser escrito como a soma de duas parcelas independentes:

$$\hat{H}_{el}(1, \dots, m, \dots, \kappa) = \hat{H}_{\pi}(1, \dots, m) + \hat{H}_{\sigma}(m+1, \dots, \kappa) \quad (1)$$

Consequentemente a função de onda total  $\Psi(1, \dots, m, \dots, \kappa)$  pode ser escrita como o produto de duas funções independentes:

$$\Psi(1, \dots, m, \dots, \kappa) = \Psi_{\pi}(1, \dots, m) \Psi_{\sigma}(m+1, \dots, \kappa) \quad (2)$$

e a energia electrónica total  $E_{el}$  como a soma de dois termos distintos:

$$E_{el} = E_{\pi} + E_{\sigma} \quad (3)$$

Na resolução da equação de Schrödinger relativa aos  $m$  electrões  $\pi$  do sistema,

$$\hat{H}_{\pi}(1, \dots, m) \Psi_{\pi}(1, \dots, m) = E_{\pi} \Psi_{\pi}(1, \dots, m) \quad (4)$$

são feitas as seguintes aproximações:

— Os electrões  $\pi$  são considera-

dos independentes, o que implica que o hamiltoniano  $\hat{H}_{\pi}$  pode ser expresso como um somatório de componentes monoeléctronicas,  $\hat{h}_{\pi}(i)$ ,

$$\hat{H}_{\pi}(1, \dots, m) = \sum_{i=1}^m \hat{h}_{\pi}(i) \quad (5)$$

e a função de estado electrónica  $\Psi_{\pi}$  possa ser escrita como o produto de orbitais moleculares (OM) monoeléctronicas,  $\phi_i(i)$ ,

$$\Psi_{\pi}(1, \dots, m) = \prod_{i=1}^m \phi_i(i) \quad (6)$$

— As OM são representadas como combinações lineares de um conjunto de  $n$  orbitais atómicas (OA)  $\chi_p$ ,

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \chi_p \quad (7)$$

este conjunto, contém uma OA  $p_z$  por cada átomo que participa no sistema  $\pi$  e é considerado ortonormal ( $S_{pr} = \int \chi_p^* \chi_r d\tau = \delta_{pr}$ ).

Atendendo à primeira simplificação, a equação (4), equação de valores próprios do operador  $\hat{H}_{\pi}(1, \dots, m)$ , é equivalente ao seguinte sistema de equações monoeléctronicas (equações de Hückel):

$$\hat{h}_{\pi}(i) \phi_i(i) = \epsilon_i \phi_i(i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

Atendendo à segunda simplificação, a aplicação do método variacional à resolução aproximada deste problema conduz a um conjunto de equações do tipo:

$$\sum_{p=1}^n c_{pi} (\hat{h}_{pr}^{\pi} - \epsilon_i S_{pr}) = 0 \quad \begin{matrix} r = 1, 2, \dots, n \\ i = 1, 2, \dots, n \end{matrix} \quad (10)$$

ou

$$\hat{h}^{\pi} \underline{C} = \underline{C} \underline{\epsilon}$$

A matriz  $\underline{C}$  é uma matriz quadrada ( $n \times n$ ) cujos elementos  $c_{pi}$  são os coeficientes das OA  $\chi_p$  para as OM  $\phi_i$ .

A matriz  $\underline{h}^\pi$  é uma matriz quadrada ( $n \times n$ ), designada por matriz de Hückel, cujos elementos  $h_{pr}^\pi$  são definidos como:

$$h_{pr}^\pi = \int \chi_p^* \hat{h}_\pi \chi_s d\tau \quad (11)$$

Os valores próprios desta matriz são as energias  $\epsilon_i$  das OM que podem ser calculadas pela expressão,

$$(12)$$

$$\epsilon_i = \sum_{p=1}^n c_{pi}^* c_{pi} h_{pp}^\pi + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n c_{pi}^* c_{ri} c_{si} h_{pr}^\pi$$

e constituem os elementos não nulos da matriz diagonal ( $n \times n$ )  $\epsilon$ .

