

# QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Compostos halogenados  
voláteis de origem natural

O Óxido Nítrico,  
uma molécula versátil

Destilação:  
da escala laboratorial  
para a escala industrial

*Banhos do Doutor Lourenço*  
RAMALHO ORTIGÃO

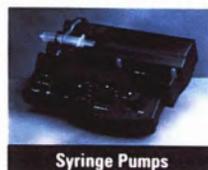
**XV Encontro Nacional  
da Sociedade Portuguesa  
de Química**  
P O R T O ;

# No laboratório é conveniente ser **S E L E C T I V O**

**ORION**  
**CAHN**  
**SAGE**  
**ROSS**



D. O. Measurements



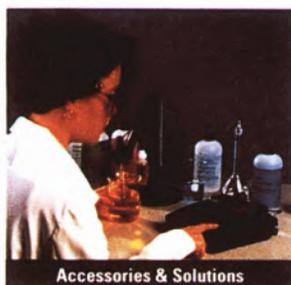
Syringe Pumps



Advanced Microweighing



pH Measurements



Accessories & Solutions



Ion Measurements



Conductivity Measurements



## 1995-96 LABORATORY PRODUCTS AND FIELD ANALYSIS CATALOG

Em especial para as suas Análises de fluoretos, cloretos, cloro, *BOD*, nitratos, nitritos, cianetos, cobre, potássio, sódio, amônia, tensoactivos, sulfuretos, pH e ainda mais de 100 diferentes modelos de electrodos que a **ATI ORION** hoje oferece.

Peça hoje **GRÁTIS** o Guia completo de Electrodo e Aparelhos de Iões Selectivos e de pH da **ATI ORION**. Ou ainda o "Guia Teórico Prático para Análise de Iões com Electrodo Selectivos", ou o "Guia Teórico Prático para Determinação de pH". Envie o seu pedido por Fax ou carta com o seu Endereço, Departamento, Telefone e fax e receba logo pelo correio o guia correspondente.

**ATI - UNICAM PORTUGAL, SISTEMAS ANALÍTICOS**  
**R. GONÇALVES CRESPO, 22A - 2795 LINDA-A-VELHA**  
**TEL.: 01-414 24 80 / 88 FAX: 414 20 06**

## BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:

Vista da Cidade do Porto, onde se realizará o XV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

**Propriedade de:**

Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870-1180  
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 58 - Julho-Setembro 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, Hermínio Diogo, Jorge Lampreia  
Benilde J. V. Saramago, Pedro C. Simões

**Redactora**

Helena Pais Costa

**Direcção Gráfica**

Luís Moreira

**Secretária de Redacção**

Cristina Campos

**Comissão Editorial**

Rita Delgado (IST),  
Luís Rocha San Miguel (RAR, S.A.)  
Maria Gabriela Cepeda Ribeiro (UM),  
José A. Martinho Simões (FCUL)

**Colaboradores**

António Amorim da Costa (UC), João Paulo Leal (INETI)  
Manuel E. Minas da Piedade (IST)  
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, r/c esq., Tel.: 846 41 79  
1700 LISBOA

Tiragem: 3400 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 Educacional do Ministério da Educação

2 notícias

10 notícias SPQ

12 opinião

artigos

16 Compostos Halogenados Voláteis de Origem Natural

Alguns aspectos da sua interacção com o ozono atmosférico

M.M. HUMANES, C.M. MATOSO,  
J.A.L. DA SILVA, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA

30 O Óxido Nítrico, uma Molécula Versátil

RICARDO FRANCO E ALICE S. PEREIRA

ensino

36 Teoria e Experiência nos *Elementos de Química* de Vicente Coelho de Seabra (1764-1804)

42 University Education of Chemists in Portugal

antologia

47 Banhos do Doutor Lourenço

RAMALHO ORTIGÃO

técnicas experimentais

48 "Destilação: da Escala Laboratorial para a Escala Industrial"

GABRIELA BERNARDO-GIL,  
MIGUEL CASQUILHO

57 novos produtos

## A poluição por GPL na cidade do México

Mensalmente, durante cerca de 80 horas, o problema do "smog" na cidade do México atinge níveis perigosos. A par das convencionais fontes de poluição atmosférica, como são o trânsito automóvel e a actividade industrial, junta-se agora, em percentagem significativa, a resultante do gás de Petróleo liquefeito (GPL) não queimado. Na zona metropolitana da cidade do México a grande maioria das habitações utiliza o GPL para o aquecimento e para cozinhar, cuja composição

da mistura é de aproximadamente 50% de propano, sendo a restante parte constituída por butano e butenos. Segundo Donald Black da Universidade da Califórnia em Irvine os 5 a 9% dos butenos existentes no GPL mexicano são os principais responsáveis pela formação do ozono (gás que é o principal componente do "smog"). Em Los Angeles, o gás distribuído contém principalmente propano ( $\pm 95\%$  da mistura GPL) sendo a percentagem de butenos muito baixa o que torna

esta mistura pouco eficiente na formação do "smog". Black e Sherwood, este último investigador também da Universidade da Califórnia, estimam que um terço do "smog" encontrado na cidade do México seja resultante do uso do GPL. A resolução óbvia deste problema seria a redução da percentagem de butenos existentes no GPL fornecido pela companhia de gás. No entanto, cerca de um milhão de consumidores, não é abastecido directamente pela rede de distri-

buição (condutas), mas possui um tanque de armazenamento individual. A existência de corrosão nesses reservatórios gera fugas permitindo, por consequência, a libertação de GPL não queimado para a atmosfera. A resolução do problema anterior não é tarefa fácil para os responsáveis mexicanos, tanto mais que aqueles investigadores estimam que uma diminuição da percentagem de butenos na composição do GPL só reduziria o "smog" em cerca de 20%.

## Patentes Europeias

São anualmente registadas no Gabinete Europeu de Patentes cerca de 55.000 patentes. A revista *Recherche* de Julho-Agosto, publica uma estatística da sua repartição por países,

relativos aos anos de 1987 e 1993. A União Europeia domina, com cerca de metade das patentes, embora tenha perdido terreno a favor do Japão (1987: 50% contra 16%; 1993:

45% contra 21%).

Em 1993, os Estados Unidos são o primeiro país, com 27%, seguidos do Japão (21%), Alemanha (20%), França (8%), Reino Unido (6%), Itália (4%)

e Holanda (3%). Na cauda da União Europeia vêm a Espanha com 0,5%, a Irlanda com 0,1%, a Grécia com 0,05% e, em último Portugal, com 0,01% (0,02% em 1987).

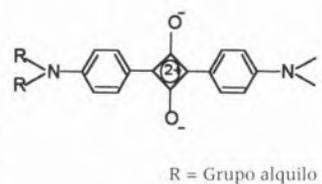
## Moléculas Centrossimétricas também podem mostrar propriedades de não linearidade óptica (SHG)

Na *Nature* n° 375 de Junho de 1995, aparece um artigo interessante sobre as propriedades de não linearidade óptica, nomeadamente Geração de Segundas Harmónicas, apresentadas por moléculas orgânicas centrossimétricas. Esta observação é importante na medida em que a propriedade de duplicação das frequências de luz, tem sido unicamente observada em materiais cujas moléculas não apresentem qualquer centro de

simetria.

Esta propriedade, conhecida como Geração de Segundas Harmónicas (GSH) e usada na tecnologia de lasers para filtrar ou alterar as frequências da luz do laser, tem sido relacionada com a existência de um momento dipolar associado à transferência de carga intramolecular em moléculas não centrossimétricas e um empacotamento cristalino assimétrico.

Neste artigo é apresentada,



por um grupo de investigadores britânicos, uma classe de corantes orgânicos centrossimétricos baseados num esqueleto do tipo, que também exibem efeito de

SHG, desde que as moléculas sejam "empilhadas" de forma não centrossimétrica.

A partir de finos filmes do tipo Langmuir-Blodgett dos corantes, encontraram valores de SHG comparáveis aos melhores obtidos para moléculas não centrossimétricas do mesmo tipo, mostrando que esta pode constituir uma alternativa de obtenção de materiais duplicadores de frequências.

## Livros em Inglês "para ontem"

A Livraria Papa-Figos com sede no Apartado 250, Aldeia da Serra 7170 Redondo, é uma Tele-Livraria especializada em colocar livros em Língua Inglesa no nosso país de uma forma expedita (entre 10 a 14 dias ou menos se existirem em "stock").

Este Serviço não pretende concorrer em preços com as Livrarias portuguesas pelos que os livros serão igualmente caros,

mas sim com os prazos de entrega que, como sabemos, poderão ser de muitos meses no circuito comercial normal.