A energia total  $\pi$  do sistema é dada por,

$$E_\pi = \sum_{i=1}^n n_i \epsilon_i = \sum_{i=1}^n n_i \left( \sum_{p=1}^n c_{pi}^* c_{pi} h_{pp}^\pi + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n c_{pi}^* c_{ri} c_{si} h_{pr}^\pi \right) \quad (13)$$

onde  $n_i$  é a ocupação electrónica da OM  $\phi_i$ .

Os integrais  $h_{pr}^\pi$  não são calculados analiticamente, sendo igualados a parâmetros empíricos:

$$h_{pp}^\pi = \alpha \text{ se } p \text{ for um átomo de carbono.} \quad (14)$$

$$h_{pr}^\pi = \beta \text{ se } p \neq r, \text{ sendo } p \text{ e } r \text{ dois átomos}$$

de carbono ligados.

$$h_{pr}^\pi = 0 \text{ se } p \neq r, \text{ sendo } p \text{ e } r \text{ átomos não ligados.}$$

Quando existem heteroátomos no sistema  $\pi$ , por exemplo flúor, cloro, bromo, boro, azoto ou oxigénio, são adoptados valores diferentes para estes integrais. Assim se o átomo  $p$  for um heteroátomo  $X$  e  $r$  um átomo de carbono ligado a  $p$ ,

$$h_{pp}^\pi = \alpha + h_\chi \beta$$

$$h_{pr}^\pi = K_{C-X} \beta \quad (15)$$

onde  $h_\chi$  e  $K_{C-X}$  são parâmetros característicos do heteroátomo<sup>3</sup>.

Para o átomo de enxofre o tratamento efectuado, de modo a reflectir de algum modo a contribuição das orbitais 3d, é um pouco diferente do anterior<sup>3</sup>. Assim, cada átomo de enxofre (S) é desdobrado em dois átomos (S1 e S2),

admitindo-se que cada um deles contribui com um electrão para o sistema  $\pi$ .

Foram também propostas alterações do modelo inicial para o tratamento de grupos metilo. Três modelos foram considerados para este fim<sup>3</sup>:

— Modelo indutivo - Assume-se que o grupo metilo não participa no sistema  $\pi$  mas exerce um efeito indutivo sobre o carbono ( $C_\alpha$ ) ao qual está ligado. De acordo com esta aproximação o referido átomo de carbono ( $C_\alpha$ ) é tratado como um heteroátomo.

— Modelo do heteroátomo - Assume-se que o grupo metilo participa no sistema  $\pi$  como uma entidade única contribuindo para este com dois electrões. De acordo com esta aproximação o grupo metilo é encarado como um heteroátomo.

— Modelo conjugativo - Assume-se que o grupo metilo participa no sistema  $\pi$  como duas entidades, o carbono (C) e os hidrogénios ( $H_3$ ), reflectindo assim o efeito conjugativo. De acordo com esta aproximação as duas entidades referidas são tratadas como heteroátomos contribuindo cada uma com um electrão para o sistema  $\pi$ .

Atendendo às aproximações (14), o sistema de equações (10) pode ser reescrito da seguinte forma,

$$(16)$$

$$\sum_{i=1}^n c_{pi} (h_{pr}^{\text{top}} - y_i) = 0 \quad \begin{matrix} r = 1, 2, \dots, n \\ i = 1, 2, \dots, n \end{matrix}$$

ou

$$\underline{h}^{\text{top}} \underline{C} = \underline{C} \underline{Y}$$

onde  $Y_i = (\epsilon_i - \alpha)/\beta$  e  $\underline{h}^{\text{top}}$  é a matriz topológica de Hückel cujos elementos são dados por:

$$(17)$$

$$h_{pp}^{\text{top}} = 0 \text{ se } p \text{ for um átomo de carbono.}$$

$$h_{pr}^{\text{top}} = -1 \text{ se } p \neq r, \text{ sendo } p \text{ e } r \text{ átomos de carbono ligados entre si.}$$

$$h_{pp}^{\text{top}} = -h_\chi \text{ se } p \text{ for um heteroátomo } \chi.$$

$$h_{pr}^{\text{top}} = -K_{C-X} \text{ se } p \neq r, \text{ sendo } p \text{ um átomo de carbono e } r \text{ um heteroátomo } X, \text{ ligados entre si.}$$

$$h_{pr}^{\text{top}} = 0 \text{ se } p \neq r, \text{ sendo } p \text{ e } r \text{ átomos não ligados.}$$

Diversos índices moleculares são calculados dentro do formalismo de

Hückel. Apresentam-se abaixo os mais importantes destes índices.