Para ter acesso a este serviço basta ligar os números de telefone 05004421 ou 06699307 e o fax 06699207, perguntar pelo livro desejado e imediatamente se poderá saber se o livro existe ou não na base de dados da Livraria e fazer a encomenda. Os

pagamentos poderão ser feitos por Cartão de Crédito.

Em alternativa ou paralelamente e se tiver acesso à Internet, poderá ligar-se à Internet Book Shop (<http://www.bookshop.co.uk/>) onde poderá encontrar os livros que procura por Título, Autor, Editor, ISBN ou conjuntos daqueles parâmetros. Este serviço não se restringe a livros científicos, sendo perfeitamente geral.

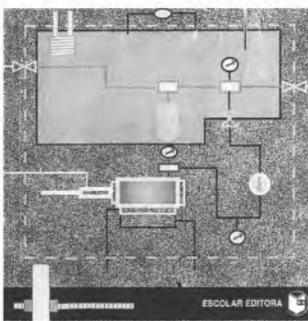
As encomendas são feitas "online" e os pagamentos são feitos por Cartão de Crédito. Os livros são despachados pelo correio demorando 7 a 10 dias a chegar. A vantagem deste serviço está quer no acesso a cerca de 780.000 livros, quer no preço já que se paga o custo de capa da origem mais as despesas de correio que são relativamente baixas para livros, como é sabido.

NOVO

## Termodinâmica Aplicada

de Edmundo Gomes de Azevedo

ESCOLAR EDITORA



Apresenta uma introdução à Termodinâmica Macroscópica e a Termodinâmica Estatística destinada a professores, e alunos que na sua prática profissional, necessitam de aperfeiçoar os seus conhecimentos nestas

áreas. Cada um dos 21 Capítulos de "Termodinâmica Aplicada" apresenta uma introdução teórica sucinta, exemplos de aplicação constituídos por problemas totalmente resolvidos e comentados, e numerosos problemas com as respectivas respostas numéricas. Os 11 Apêndices reúnem informação útil, nomeadamente noções matemáticas básicas usadas com frequência na resolução de problemas termodinâmicos, uma introdução ao sistema de unidades SI, factores de conversão de unidades mais comuns, valores das constantes fundamentais e, finalmente, abundantes dados termodinâmicos e tabelas termodinâmicas.

## Curso de Química Oceanográfica 1995-96

Em Espanha, Cádiz, será levado a cabo um curso de Química Oceanográfica à distância entre 1.12.95 e 20.5.96. O curso será dedicado a licenciados nas áreas de Ciências e Tecnologia. A matrícula poderá

ser feita até ao dia 16 de Outubro.

Os interessados poderão solicitar mais informações na Secretaria do VCentro UNED, Plaza de San Antonio, 2, 1102 Cádiz, Tel. 956-212303 e Fax: 956-212 306.

## 2nd European Furnace Symposium

St. Petersburg, Russia, May 26 to 30, 1996

The symposium will take place from Sunday, May 26 to Thursday, May 30, 1996 at the recreational facility of the Russian Scientific Center "Applied Chemistry".

Accommodation will be available from May 25 to May 31 in the recreational facility on nearby hotels.

### Topics

- Furnace Techniques and Materials
- Mechanisms and Kinetics of Reactions
- Spatially Resolved Spectroscopy in Graphite Atomizers
- Absolute Analysis
- Calibration Techniques
- Multielement Determinations
- Solid Sampling Techniques
- Applications

A course on advanced furnace AAS is scheduled for Sunday, May 26.

The conference fee will be U.S. \$300 including accommodation, full board at the recreational facility, and a book of abstracts.

A one day course on advanced furnace techniques will be held on Sunday, May 26, 1996. An extra fee of \$20 will be charged for this course.

### Contact:

Prof. Boris L'vov  
St. Petersburg Technical University, Analytical Chemistry Dept., Politechnicheskaya 29, St. Petersburg 195251, Russia  
Fax: +7(812) 5 52 75 90  
e:mail Lvov@achem.stu.spb.su.

## Programa Galileu - Mostra de Ciência e Tecnologia



Decorreu, em Lisboa, no Museu da Electricidade (Central Tejo), entre 8 e 17 de Setembro último, uma exposição interactiva de ciência e tecnologia denominada *A descoberta da Ciência*, integrada no Programa Galileu e sob os auspícios da Secretaria de Estado de Ciência e Tecnologia e da Fundação para a divulgação das Tecnologias de Informação. Esta mostra de Ciência e Tecnologia pretendeu mostrar o potencial e a criatividade dos jovens através de vários trabalhos expostos e principalmente sensibilizar a sociedade em geral e as camadas mais jovens em particular para o mundo da Ciência e da Tecnologia.

Com uma área ocupada de 4000 m<sup>2</sup>, 39 trabalhos a concurso (envolvendo 164 jovens), 60 módulos expostos e 15 Conferências, esta exposição encontrava-se organizada em torno de

quatro blocos: da necessidade à invenção; da observação ao conhecimento; da comunicação à relação e da criação à informação. Várias entidades estiveram presentes desde museus a escolas secundárias, passando por vários institutos e laboratórios estatais. O Departamento de Eng<sup>a</sup> Química do IST marcou presença com o trabalho *Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos*, apresentado por um grupo de quatro alunos do primeiros anos de Eng<sup>a</sup> Química sob supervisão da prof<sup>a</sup> Clementina Teixeira, tendo recebido o terceiro prémio na sua classe.

O critério mais comum para evidenciar o sucesso de exposições interactivas talvez seja o do número de visitantes. Esta mostra excedeu largamente as expectativas: 90.000 visitantes em dez dias!

## 1995 First Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry



Irà decorrer em Córdova (Espanha), entre 5 e 10 de Novembro próximo a *First Mediterranean Basin Conference*

on *Analytical Chemistry*, organizada pelo Grupo Espectroquímico RR.SS.EE de Física e Quí-

mica de Espanha. A organização lança o repto a todos os investigadores e interessados nesta área a participar na reunião, contactando para o efeito o Prof. A. Sanz-Medel, Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, 33006 Oviedo, Phone: 34-8-5103476, fax 34-8-5103125.

## I Simposium Nacional de Química Industrial

Coimbra 12-14 de Dezembro de 1995

### Principais Tópicos

A Ciência Química no Mundo Actual  
A Química Industrial e o Desenvolvimento Nacional  
A Ligação Universidade-Indústria  
Os Curricula dos Cursos de Química Industrial  
A Indústria Química e o Ambiente  
Novas Tecnologias e Processos

Químicos  
Optimização de Processos e Controlo de Qualidade

### Contactar:

Dr. Rui Fausto  
Secretariado do I Simpósium Nacional de Química Industrial  
Departamento de Química  
Universidade de Coimbra  
3049 Coimbra

## 5th Meeting of the European Society of Sonochemistry

Local: St. John's College –  
Cambridge (Inglaterra)  
Data: 7-11 de Julho de 1996

O programa científico deste Encontro tem a colaboração de especialistas de reconhecido mérito internacional, provenientes de vários países, que apresenta-

rão lições plenárias, comunicações e "posters" sobre os últimos avanços nas aplicações de ultrasons a uma grande variedade de domínios químicos e tecnológicos, incluindo Cavitação, Síntese Química, Electroquímica, Catálise, Protecção Ambiente e Tera-pêutica.

Haverá ainda uma "Day Conference" sobre tópicos gerais relacionados com ultra-sons em Medicina e seus efeitos biológicos.

Estarão presentes neste Encontro expositores que apresentarão Equipamentos de Ultrasons.

Contacto. Prof. T.J. Mason  
Conventry University  
Schol of Nature & Environment Science  
Priority Street  
COVENTRY CV1 5FB  
U.K.  
Tel. 1203 838374  
Fax 1203 838282

## 26th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry

Abril, 9-12 de 1996, Viena de Áustria

Este Congresso versará principalmente os seguintes tópicos:  
Development of new analytical techniques, instrumentation

and procedures for environmental studies;  
Application of analytical techniques to environmental

problems.

Para mais informações contactar:  
Prof. Dr. M. Grasserbauer  
Institute for Analytical Chemistry

Vienna University of Technology,  
Getreidemarkt 9/151  
A-1060 Wien  
Austria  
Fax +43-1-5867813

## O Estado do Ar

A composição química da atmosfera começou a alterar-se de uma forma rápida a partir da segunda metade do século XIX, sobretudo devido à combustão do carvão, do petróleo e madeiras, libertando quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) superiores às capacidades absorventes da vegetação através do processo de fotossíntese e dos oceanos.