— Carga electrónica  $\pi$  do átomo  $r$

$$q_r = \sum_{i=1}^n n_i c_{ri}^* c_{ri} \quad (18)$$

— Ordem de ligação  $\pi$  entre os átomos  $r$  e  $s$

$$P_{rs} = \sum_{i=1}^n n_i c_{ri}^* c_{si} \quad (19)$$

A ordem de ligação entre dois átomos dá uma medida da força da respectiva ligação  $\pi$ .

Com base neste índice, Coulson<sup>4</sup> propôs uma fórmula empírica para calcular o comprimento da ligação (C-C) entre os átomos  $r$  e  $s$ ,

$$R_{rs} = S_{C-C} - \frac{S_{C-C} - d_{C-C}}{1 + K(1 - P_{rs})/P_{rs}} \quad (20)$$

em que  $S_{C-C}$  é o comprimento de uma ligação simples C-C (1,54Å, do etano),  $d_{C-C}$  é o comprimento de uma ligação dupla C=C (1,34Å, do etileno) e  $K$  é um parâmetro empírico.

— Valência livre de um átomo  $r$

$$F_r = \sqrt{3 - \sum_{\substack{\text{ligados a } r \\ s}} P_{rs}} \quad (21)$$

Este índice, dá uma medida da carga residual  $\pi$  dos átomos de carbono disponível para formar novas ligações e é calculado como a diferença entre a capacidade máxima de ligação dum átomo de carbono ( $\sqrt{3}$  no átomo central do trimetilmetano) e a capacidade ligante do átomo considerado.

— Polarizabilidade atômica

$$(22)$$

$$\Pi_{rs} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_s} = 4 \sum_i^{oc} \sum_j^{n/oc} \frac{C_{ri} C_{rj} C_{si} C_{sj}}{\epsilon_i - \epsilon_j}$$

Este índice reflecte a mudança que ocorre na densidade de carga  $\pi$  de um átomo  $r$  em consequência de uma alteração unitária da densidade de carga  $\pi$  do átomo  $s$ .

### 3. ESTRUTURA DO PROGRAMA "HÜCKEL"

O programa "Hückel" foi escrito na linguagem de programação Fortran 77 e pode ser executado em computadores pessoais de sistema operativo MS/DOS.

Este programa é constituído por um programa principal e catorze subrotinas que se interligam como se mostra na figura 1.

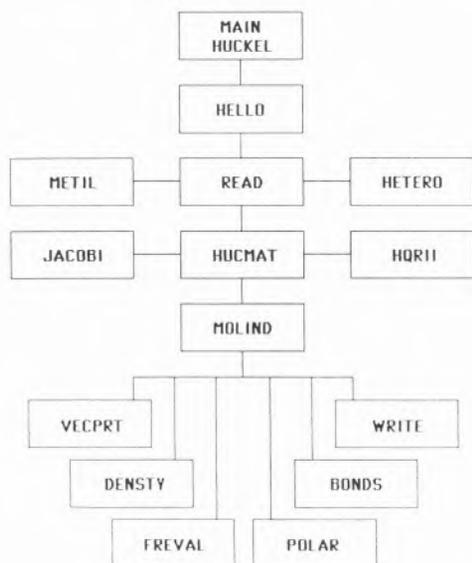


Figura 1. Fluxograma do programa "Hückel".

As unidades deste programa têm as seguintes funções:

**MAIN HUCKEL** - Controla a entrada e saída do programa.

**Subrotina HELLO** - Corre automaticamente quando o programa é executado fazendo a apresentação do mesmo. Mostra, em seguida, um menu que permite controlar as principais opções de execução do programa.

**Subrotina READ** - Lê as informações topológicas da molécula necessárias à construção da matriz topológica de Hückel.

**Subrotina METIL** - Introduce e caracteriza os grupos metilo.

**Subrotina HETERO** - Caracteriza os heteroátomos.

**Subrotina HUCMAT** - Constrói e permite visualizar a matriz topológica de Hückel.

**Subrotina JACOBI** - Determina os valores e vectores próprios da matriz topológica de Hückel, utilizando o método de diagonalização de Jacobi<sup>5</sup>.