Enquanto a Natureza levava cinco mil anos, desde o final da última era glacial, para aumentar em 50% o teor de CO<sub>2</sub> na atmosfera, a indústria duplicou esse teor em menos de cem anos. A partir da década de 50, agrava-se o desequilíbrio entre as capacidades de fotossíntese e a produção de CO<sub>2</sub>, juntamente com o aumento posterior das emissões de metano e dos compostos de azoto e de cloro, que duplicam o efeito de estufa do dióxido de carbono.

A crescente utilização do transporte privado e, em geral, o tráfego rodoviário, são os principais agentes poluentes nas cidades. Libertam um *cocktail* variadamente venenoso (monóxido de carbono e de enxofre, óxidos de azoto, hidrocarbonetos e alguns compostos orgânicos não queimados, de natureza cancerígena).

Vários estudos demonstram que um automóvel que circule a uma média de 90 km horários expele para a atmosfera, em cada quilómetro, cerca de quatro gramas de monóxido de carbono, três gramas de óxidos de azoto e 0,7 gramas de hidrocarbonetos. Compreensivelmente, as zonas baixas e as ruas mais estreitas

apresentam maiores densidades poluentes.

O comércio de restauração, na maioria mal equipado, e alguma pequena indústria que labora nos centros agravam o quadro genérico. Mas há também grande indústria, de tecnologia pesada, instalada nas franjas do tecido urbano, em áreas invadidas pela explosão do núcleo residencial das cidades, como é o caso da cimenteira de Vila Franca e da Petroquímica em Lisboa.

Para os técnicos, trata-se agora de um problema de transição tecnológica e de pedagogia correctiva. Gabriela Borrego, engenheira química, responsável pelo departamento de clima e ambiente atmosférico do Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, considera sobretudo preocupante o caso das indústrias mais antigas que utilizam tecnologias poluentes:

"O que se passa com as cimenteiras é um exemplo da transição tecnológica, e as indústrias química e da celulose também já se encontram em fase de reconfiguração tecnológica, de forma a tornarem-se mais competitivas, e por isso são obrigadas a montar sistemas de auto-controle".

Sines, as centrais termoeléctricas, a chamada cintura industrial da margem sul do Tejo, a zona do Porto, Maia, Matosinhos, Estarreja, algumas celuloses e cimenteiras e a indústria de extracção formam o pelotão da frente da poluição do ar. Mas estão acompanhadas por um parque incontrolado de pequena indústria química, da indústria de curtumes e outra pe-

quena indústria com combustão no processo de fabrico que recorre ao uso de combustíveis baratos e sub-produtos, como é o caso dos óleos queimados.

Dados inventariados o ano passado pela Direcção-Geral do Ambiente revelam que o sector de combustão (produção de energia e combustão na indústria) é o maior contribuinte líquido (82%) das emissões totais de dióxido de enxofre. Quanto aos chamados compostos orgânicos voláteis antropogénicos (COV) e óxidos de azoto, os maiores emissores são os transportes rodoviários, o parque motorizado e a utilização de solventes aplicados na pintura industrial e no uso doméstico.

Entre os dois sectores - produção de energia e combustão na indústria -, o primeiro apresenta maiores valores de carga libertada, excepto entre 88 e 89, ano em que as posições se invertiram. Segundo os especialistas, esta tendência regressiva, que se mostrou temporária, deveu-se a uma ocorrência simultânea de duas situações relacionadas com a produção termoeléctrica. Por um lado, a redução dos consumos globais de fuel nesse período, aproveitando melhor a componente hídrica do sistema. Por outro, a intensificação da queima de carvão nas centrais termoeléctricas (Sines e Tapada do Outeiro) permitiu reduzir as emissões de enxofre, uma vez que o carvão incorpora um teor mais baixo de enxofre.

Uma projecção para 1995, relativamente generosa, sugere um

decréscimo nas emissões do enxofre e, para o final do século, poderemos assistir à confirmação desta tendência, reflectindo a redução do teor de enxofre no gasóleo e a renovação do parque automóvel com veículos menos poluentes e mais ecológicos.

Porém, as emissões de hidrocarbonetos e de dióxido de enxofre têm subido proporcionalmente à medida que cresceu o parque automóvel. Um cenário menos optimista prevê que dupliquem em 95, relativamente ao ano base de 85 e que no ano 2009 sejam cinco a seis vezes superiores.

### Modelos de qualidade do ar

A investigação científica internacional no campo da modelação matemática em poluição do ar iniciou-se no pós-guerra, dada a necessidade de desenvolver o uso de modelos matemáticos e a maior consciência das opiniões públicas para as questões do ambiente.

A técnica foi desenvolvendo algoritmos aplicáveis a fontes poluidoras móveis ou circunscritas, e em relação a poluentes densos ou reactivos. Num passado recente, a modelação foi igualmente aplicada a situações de grande complexidade, como por exemplo a poluição fotoquímica, o transporte de poluentes a longas distâncias, a simulação de efeitos de relevo e a dispersão em condições de circulação atmosférica do tipo de brisas.

Os chamados *modelos de qualidade do ar*, em termos da aproxima-

## ESTUFAS + INCUBADORAS

Com e sem ventilação forçada

Temperatura: 0 ~ 300°C

Capacidade (em litros): 55, 111, 222, 404, 707

Controlador electrónico

Interface: RS 232 C (incluído)

Temporizador digital (1 min. - 99.59 Horas)



Representantes exclusivos:



**INDÚSTRIA DE MOBILIÁRIO E EQUIPAMENTO DE LABORATÓRIO, LDA.**  
Sede: Rua do Lameiro, 605 - Apartado 2036 - 4430 Oliveira do Douro (VNG)  
Telef.: (02) 7835569 - Fax: (02) 7827308  
Deleg.: Rua Prof. Hernani Cidade, 11-B/13-A - Loja - 1600 LISBOA  
Telef.: (01) 7587821/45 - Fax (01) 7587660



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

POLUENTES	Dióxido de Enxofre SO <sub>2</sub>	Hidrocarbonetos HC	Monóxido de Carbono CO	Óxidos de Azoto NO, NO <sub>2</sub>	Ozono O <sub>3</sub>	Partículas Totais em Suspensão TSP
ORIGEM	Combustão do carvão e do fuel; processos industriais; refinarias; centrais térmicas	Processos industriais; veículos a gasóleo	Combustões incompletas; automóveis	Todos os processos de combustão; automóveis; centrais térmicas	Reacção dos hidrocarbonetos, óxidos de azoto e luz solar	Processos industriais; automóveis
EFEITOS	Irritações nas vias respiratórias; danos na vegetação	Problemas respiratórios	Dores de cabeça, vertigens; perda de equilíbrio; problemas visuais e auditivos	Diminuição da resistência a infecções virais; agravamento de doenças respiratórias crónicas.	Irritações das vias respiratórias; danos na vegetação	Odores desagradáveis; efeitos carcinogénicos ou mutagénicos

Fig. 1 - (D.G.A)

mação usada, podem ser do tipo determinístico ou estatístico. No primeiro caso, baseiam a sua metodologia na solução de equações representativas dos processos físicos mais relevantes - vulgarmente da equação de dispersão -, e podem subdividir-se em duas categorias: os modelos de regime estacionário (gaussianos) e os modelos de tempo variável (eulerianos, lagrangianos, etc...). No segundo caso, avaliam a partir das relações entre a concentração de poluentes no ar e o quadro genérico da meteorologia.

A aprovação de modelos para utilização em estudos de impacto ambiental e processos de licenciamento no nosso país compete à Direcção-Geral da Qualidade do Ambiente (DGQA), na dependência do Ministério do Ambiente. Para além dos existentes no Gabinete da Área de Sines, utilizados em Portugal desde a década de 70, a Administração Pública adquiriu uma carteira de modelos determinísticos da qualidade do ar, na sua maioria de tipo gaussiano, aplicáveis a um conjunto de problemas correntes (transportes, dispersão de poluentes primários emitidos por fontes fixas ou móveis). Estes requerem informação meteorológica e inventários das emissões.

Actualmente, os serviços da DGQA operam com cerca de uma dezena de modelos, alguns aplicados a situações concretas. As primeiras medições da qualidade do ar realizadas em Portugal remontam ao final dos anos 60, e estavam entregues a um denominado GTP (Grupo de Trabalho da Poluição). Posteriormente, essa competência passou para o âmbito da DGQA. A nova lei orgânica transferiu os serviços, em finais de Maio de 1994, para o departamento de clima e ambiente atmosférico do Instituto de Meteorologia.

"Um dos objectivos foi dar maior resposta a questões levantadas na conferência do Rio de Janeiro. As acções que realizamos, em termos de desenvolvi-

mento sustentado, exigem um maior conhecimento global, e só neste instituto podemos conceber todas as análises ligadas à mudança climática, emissões de poluentes e todo um conjunto de estudos integrados", justifica Gabriela Borrego, que considera ter "melhorado a capacidade de acesso à informação".

O departamento de clima gere a qualidade do ar a nível nacional e assegura as ligações comunitárias. Cabem-lhe ainda as competências legais das directivas e o acompanhamento da gestão da rede nacional da qualidade do ar, tarefa que divide com as direcções regionais do ambiente, estas sob tutela administrativa do Ministério do Ambiente e assessoria técnica do departamento.

#### Rede nacional de medição

A rede nacional é constituída por 25 estações de medição, um quarto das quais concentrado na área de Lisboa e cintura industrial. Trata-se de estações automáticas que controlam as emissões de um conjunto de poluentes (dióxido de enxofre, óxidos de azoto, ozono, hidrocarbonetos totais e partículas urbanas). Alguns postos medem também o monóxido de carbono e segundo informação da Direcção-Geral do Ambiente, a rede urbana vai passar a medir as emissões de chumbo.

De pequena dimensão, estes equipamentos são preferencialmente instalados em locais amplos ou em locais de grande densidade de tráfego, embora sem barreiras, de forma a acautelar a possibilidade de mistura e a medi-

ção de valores médios. Em certos locais confinados, casos de ruas muito frequentadas, efectua-se estudos específicos. Para as zonas de grande ocupação industrial, existem postos não automáticos.

Após a captação, os valores controlados são transmitidos através de uma unidade de aquisição de dados conectada a um computador central que emite valores em tempo real. Nas fábricas, este processo é acompanhado por técnicos e pela recolha de amostras.

#### Em movimento

À rede fixa juntam-se duas unidades móveis, autênticos laboratórios de exterior utilizados com frequência nos estudos de impacto ambiental. A DGQA possui duas unidades deste tipo.

A estação móvel está equipada com instrumentos que permitem monitorizar automaticamente e em contínuo as concentrações dos principais poluentes atmosféricos e a evolução de alguns parâmetros meteorológicos, como seja a velocidade e direcção do vento, a temperatura e a humidade relativa do ar. Toda esta informação fica disponível para o sistema informático que trata os dados, possibilitando depois a análise das rosas de poluição.

A segunda unidade móvel está equipada com dois COSPEC (equipamentos de detecção remota que medem a concentração integral de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, em sentido vertical, desde o solo até à altura da camada de mistura). O COSPEC e os restantes analisadores fornecem dados a uma placa de aquisição ligada ao computador

que por sua vez processa as listagens, gráficos e mapas de concentração das nuvens poluentes.

#### Exaustor atmosférico

Os especialistas governamentais são, geralmente, optimistas sobre o estado do ar em Portugal. Gabriela Borrego defende mesmo que o país é um beneficiado pela natureza em forma de brisas atlânticas que dissipam as maiores concentrações de poluentes atmosféricos.

"Em termos de qualidade do ar a nível nacional, não estamos muito mal, o que não significa que do ponto de vista urbano, o mais problemático, estejamos a melhorar. Tem existido um acréscimo da mobilidade e um correspondente desenvolvimento das estruturas viárias e de meios de transporte urbano. Se a rede de transportes melhorar, a situação geral melhora também".

Nos últimos três anos, Portugal foi o país comunitário que registou o maior aumento nas emissões de CO<sub>2</sub> (11,6%).

Por outro lado, não existe uma divulgação sistemática dos valores medidos, com o argumento de que os valores são razoáveis.

"Agora vamos ser obrigados por imposição comunitária a tornar públicos dados e conselhos sobre o ozono - as horas mais perigosas, por exemplo. Em relação aos outros poluentes nunca o fizemos porque não se justifica. Os valores estão sempre abaixo dos níveis máximos estabelecidos, dependendo da altura do ano. Mesmo as ruas da baixa lisboeta, por via dos ventos marítimos, são autênticos canais de vento que dissipam os poluentes".

Outros obstáculo para o controle efectivo das emissões passa pela inexistência de uma moldura penal que dissuada os emissores. As autoridades podem fiscalizar, mas não podem punir, porque a lei ainda está na gaveta.

Carlos Alberto Saraiva

Fig. 2 - Diagrama do sistema de medição da qualidade do ar (D.G.A.)



## Resíduos Industriais – O Ano do Contacto

Até final do século, Portugal produzirá entre 10 e 15 milhões de toneladas de resíduos industriais e perigosos. Todos os anos, a indústria despeja mais cerca de 1,4 milhões de toneladas. Uma grande parte tem como destino os solos ou as lixeiras a céu aberto. Desde 1986, o quantitativo de lixos produzidos cresceu 30%, embora a tendência não tenha confirmado os esperados dois milhões de toneladas anuais previstas para 95. Muitas toneladas de resíduos que precisavam de selecção, tratamento e em alguns casos destruição sanitária. Com a agravante de não existir alternativa ecológica.

O insustentável quadro ecológico agravado por décadas de indecisão e falta de planeamento estratégico resultou agora no impasse político para decidir onde montar o sistema destinado a tratar, armazenar e incinerar pouco mais de 10% do total dos lixos da indústria.

Actualmente, alguns resíduos são controlados, sobretudo os provenientes da indústria extractiva - em clara regressão devido ao fecho de 30 minas desde 1986 -, depositados em condições controladas, e uma parte dos resíduos da produção eléctrica, enviados para aterros já existentes e para a indústria cimenteira que os incorpora na fabricação de cimento. A indústria transformadora, com uma tradição de descarga no solo dispõe também de estações de tratamento e aterros para recepção de lamas, desperdícios de curtumes e outros resíduos sólidos.

No final deste ano, o Estado propõe-se tomar a decisão sobre os locais onde construir o sistema de tratamento centralizado, constituído por uma central incineradora e de tratamento físico-químico, uma estação de transferência e dois aterros controlados. O processo vem sendo discutido de forma alargada no seio do Fórum do Sistema Integrado, uma espécie de câmara de debate em que se sentam departamentos governamentais associações ambientalistas, autarquias e técnicos do ambiente.

À semelhança da Dinamarca e da Finlândia, países que preferiram sistemas centralizados, também em Portugal os técnicos consideram essa solução mais adequada para limitar o

número de unidades, assegurando ao mesmo tempo o maior controlo do equipamento e funcionamento a todos os níveis, incluindo o factor humano. Isto, se excluirmos o peso do critério económico, que concorreu igualmente para a opção centralizada, 25 % mais barata do que uma alternativa que incluiria duas centrais de tratamento.

No caso dos aterros, os cálculos estatais sustentam o contrário, ou seja, o custo de dois aterros, um no norte e outro do sul do país, compensará os sobrecustos do investimento e dos encargos de exploração associados ao desdobraamento.

Os potenciais locais foram definidos tendo em conta a distribuição geográfica dos resíduos, filosofia racional que os próprios técnicos independentes defendem. Francisco Ferreira, engenheiro do ambiente e assistente universitário da Faculdade de Ciências e Tecnologia considera que "não faz sentido que na Beira Interior instalem uma central incineradora, quando esta produz menos resíduos. Trata-se de um critério de justiça, segurança e custos. De transporte, por exemplo".

Depois de estabelecido o princípio, os técnicos definiram zonas de macrolocalização. Neste caso, os eixos Setúbal-Lisboa e Porto-Aveiro surgem como os mais sérios candidatos a albergar a incineradora e os aterros. Beja é o maior produtor nacional de resíduos, devido às minas de Neves Corvo. No seu conjunto, o distrito de Setúbal tem 42% da produção de lixos industriais e é o maior produtor de lixos da indústria transformadora.

Mas o mais difícil será, certamente, a escolha do local exacto. Os estudos de localização apontam Setúbal, Estarreja e Aveiro como locais de preferência, uma vez que têm já infraestruturas montadas, uma importante zona industrial e uma menor densidade populacional.

### RAZÃO E QUIMIOFOBIA

Porém, em todos os locais seleccionados depois dos respectivos estudos geofísicos, as populações vieram para a rua manifestar o que alguns especialistas já chamam a *quimiofobia*. Paralisaram estradas, boicotaram

eleições, ameaçam fazer greves colectivas e jornadas sistemáticas de desobediência civil, ignorando as razões pragmáticas dos técnicos ou sequer a urgência ecológica dos políticos.