**Subrotina HQR11** (elaborada por Beppu e Ninomiya<sup>6</sup>) - Determina os valores e vectores próprios da matriz topológica de Hückel, utilizando o método de tridiagonalização de Householder<sup>7</sup>.

Tabela 1 - Tempo gasto na determinação dos vectores e valores próprios da matriz topológica de Hückel para várias espécies químicas.

Espécie química	nº de átomos de carbono	t <sub>1</sub> (s)	t <sub>2</sub> (s)	t <sub>H2</sub> (s)
Pentadienilo	5	76	2,4	1,5
Benzeno	6	149	2,9	2,0
Heptatrienilo	7	187	5,3	2,8
Octatetraeno	8	293	7,8	3,2
Benzociclopentadienilo	9	386	11,3	4,6
Bifenilo	12	723	28,1	6,5
1-Femalenilo	13	2530	32,2	7,8

t<sub>1</sub> tempo gasto utilizando o método de Jacobi e o programa elaborado por Cordeiro e Gomes.

t<sub>2</sub> tempo gasto utilizando o método de Jacobi e o presente programa.

t<sub>H2</sub> tempo gasto utilizando o método de Householder e o presente programa.

kel, utilizando o método de tridiagonalização de Householder<sup>7</sup>.

**Subrotina MOLIND** - Controla o cálculo das propriedades moleculares, apresentando um menu que permite escolher a propriedade pretendida.

**Subrotina VECprt** - Imprime os valores próprios (energias das OM) e vectores próprios (coeficientes das OM) da matriz de Hückel e a energia total  $\pi$ .

**Subrotina DENSTY** - Calcula e imprime as cargas electrónicas  $\pi$  de todos os átomos da molécula.

**Subrotina FREVAL** - Calcula e imprime as valências livres dos átomos pertencentes à molécula desde que o sistema não tenha heteroátomos nem grupos metilo.

**Subrotina POLAR** - Calcula e imprime as polarizabilidades  $\pi$  para todos os pares de átomos em sistemas de camada fechada.

**Subrotina BONDS** - Imprime as ordens de ligação  $p$  para todas as ligações da molécula. Em hidrocarbonetos sem grupos metilo nem heteroátomos são também calculados os comprimentos de ligação de Coulson.

**Subrotina WRITE** - Escreve todas as propriedades moleculares num ficheiro com o nome da molécula e extensão .RES.

O presente programa "Hückel" apresenta as seguintes opções adicionais de cálculo relativamente ao elaborado por Cordeiro e Gomes<sup>1</sup>:

i) Tratamento dos heteroátomos (B, F, Cl e Br).

ii) Tratamento dos grupos metilo utilizando três modelos alternativos (indutivo, de heteroátomo e conjugativo).

iii) Possibilidade da determinação dos vectores e valores próprios da matriz topológica de Hückel, utilizando o algoritmo de tridiagonalização de Householder. Este algoritmo apresenta vantagens significativas sobre o algoritmo de diagonalização de Jacobi principalmente para

espécies químicas com muitos átomos.

iv) Possibilidade do cálculo dos comprimentos de ligação de Coulson em hidrocarbonetos sem grupos metilo nem heteroátomos.

O programa "Hückel" aqui apresentado foi testado para uma série de moléculas, tendo os cálculos sido efectuados num computador pessoal Unisys / 286. Foram utilizados os dois métodos atrás indicados (Jacobi e Householder) para a determinação dos vectores e valores próprios da matriz topológica de Hückel.

Na tabela 1, são comparados os tempos gastos nesta determinação com os obtidos utilizando o programa elaborado por Cordeiro e Gomes<sup>1</sup> num computador pessoal Apple IIe.

\* Departamento de Química

#### REFERÊNCIAS

1. M. Natália D.S. Cordeiro e J.A.N.F. Gomes, *Bol. Soc. Port. Quím.*, **26** (1986) 33.
2. E. Hückel, *Z. Physik*, **72** (1931) 310.
3. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York, 1962.
4. C.A. Coulson, *Proc. Roy. Soc., London*, **A169** (1939) 413.
5. A. R. Gourbuey e G. A. Watson, *Computational Methods for Matrix Eigenproblems*, John Wiley & Sons, New York, 1973.
6. Y. Beppu e I. Ninomiya, *Computers & Chemistry*, **6** (1982) 87.
7. K. J. Bathe e E. Wilson, *Numerical Methods in Finite Element Analysis*, Prentice-Hall, New Jersey, 1976.