Em 12 locais seleccionados para instalar a central incineradora não houve acordo da população em nenhum. Apenas protestos e negativas rotundas. Em Sines, já foi criada uma "comissão de luta contra a instalação da incineradora", com base no "perigo de destruição do turismo, da pesca e da natureza", e a cidade ameaçou uma "greve verde". Em Colmeias, Leiria, os habitantes, com o apoio da autarquia, boicotaram as eleições para o Parlamento Europeu. Em Grândola, o próprio PSD local apoiou a oposição a um eventual aterro. No Seixal, o presidente da Câmara avisou que não permitiria que lhe "estragassem o Plano Director Municipal". Na Bobadela, Loures, em Estarreja, em Oliveira do Bairro e em Setúbal, o cenário repetiu-se.

De qualquer forma, a tecnologia utilizada prevê um rigoroso controlo de segurança destinado a mitigar os riscos inerentes da tecnologia e do factor humano. A incineradora e o tratamento físico-químico empregam vários sistemas de controlo, comando e monitorização e os reservatórios de resíduos líquidos estão equipados com sistemas de ventilação, sistemas contra incêndio, blocagem do betão, etc. Ou seja, o aparato tecnológico de segurança deveria alimentar um princípio de racionalidade nas populações e responder às inquietações da *quimiofobia*.

A Subdirectora-Geral do Ambiente, Almerinda Antas, como de resto a maioria dos técnicos governamentais, considera estes receios "infundados e inexplicáveis". "As pessoas fazem o paralelismo entre os resíduos industriais e os resíduos radioactivos. Nós não temos energia nuclear. Em Portugal, consumimos e produzimos menos matérias-primas perigosas. São resíduos que contêm componentes perigosos muito diminutos em relação à matéria-prima utilizada. Com o sistema integrado vamos exigir dos industriais uma caracterização exaustiva sobre os componentes dos resíduos que produzem. Será a própria indús-

tria a embalar-los e obrigada a fornecer informações rigorosas".

No entanto, nem os discutíveis *spots* de desenhos animados exibidos na televisão, nem o conceito da "fábrica transparente", que configura uma participação alargada à comunidade na administração da central incineradora, conseguiram convencer as populações. Nenhuma explicação técnica conseguiu ultrapassar o medo. O mesmo medo alimentado pela tradicional inadequação entre indústria e meio-ambiente e por décadas de descarga indiscriminada nos rios e nas lixeiras.

Além disso, existe um problema político de fundo, isto é, existe a convicção de que nenhum presidente de Câmara que apoie a instalação do aterro ou da central incineradora será reeleito. Portanto, os políticos têm um problema, e os técnicos têm o problema dos políticos. Na pior das hipóteses, o Governo pode ver-se obrigado a construir uma central incineradora sob vigia da GNR.

### QUEIMA E TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

A unidade de incineração, a instalar no centro-sul do país, terá acoplada uma unidade para tratamento físico-químico e ocupa uma área previsível de 8 ha, incluindo área de armazenagem e infraestruturas.

A incineração é considerada a melhor solução para "desintoxicar" lixos, embora alguns resíduos, sobretudo os de alto teor em água, não contêm valor calorífico suficiente e como tal sejam encaminhados para outros processos. De qualquer forma, todos terão como destino final o aterro controlado.

Para a queima seguem apenas 37 mil toneladas anuais de resíduos líquidos sólidos ou pastosos (emulsões de óleos usados, resíduos orgânicos e soluções ácidas com metais pesados, resíduos do comércio e serviços, fibras sintéticas, óleos e gorduras, entre outros) produzidos na sua maioria nos distritos de Setúbal, Lisboa e Porto. De fora ficam resíduos radioactivos, substâncias explosivas, os PCB e os PCT, os resíduos com riscos patogénicos e os solventes e pes-

tidas com alta incorporação de cloro.

A aceitação dos lixos prevê análises prévias para estabelecer o chamado "relatório prévio do perfil do resíduo", uma ficha sobre as suas propriedades físico-químicas, sobre o processo de produção, o poder calorífero, o ponto de inflamação, etc... É esta ficha que estabelece o destino, o método de tratamento e de armazenagem e o transporte adequado. Para evitar qualquer alteração entre a amostra inicial e a carga enviada, o carregamento será submetido a análises de controlo.

O processo de combustão efectua-se num forno rotativo com um tempo de retenção entre uma e quatro horas, e cuja eficiência destrutiva de compostos orgânicos atinge, segundo os técnicos, 99.99% de eficácia.

Uma câmara de pós-combustão permite reter gases a mais de 1100 graus centígrados, antes de os arrefecer e purificar. As escórias são recebidas nesta fase, transportadas para uma fossa de betão, acondicionadas em contentores e depois transferidas para o aterro.

O complexo inclui uma unidade de tratamento físico-químico destinada a 16 mil toneladas anuais de resíduos inorgânicos, minerais, aquosos ou sólidos vindos de sectores como a indústria química e a metalomecânica. Pesados, analisados e armazenados em reservatórios para o efeito, no caso das lamas, e em tambores e fossas no caso dos sólidos, antes de serem solidificados e enviados para aterro recebem um tratamento físico

que visa reduzir certos elementos, como por exemplo o crómio hexavalente, uma substância muito tóxica presente nos efluentes dos banhos de cromagem.

Os efluentes gerados neste processo são eles próprios tratados e controlados antes de serem lançados no colector geral ou na rede de drenagem independente.

O modelo de incineradora escolhido pelo Governo desagradou a alguns ambientalistas, nomeadamente os que argumentam que a tecnologia seleccionada não está preparada para queimar resíduos de compostos clorados (os PCB e os solventes clorados ou outros compostos com cloro). Agentes tóxicos de grande estabilidade química e baixa volatilidade, perigosos para o homem, os PCB (policlorobifenilos) são aplicados nos fluidos de aquecimento dos transformadores eléctricos e actualmente exportados para Inglaterra.

A Direcção-Geral do Ambiente responde - "desnecessário"! - "Descobriu-se que o material resolvia um problema de segurança, mas era tóxico. Agora é necessário gerir os que saíram do tempo de vida útil" - explica Almerinda Antas. A responsável governamental considera que "Portugal tem um quantitativo de PCB muito diminuto para eliminar e por isso era injustificado construir uma unidade mais cara. Se Portugal investisse numa central de tratamento desse tipo, em pouco tempo esgotaria os seus próprios resíduos, ficando aberto à importação de resíduos alheios".

Acrescente-se que Portugal exportou, em 1992, para aterros ingleses e para incineração em centrais francesas e britânicas quase meia tonelada de resíduos perigosos (solventes com mais de 5% de cloro, lamas e os famosos PCB), uma quantidade quatro vezes menor do que a exportada em 1990.

## ATERROS

Dois aterros controlados completam o sistema. Muito provavelmente, um será construído no Norte e o outro no Centro-Sul do país. Em traços muito gerais, um aterro controlado é um local drenado de armazenagem de resíduos acondicionados em camadas que vão sendo cobertas. O estudo técnico recomenda a "deposição em extensão", ou seja, a criação de células de deposição diária, demarcadas em função da quantidade diária de resíduos. Estes sectores diários interligam-se até ocuparem a extensão de área a aterrar, formando um primeiro estrato que depois de coberto será sobreposto com o estrato seguinte.

Com uma área prevista de 8 a 10 hectares, 10 metros de profundidade e um prazo de vida útil de seis anos, o aterro é forrado com uma membrana impermeável sintética em polietileno de alta densidade, com uma espessura variável entre 1,2 e 2,5 mm, protegida superior e inferiormente por geotêxtil não tecido, um material que protege a membrana do risco de perfuração.

Um sistema de drenagem

evita que as chamadas águas de lixiviação, pluviais ou outras, se possam infiltrar nos solos.

Todos os resíduos que entrem no sistema acabam no aterro, incluindo as cinzas volantes resultantes da incineração e os resíduos submetidos a tratamento físico-químico. Prevê-se que estes aterros recebam anualmente cerca de 145 mil toneladas de resíduos. Alguns líquidos, substâncias explosivas, oxidantes ou inflamáveis, resíduos infecciosos hospitalares ou embalagens contaminadas não são admitidos.

No fim da sua vida útil, o aterro é selado e a área de superfície impermeabilizada, recoberta com geotela e material drenante, aterrada e revegetada. Os equipamentos de apoio à exploração são desmantelados e a qualidade das águas de superfície e subterrâneas monitorizadas regularmente.

A escolha do local é também o mais problemático neste caso, apesar de existirem zonas que se aproximam dos critérios geofísicos ponderados (baixa coeficiente de permeabilidade dos solos, distância de linhas de água de consumo ou subterrâneas, visibilidade, isolamento de zonas habitadas e afastado de falhas sísmicas activas ou prováveis, do risco de cheias ou pluviosidade, entre outros aspectos). No entanto, o estudo de alternativas do sistema prevê já a dificuldade de encontrar o sítio ideal, e muito provavelmente os técnicos terão que contentar-se com o "mal menor".

Carlos Alberto Saraiva

*Dê. Vai ver que não dói nada*



Nº de conta BES: 015277810009

Rua José do Patrocínio, 49 - Marvila 1900 - Lisboa Portugal - Telefone 351 (01) 837 16 92 / 837 15 63 Fax 859 23 62



## A qualidade é a nossa identidade

- Químicos Inorgânicos
- Químicos Orgânicos
- Pigmentos Luminosos
- Químicos para Laboratório



## Novos reagentes para volumetria e colorimetria

### • Livre de

etilenoglicoleter  
piridina  
2-metoxietanol

clorofórmio e  
tetracloroeto carbono  
(G-Types)

O Novo **Hudranal®**  
Water Standard (Check  
Solution) em ampolas  
com teste e certificado  
de acordo com a Norma  
ISO 9001 incluída em  
todas as embalagens.



## Standards e Solventes de Grande Pureza

Para a análise de pesticidas e outras substâncias no meio ambiente temos os nossos standards de alta pureza como

**PESTANAL®**  
**OEKANAL®**  
**VECTRANAL®**

Dispomos ainda para o Cliente dos Solventes de grande pureza:

**CHROMASOLV®**  
para cromatografia líquida

**PESTANAL®**  
**OEKANAL®**  
para cromatografia gasosa da análise de resíduos com FID-,ECD ou PND detecção.



**JOSÉ MANUEL GOMES DOS SANTOS, LDA.**

REAGENTES PARA ANÁLISE E USO CIENTÍFICOS • MAT. LABORATÓRIO

APARTADO 23 - 2676 ODIVELAS CODEX - TEL. 937 49 38 - 937 41 22 - FAX 937 74 26

DISTRIBUIDOR E IMPORTADOR



## Quotas

Pede-se aos sócios da Sociedade que tenham os seus pagamentos em atraso, o favor de os regularizarem. Devido aos elevados gastos envolvidos, o envio de *Química, Boletim da SPQ*, será suspenso já a partir do próximo número para todos os sócios com quotas anteriores a 1994 por liquidar. Recordam-se os valores das quotas para sócios individuais:

Ano	Sócios	
	Efectivo	Sócio Estudante
1990	2 500\$00	900\$00
1991	3 000\$00	1 500\$00
1992	3 000\$00	1 500\$00
1993	3 500\$00	2 000\$00
1994	3 500\$00	2 000\$00
1995	4 000\$00	2 500\$00

A Comissão Executiva

## A Delegação do Porto

Por iniciativa da Delegação do Porto, foi assinado um Protocolo de Cooperação entre a Sociedade Portuguesa de Química e a Associação Industrial Portuense (AIP), visando a realização de exposições periódicas dedicadas ao sector da indústria química e

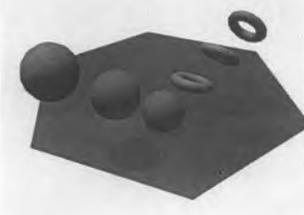
actividades afins. A próxima exposição, QUIMITEC'96, será realizada em Novembro de 1996 na EXPONOR - Feira Internacional do Porto, e decorrerá em simultâneo com o 10º Encontro Luso-Galego de Química. Espera-se que a conjugação de esforços e a colaboração das duas entidades contribuam para o êxito de ambas as iniciativas.

## Nova Presidente da Delegação de Braga

Foi eleita Presidente da Delegação de Braga a Dr.ª Ana Maria Freitas, Professora Associada da Universidade do Minho.

## Divisão de Catálise (Div.Cat) da SPQ

### Divisão de Catálise 2º Encontro



O Prof. A.N. Zakharov, da Universidade de Moscovo, está de visita à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto até 15 de Novembro de 1996, no âmbito de um projecto INTAS sobre a fixação topológica de complexos metálicos em zeólitos para aplicações em Catálise. O Professor Zakharov manifestou a sua disponibilidade para realizar palestras sobre aquele tema junto dos Grupos de Catálise associados à Div.Cat. Para o efeito devem os interessados contactar o Prof. J.L. Figueiredo, tel. 02-204 1663 ou fax 02-200 0808. A Divisão de Catálise poderá colaborar nas despesas associadas a estas deslocações.

A convite do Departamento de Química (Secção de Engenharia Química) de FCT/UNL e ao abrigo do Praxis XXI, encontra-se nesta Faculdade como cientista convidado o Dr. Douglas McKee da General Electric, New York, EUA.

Aproveitando a sua larga experiência e sua estadia em

Lisboa até 15 de Dezembro 1995, a Divisão de Catálise da Sociedade Portuguesa de Química pretende divulgar o trabalho deste cientista em várias Universidades do País. Os principais tópicos a abordar serão:

- The catalysed gasification reactions of caron
- High temperature application of confort materials
- oxidation protection of carbon materials

Os departamentos interessados num seminário nesta áreas poderão contactar:

Dra. Isabel Santos Silva  
FCT/UNL  
Tel. 2954464 (ext. 0929)  
Fax: 2941517

Realizou-se no dia 22 de Junho de 1995 o Segundo Encontro da Divisão de Catálise da Sociedade Portuguesa de Química.

Este encontro, que teve lugar no I.S.T., foi inteiramente dedicado ao Ensino da Catálise, nele tendo participado docentes e estudantes Universitários interessados neste tema.

O Encontro contou ainda com a presença do Prof. Ramôa Ribeiro, presidente da JNICT e do Prof. Jorge Calado, presidente do Dep. de Engenharia Química do I.S.T.

O objectivo deste encontro pode ser descrito pelas palavras proferidas pelo Prof. Jorge Calado na abertura: "Há vinte anos, nas universidades portuguesas, a

batalha era pela quantidade, qualidade e dignificação da actividade de pesquisa e investigação científica. Ganha, em larga medida, essa batalha, hoje a aposta centra-se na elevação da qualidade do ensino e na inovação pedagógica."

A necessidade de melhorar constantemente os nossos métodos de transmissão de conhecimentos, reinventando a metáfora porque (mais uma vez nas palavras do Prof. Jorge Calado) "aquilo que não pode ser explicado pode sempre ser traduzido por metáforas, e as metáforas são o lugar de encontro, por excelência, da ciência e da tecnologia com a sociedade" reforça a importância de encontros temáticos sobre o ensino, em particular da catálise, "uma das palavras mágicas da química, e magia significa sortilégio, encanto, sentimentos irresistíveis de mistério".

No final do Encontro realizou-se ainda a reunião da Divisão de Catálise, tendo-se procedido ao início da votação para eleição do Presidente da Divisão e para os representantes às organizações internacionais de catálise. O resultado desta votação, que prosseguiu pelo correio para quem não teve possibilidade de comparecer ao Encontro, foi a aprovação da única lista apresentada com 28 votos a favor, 1 contra e 3 abstenções.

A lista eleita foi a seguinte:

**Presidente da Divisão de Catálise:**

Prof.ª Isabel Santos Silva (Professora Auxiliar da U.N.L.).

**Representação no EFCATS:**

Prof. Fernando Ramôa Ribeiro (Professor Catedrático do I.S.T. - U.T.L.).

Prof. Luís Figueiredo (Professor Catedrático da F.E.U.P.).

Prof. Luís Sousa Lobo (Professor Catedrático da U.N.L.) - suplente.

**Congresso Internacional de Catálise:**

Prof. Luís Sousa Lobo (Prof. Catedrático da U.N.L.)

Prof. Luís Figueiredo (Professor Catedrático da F.E.U.P.)

### Calendário para 1996:

22 a 25 de Maio - XV Encontro Nacional da SPQ, Porto

30 de Junho a 5 de Julho - 11th International Congress on Catalysis, Baltimore, Md, USA.

7 a 12 de Julho - CARBON'96 (European Carbon Conference), Newcastle upon Tyne, UK

8 a 12 de Setembro - 4th Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Basel, Suíça.