PSL Scientific Ltd

**GERB R INSTRUMENTS**

**PERKIN ELMER**



**METTLER TOLEDO**



*Hansatech*



A & R DESIGNS LTD



**Alltech**



UNIEQUIP



Promochem



**CONSORT**

**instrumentos de laboratório e científicos lda**

SEDE: RUA DR. ÁLVARO DE CASTRO, 77 • TELS. (01)7962172-7963313-7940261(BA) • FAX (01)7937035 • 1600 LISBOA  
AV. DA BOAVISTA, 80, 3.º, SALA 29 • TELEF. 6097503 • FAX 6003154 • 4000 PORTO  
FILIAIS: RUA MACHADO DOS SANTOS, 61-63 • TELEF. 27043 • 9500 PONTA DELGADA-AÇORES  
RUA PADRE ESTÉVÃO CABRAL, 79, 3.º, SALA 311 • TEL./FAX (039)35022 • 3000 COIMBRA

ESPECTROFOTOMETROS SPECTRONIC® GENESYS™  
CARACTERÍSTICAS NOTÁVEIS, PREÇOS RAZOÁVEIS...  
E AGORA, MAIS

# ESCOLHA



## *Pode escolher entre*

### GENESYS 5

Espectrofotômetros de desenho moderno, com um sistema óptico único, de elevada precisão e fiabilidade, baseado num feixe duplo e dois detectores (um para a amostra e outro para o padrão); de fácil utilização, écran gráfico com ajuste de contraste e possibilidade de utilização de disquetes para memorização de testes, curvas de calibração e diversos programas analíticos.

- Comprimento de onda: 200 - 1100 nm, com precisão de +/- 1nm e exactidão de +/- 0,5 nm; largura de banda de 5 nm.
- Velocidade de varrimento: 300 nm/min. ou 900 nm/min.
- Suporte para 8 cassetes e interface RS 232C para computador e saída centronics para impressora externa.

### GENESYS 2

Semelhante ao anterior, mas com largura de banda de 2 nm, écran gráfico colorido, velocidade de varrimento programável até 2400 nm/min. e disquete para memorização de testes incluída.

### ACESSÓRIOS COMUNS AOS 2 MODELOS

- Disquete para memorização de testes com 128K;
- Disquete para memorização de testes com 256K;
- Disquete "Application I" com programas para varrimento, cinética, razão de absorvância, curva padrão, etc;
- Disquete "Application II", inclui todos os programas da disquete anterior, mais: cinética avançada, múltiplo comprimento de onda e diferencial de absorvâncias;
- Disquete "Performance Validation", para uso com os padrões "Spectronic", que permite testar a performance do aparelho e calibrá-lo.

## *Peça-nos Catálogos e Preços*

EMÍLIO DE AZEVEDO  
CAMPOS & CA., LDA.

R. Senhora da Penha, 110-114  
4461 Sra. da Hora  
Telef.: (02) 9531183  
Fax: (02) 9531430

R. Antero Quental, 17 - 1º  
1150 Lisboa  
Telef.: (01) 3520194  
Fax: (01) 353382



**MILTON ROY**

## 'The Chemistry of Natural Products'

Editado por R.H. Thomson  
Blackie Academic & Professional  
Londres, 2ª edição, 1993.

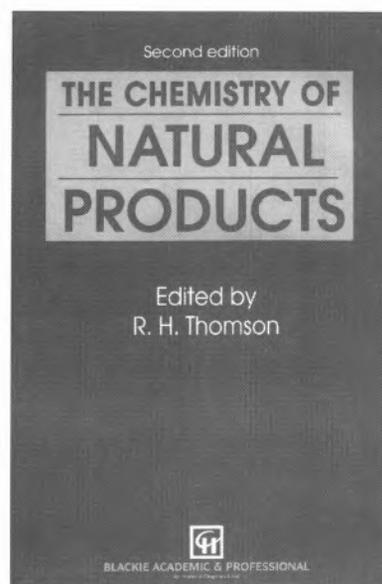
Este livro pretende cobrir os principais desenvolvimentos *recentes* da química dos produtos naturais, a saber: estrutura, química, síntese e biossíntese. Trata-se de um objectivo ambicioso. A estratégia adoptada foi a de atribuir a um autor diferente cada capítulo. A escolha e o tratamento dos assuntos é de uma maneira geral equilibrada, de forma a cobrir as famílias tradicionais de produtos naturais (açúcares, terpenoides, esteroides, alcaloides, amino-ácidos e péptidos, nucleótidos e nucleósidos, e porfirinas). Foram adicionados a este conjunto mais dois capítulos, um sobre compostos aromáticos e outro sobre compostos alifáticos. Especialmente este último escapa às categorias biossintéticas tradicionais e inclui no final uma menção mais desenvolvida a compostos