15 a 18 de Setembro - 4th Int. Symp. on the Characterisation of Porous Solids, Bath, UK

16 a 20 de Setembro - XV Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Córdoba, Argentina

23 a 25 de Setembro - COAL STRUCTURE'96 (Structure and Reactivity of Carbonaceous Materials - Adsorbents - Environmental Application) Kraków, Polónia.

6 a 10 de Outubro - 8th Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis, Varna, Bulgaria



## XV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

22 a 25 de Maio de 1996 – Seminário de Vilar, Porto



O XV Encontro Nacional da SPQ será organizado pela Delegação do Porto da SPQ e terá lugar nas modernas e acolhedoras instalações do Seminário de Vilar, no centro do Porto, de 22 a 25 de Maio de 1996. O local do Encontro inclui, além de diversos anfiteatros, amplos espaços para exposição de "posters", zonas de convívio com excelentes panorâmicas sobre o

rio Douro, serviço de bar e cafetaria, bem como um número limitado de quartos para os participantes. Encontra-se situado numa das zonas mais vivas da cidade, de fácil acesso, quer por via rodoviária ou ferroviária, entre o Palácio de Cristal e o Centro Comercial do Bom Sucesso.

O programa científico inclui comunicações plenárias, convidadas e orais, bem como sessões de "posters" nos seguintes temas gerais: Química e Ambiente, Química Biológica, Química e Ensino, Química-Física, Química e Indústria, Química Inorgânica, Química Orgânica, Química Analítica e Catálise. Para estimular o interesse e participação de todos os jovens investigadores, a presente edição prevê ainda atribuição de um prémio

simbólico ao melhor poster apresentado.

Está ainda prevista a realização de sessões técnicas de demonstração com duas vertentes distintas. Por um lado, estas sessões destinam-se à apresentação de material técnico-científico de ponta com aplicação quer na investigação, quer na indústria; por outro, pretende-se realizar uma série de apresentações de carácter didático especialmente direccionadas no sentido do ensino da química.

Durante o período do Encontro terão ainda lugar, a Assembleia geral da SPQ e a entrega do Prémio Científico Ferreira da Silva.

Todos os interessados em participar no Encontro devem enviar a ficha destacável, distribuída com a primeira circular,

até 31 de Novembro, para que lhes seja enviada futura correspondência. A segunda circular será distribuída a todos os interessados até finais de 1995. Toda a informação relativa ao Encontro, nomeadamente o programa detalhado, inscrição, alojamento e instruções para preparação de resumos será então fornecida.

Para outros esclarecimentos, por favor contactar o secretariado do Encontro a funcionar durante o horário normal de expediente na seguinte morada:

Secretariado do XV Encontro Nacional SPQ  
AUPEEQ - Faculdade de Engenharia  
Rua dos Bragas  
4099 PORTO CODEX  
Tel: (02) 325758  
Fax: (02) 2000808

# Biodinâmica

## Biónica Aplicada Lda.

RUA DA GUINÉ, 2-2º E  
1100 LISBOA-PORTUGAL  
TEL. 815 07 60 — FAX 815 07 70

### INSTRUMENTAÇÃO

HI-TECH SCIENTIFIC - Stopped Flow e instrumentação para estudos de cinética de reacções rápidas.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI) - Fontes de Radiação, Fluorímetros (estado estacionário e de tempos de vida), Lasers de Azoto com ou sem laser de corantes, Fluorescência de Rácio, software.

IBH - Tempos de vida, Lâmpadas pulsadas, Detecção ultra rápida (fotomultiplicadores e instrumentação), software.

OLIS - Espectrofotómetros clássicos modernizados. Monocromadores de Scanning Rápido (até 1000 scans/sec).

CANBERRA INDUSTRIES - Instrumentação nuclear, detectores de estado sólido, etc.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS - Analisadores de tamanho de partículas por dispersão de luz,

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO<sub>2</sub>, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

STRAWBERRY TREE COMPUTERS - Placas e software para aquisição de dados.

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades

# Radioactividade das Águas Portuguesas Minerais e de Mesa

A leitura do interessante artigo "A Qualidade das Águas de Mesa Portuguesas", publicado no Boletim "Química" n.º 55, veio recordar-nos um problema que desde há muito se nos vem pondo.

Há pouco mais de três décadas, eram numerosas as águas nacionais, de mesa ou minerais, a que se ligavam, como timbre de publicidade, as suas marcadas características de radioactividade. Folheando o Guia de Portugal de Raul Proença/Sant'Anna Dionísio, sem preocupações de exame exaustivo, foi-nos fácil contar catorze referências a águas radioactivas, ou muito radioactivas ou fortemente radioactivas, contra apenas sete sem qualquer menção deste tipo.

Em certos casos, o Guia desce ao pormenor de registar a actividade determinada pelos Prof. Ch. Lepierre ou Mário Silva da U. de C. Numa delas, ainda hoje de grande consumo como água de mesa, o Prof. M. Silva teria encontrado "125 milimicrocuries/litro" ou, em unidades do S. I. 4625Bq/l, isto é, 4625 desintegrações por litro e por segundo.

Outra água, esta medicinal, era apontada como "a mais radioactiva do mundo". Talvez por isso e pelo nome, demasiado elucidativo, das termas respectivas, fomos há anos, encontrar a sua exploração paralisada e cremos que ainda se mantem nesse estado.

À medida que o que era então motivo de publicidade se tornou, por razões conhecidas, fonte de receios – não pretendemos discutir aqui se fundamentados ou não – tais referências desapareceram por completo.

Apesar de sentirmos que o silêncio não resolvia de modo algum o problema, o certo é que só a leitura do artigo já citado-o qual, de resto, não encara este assunto – nos motivou para procurarmos aprofundá-lo um pouco. É o resultado desses esforços que pensamos de algum interesse apresentar, embora correndo o risco de que se pense que nos estamos a colocar noutra âmbito que não o da Química. Cremos, no entanto, que aqui, como em outros campos, as fronteiras estão cada vez mais esbatidas.

Por outro lado, não temos qualquer pretensão de comunicar algo de inédito ou original, mas apenas contribuir, ainda que modestamente e talvez de modo indirecto, para clarificar um problema que reputamos de bastante interesse e ao mesmo tempo confessar a grande ignorância em que, "malgré tout", ficamos em relação ao mesmo.

Enfim, parafraseando um conhecido provérbio árabe "...aquê que não sabe e sabe que não sabe..." pode ter talvez a felicidade de provocar o aparecimento de alguém que o ensine... a ele e, possivelmente, a outros que na ignorância lhe fazem companhia.

Sabemos que há quem minimize os eventuais perigos que a radioactividade a que nos vimos a referir pode apresentar, por se tratar de radiações provenientes de radão  $^{222}_{86}\text{Rn}$ , ou seja, de um nuclideo radioactivo de radiotoxicidade moderada (grupo 3) com um período  $t_{1/2} = 3,82$  dias. Como o consumo de água engarrafada se verifica algumas semanas ou meses após o engarrafamento, o consumidor já não seria sujeito a uma actividade nociva observação foi-nos feita por alguém com grande credibilidade neste campo.

Seria então caso para se pretender que a rotulagem não se limitasse a assinalar a data limite de consumo, mas também aquela a partir da qual era aconselhável esse consumo.

Mas nem assim, pensamos, se resolveriam todas as implicações do problema pois há que pensar também nos perigos acarretados pelos "descendentes" do radão – tais como  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Po}$  – e respectiva radioactividade. Como F. T. Cross faz notar, o  $^{218}\text{Po}$  e o  $^{214}\text{Po}$  são particularmente nocivos para o epitélio bronquial e, através deste, para o tecido pulmonar.

Além disso, não podemos esquecer aqueles – geralmente doentes – que consomem a água imediatamente após a colheita na fonte e aqueles que, durante todo um período diário de trabalho e, ao longo de todos os dias laborais, procedem a essa colheita. Porque não é apenas a

ingestão da água radioactiva, mas também a inalação, das radiações libertadas, que importa considerar.

Parece oportuno fazer notar aqui que algumas das águas, anunciadas em tempos como muito radioactivas, são águas destinadas a fins medicinais, outras exclusivamente de mesa e ainda outras usadas indiferentemente com uma ou outra dessas finalidades.

Para além de tudo isto, temos razões para duvidar que, pelo menos em algumas dessas águas, a radioactividade se deva apenas ao radão. Voltaremos a este ponto mais adiante.

Reconhecendo, portanto, que o problema não podia ser resolvido simplesmente pela consideração do "decay" do radão, procurámos saber como este assunto é encarado oficialmente a nível nacional e internacional.