da família dos enediinos, poderosos agentes antitumorais capazes de quebrarem as cadeias do DNA. Pela estratégia seguida o resultado é um livro de nível avançado, contendo um número apreciável de referências a bibliografia primária dos finais da década de oitenta e início da década de noventa, aproximando-se mais a uma colectânea de artigos de revisão, muito embora de âmbito amplo.

A apresentação gráfica é de um modo geral agradável, muito embora a apresentação das fórmulas seja bastante variável de capítulo para capítulo.

Trata-se de um livro que integrará com vantagem a biblioteca de um departamento ou laboratório de química com investigação na área da química dos produtos naturais.

A.M.Lobo



Em resposta a uma carta publicada no *Química* nº 55, assinada por Carlos José Rodrigues Martins, na qual o autor exprime indignação pelo facto de os artigos publicados na Revista Portuguesa de Química serem escritos exclusivamente em inglês, gostaria de dizer, resumidamente, o seguinte:

Qualquer pessoa que faz investigação científica e obtém resultados deseja que estes sejam amplamente divulgados *pela comunidade científica*. Por outro lado, é um facto da vida que o inglês é a língua utilizada pelos cientistas de todo o mundo para comunicarem entre si. Ora a *Revista Portuguesa de Química* tem como um dos objectivos principais divul-

gar, *pela comunidade científica*, "a melhor Química que se faz em Portugal". Se os artigos fossem escritos em português, dos 200 milhões de falantes que o colega Carlos Martins refere, poucos milhares teriam acesso fácil a esses trabalhos. Publicar os artigos em português e em inglês seria uma despesa inútil para a SPQ: todos os potenciais interessados nos assuntos tratados na Revista têm um domínio suficiente da língua inglesa para não necessitarem de uma tradução em português. Convém sublinhar novamente que é a comunidade científica, e não o público em geral (mesmo os mais interessados por assuntos de Química), que é o alvo da Revista. Para os últimos,

a SPQ publica o *Química*, onde raramente aparecem artigos em línguas estrangeiras. Finalmente, quanto aos sumários em português a sua publicação é uma questão quase política...

A decisão de modificar a linha editorial da *Revista Portuguesa de Química* foi por mim tomada, enquanto Secretário-Geral da SPQ (1991-94). Sou um defensor acérrimo da língua portuguesa mas, também, da "química portuguesa". Espero que este esclarecimento possa contribuir para minorar a indignação do colega Carlos Martins.

*Yours sincerely,*

J. A. Martinho Simões

## correspondência

## Orientação Editorial

*Química*, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, versa todos os assuntos relacionados com a Química, e em particular aqueles que dizem respeito à Química em Portugal.

*Química* publica entrevistas, reportagens, artigos solicitados e propostos, noticiário, resenhas de livros e outras publicações e correspondência dos leitores.

Nenhum texto será considerado a priori inaceitável, mas é dada preferência a artigos de carácter relativamente geral e escritos de modo a poderem interessar a um vasto leque de leitores.

## Normas de colaboração

1. Enviar três exemplares, dactilografados a dois espaços, com as páginas numeradas e em formato A4, endereçados a: Director de *Química*, Boletim da SPQ, Av. da República, 37-4º, 1050 LISBOA. Não enviar os originais das eventuais ilustrações.

2. A Redacção acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores.

Com base nas apreciações obtidas, a Direcção decidirá da aceitação ou recusa das colaborações propostas.

Eventualmente, proporá aos autores a reelaboração dos textos antes de tomar uma decisão definitiva.

3. Os artigos devem conter um resumo de 50 a 100 palavras com a descrição do respectivo conteúdo. Salvo casos excepcionais os textos não devem exceder 15 páginas A4.

Os autores deverão sugerir e apresentar ilustrações para os seus textos, até ao máximo de oito por artigo. As fórmulas complexas, os esquemas, etc. deverão ser prepa-

rados como ilustrações mas não estão incluídos no número limite anterior.

As ilustrações deverão ter a qualidade indispensável a uma boa reprodução gráfica, devendo ser acompanhadas de legendas.

4. Os artigos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.

5. Na Bibliografia, a indicação abreviada de artigos em publicações periódicas deve obedecer à convenção autores-volume-ano-página, por exemplo W. Krätschmer, L.O. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354. A indicação de livros deverá seguir a convenção autor-editor-título-editora-ano, por exemplo S.J. Formosinho, I.G. Czimadia, L.G. Arnaut (Editores), *Computational and Theoretical Models for Organic Chemistry*, Kluwer, 1991.

6. Em casos especiais, sujeitos à concordância da Direcção do

*Química*, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.

7. No caso dos autores desejarem corrigir pessoalmente as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente ao enviá-los para a Redacção.

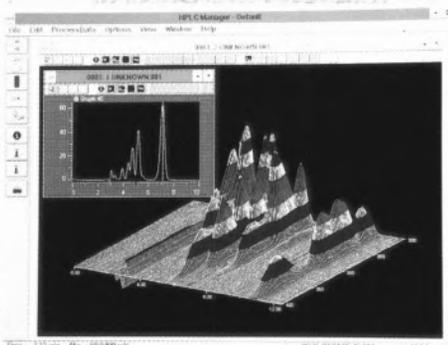
8. Após a aceitação da colaboração, será solicitado o envio da mesma em disquete, preferencialmente em *Word Macintosh* ou em *Word for Windows*, gravado como *RTF*. Embora não obrigatório, este meio permite um processamento mais fácil e mais rápido do texto.

9. A inobservância de qualquer das normas de colaboração poderá levar à devolução do texto recebido.

10. Os autores de cada artigo receberão gratuitamente 20 separatas do mesmo.

*Se o seu problema é a Análise Ambiental...*

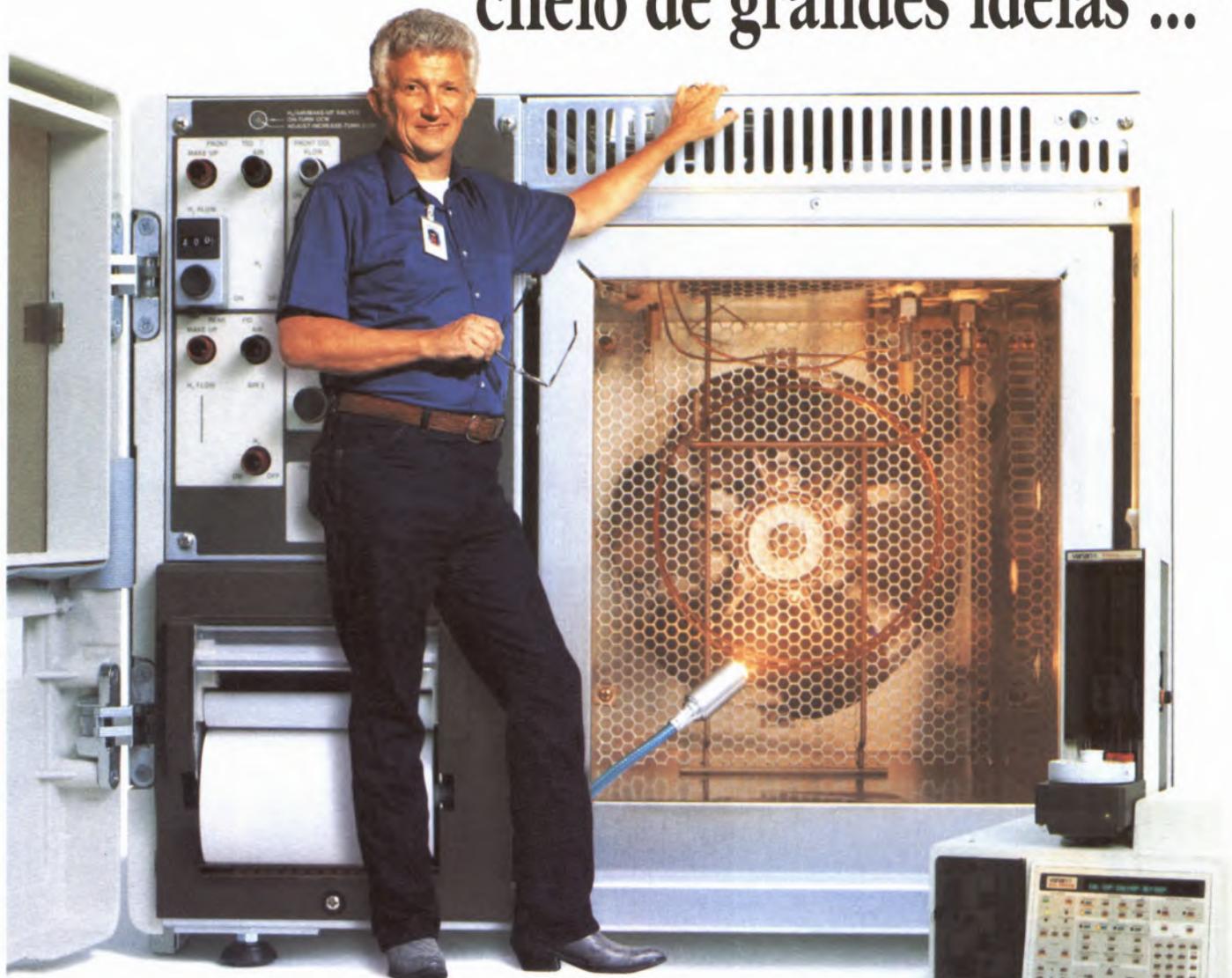
*... a MERCK tem a resposta*



**MERCK ... Uma decisão inteligente**

**MERCK** Portuguesa, Lda.  
R. Alfredo da Silva, nº 3 - C  
1300 LISBOA  
Telef.: 3621434  
Fax: 3621827

# “O novo GC Star CX está cheio de grandes ideias ...”



“Incluindo a minha.”

- Roger Buchanan, Químico Investigador Chefe, Monsanto

**VARIAN** procura aproveitar as ideias dos clientes nos seus novos produtos.

Assim, o novo cromatógrafo gás-líquido STAR CX vai tornar os laboratórios de todo o mundo mais rentáveis e mais produtivos.

Por exemplo: O novo STAR 3400 CX aumenta a produtividade com melhoramentos tais como, o sistema de micro-extracção em fase sólida eliminando o uso de solventes, novas opções de injectores, um Auto-Amostrador 8200 CX de usos múltiplos com

"headspace" a temperatura de ambiente.

A operação dos cromatógrafos nova série CX foi simplificada com o uso de nova porta de fácil acesso aos reguladores pneumáticos e uma luz no forno das colunas e foi criada uma nova estação de trabalho até oito-canaís para duplicar, ou mesmo quadruplicar, a sua capacidade de obtenção de dados.

**varian** 

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO  
CAMPOS & CA., LDA.

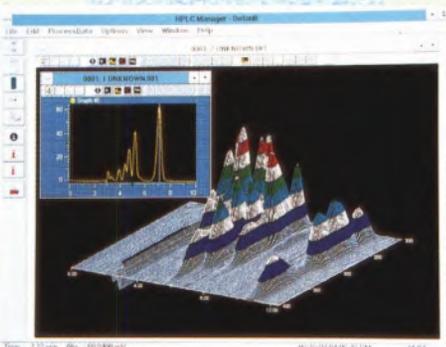
**NO PORTO**  
Rua Senhora da Penha,  
110-114  
4460 Senhora da Hora  
Telef.: (02) 9531183  
Fax: (02) 9531430

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

**ISO 9001**  
REGISTERED

*Se o seu problema é a Análise Ambiental...*

*... a MERCK tem a resposta*



**MERCK** ... Uma decisão inteligente

**MERCK** Portuguesa, Lda.  
R. Alfredo da Silva, nº 3 - C  
1300 LISBOA  
Telef.: 3621434  
Fax: 3621827