A nível nacional, o D.L. 74/90 de 7 de Março, sempre que enumera as características químicas, físicas e biológicas que permitem avaliar a qualidade das águas destinadas a consumo humano, é totalmente omisso no que se refere a radioactividade. Apenas na alínea F do Anexo IX são considerados "Parâmetros radioactivos". Não conseguimos interpretar nem encontrar alguém capaz de interpretar o significado dos dois valores apresentados: 0, 1 Bq/l e 1,0 Bq/l. É de salientar, contudo, que na mesma alínea se faz notar: "Se os valores forem excedidos, pode ser necessário efectuar uma análise mais detalhada de radionuclídeos", acrescentando-se: "Valores mais elevados que os CMR não significam necessariamente que a água é imprópria para consumo humano".

De toda esta falta de clareza e indefinição podemos reter, como parâmetro mais elevado de actividade global, o valor 1,0 Bq/l.

Por outro lado, o Decreto Regulamentar n.º 9/90 de 19 de Abril, do D.L. 348/89 de 12 de Outubro, estabelece que o limite de incorporação anual por inalação para elementos do público é de  $3,7 \times 10^7$  Bq. Infelizmente, não é feita qualquer referência a ingestão.

Se, por um lado podemos reconhecer que uma água como a que atrás referimos, com 4625 Bq/l ultrapassa de muito o valor máximo referido pelo D.L. 74/90, mesmo considerando todas as permissividades deste, é-nos praticamente impossível calcular o volume da mesma água capaz de libertar emanações correspondentes ao limite estabelecido pelo D.R. 9/90. Sentimos que, para o profissional encarregado da colheita da água, esse valor não será difícil de atingir, mas, para o seu caso, na qualidade de "pessoa profissional exposta" o limite estabelecido é muito superior.

Poderíamos ainda, dentro de parâmetros considerados pelo 74/90, lançar mão do equivalente de dose, a que, para para elementos do público e considerando o total do organismo, é atribuído o limite anual máximo de 5 mSv. Isso levar-nos-ia por caminhos demasiado árduos, dada a dificuldade de calcular a dose absorvida (dependente da massa considerada), de atribuir o factor de qualidade e de fixar outros factores relacionados com características da radiação e distribuição aos radionuclídeos. Não era isso que pretendíamos, mas sim meios simples de avaliar até que ponto uma água é ou não aceitável para beber, sob o ponto de vista da sua radioactividade... desde que, evidentemente, esta seja conhecida.

F. T. Cross e outros, lançando mão de uma simplificação, que não sabemos até que ponto é legítima, estabelecem uma relação, considerando o  $^{222}\text{Rn}$ , entre o equivalente de dose para todo o corpo e a actividade de uma água ingerida, de 10 mrem/ /microCi, ou seja, no S.I.,  $1\text{mSv}/3,7 \times 10^4 \text{Bq}$ . Isto equivale a dizer que o limite estabelecido pelo 74/90 de 5 mSv/ano seria atingido por um membro do público que ingerisse 40 litros da água referida, com uma actividade de 4625 Bq/l, num ano. Esta meta é facilmente ultrapassada por um consumidor vulgar de água de mesa. No entanto, o consumo não se verifica normalmente logo após a colheita.

Para tentar saber como, fora de

Portugal, se procede neste domínio, lançámos mão de uma pequena pesquisa bibliográfica que menciona apenas dois países: Alemanha Ocidental e Estados Unidos da América.

O artigo alemão, de L.A. Koni, publicado na "Naturwissenschaften" é pouco elucidativo e está desactualizado, pois é anterior a meados de 1983.

Cêrca de dois anos mais tarde, F.T. Cross e outros, na "Health Physics" americana, destacam a importância da radioactividade das águas para beber, fazendo notar que o radão é solúvel nos fluídos e gorduras do corpo humano (apresentando portanto um perigo potencial para todo o organismo) e que, dissolvido na água, pode submeter os indivíduos a dois tipos de exposição: ingestão e, quando emana da água, inalação. Das duas vias, esta resulta a mais importante, dada a grande sensibilidade do tecido pulmonar.

Tendo em vista esta particularidade e com base apenas nos efeitos sobre a saúde, os autores, depois de interessantes considerações, acabam por sugerir, com base em dados experimentais, um – limite máximo de actividade, para água contaminada por radão, de 10 000 pCi/l, ou seja, 370 Bq/l. Reconhecem, no entanto, que, antes de um MCL (maximum contamination level) ser firmemente estabelecido, deve ser encarado um MCL mais alargado para o ar interior.

Igualmente na "Health Physics" e na mesma data, W.L. Lappenbusch e outros ocupam-se do mesmo assunto e fazem notar que já em 1975 a E.P.A. (Environmental Protection Agency) americana propôs regulamentos sobre a radioactividade da água para beber. O estudo que desenvolvem a seguir debruça-se principalmente sobre contaminações de águas por rádio e por urânio.

Parece pertinente registar aqui que o já citado Guia, a propósito de uma muito conhecida água mineral portuguesa, a classifica de "muito radioactiva pelo Ra".

Dada a maior toxicidade desta contaminação, os autores acabam por propôr um MCL de 10 pCi/l, isto

é, 0, 37 Bq/l para o urânio e cerca de metade para o rádio.

Uns meses mais tarde, os mesmos autores publicam um estudo pormenorizado sobre as características radioactivas das águas para beber em vinte estados dos E.U.A., entrando em consideração com nove radionuclídeos diferentes.

Duas conclusões deste estudo importa salientar:

- a água é apenas uma das origens da contaminação radioactiva, sendo, das restantes, as principais o ar (para cuja contaminação a água contribui em larga escala) e os alimentos (independentemente da água neles contida).

- dentro da contribuição da água para a dose efectiva anual (e de acordo com as águas analisadas) o  $^{222}\text{Rn}$  é responsável apenas por 40 a 60%.

Esta última conclusão faz-nos pensar que, embora pareça generalizada a convicção de que a contaminação radioactiva das águas de beber portuguesas se deve exclusivamente ou quase ao radão, esta convicção carece de ser confirmada.

Finalmente, em Janeiro de 1994, – e são estes os dados mais recentes que possuímos – Lantz Miller, agora em "The Journal of Nuclear Medicine", no artigo "E.P.A. divided over radon risk in drinking water", depois de várias considerações e de fazer notar que o problema tem implicações políticas muito fortes e que fortes têm sido também as pressões de alguns senadores sobre a E.P.A., procurando influenciar os limites a estabelecer por esta, Lauritz Miller, diziamos, acaba por propôr para o radão um MCL de 300 pCi/l, ou seja, 11,1 Bq/l, na água para beber.

Perante este panorama, temos de reconhecer, antes do mais, que os dados (poucos, se considerarmos apenas os numéricos) que possuímos sobre radioactividade de águas portuguesas minerais e de mesa pecam pela sua antiguidade e fiabilidade reduzida, atendendo à fonte onde foram colhidos.

Pensámos então que dois caminhos se nos deparavam para aprofundar ainda mais o problema:

1 – Obter dados mais recentes e de maior fiabilidade;

2 – Como alternativa ou até como complemento e verificação; determinar a radioatividade e a origem da mesma, do maior número possível de águas minerais e de mesa portuguesas, nas condições julgadas mais convenientes.

Uma vez que este último caminho se situava fora do nosso alcance, nomeadamente por falta de meios físicos e de domínio de técnica, restava-nos explorar o primeiro.

Contactámos então dois organismos oficiais que nos pareceram os mais indicados para o efeito, solicitando os dados referidos.

Para nossa surpresa e frustração, um dos organismos informou-nos que “os dados estatísticos e analíticos relativos às águas minerais naturais e de nascente são confidenciais”. Deprendemos que os dados

analíticos existem, mas que se pretende mantê-los em sigilo. Porquê?

Numa época em que se reconhece ao consumidor o direito à informação mais ampla sobre os produtos que adquire, no que diz respeito à composição, nomeadamente quando se trata de produtos destinados a ingestão, um instituto nacional considera confidenciais os dados analíticos das “águas minerais e de nascente” que a população consome!

Quanto ao outro organismo consultado, não conseguimos qualquer resposta em tempo útil.

Somos levados, portanto, a reconhecer, contrariamente ao que pensávamos, que apenas o caminho dos ensaios analíticos fica aberto àqueles que quiserem e puderem aprofundar o problema. Pensamos que tal se reveste de bastante interesse e, diríamos até, de urgência. Dentro das nossas limitadas possibili-

dades, estaremos disponíveis a contribuir para esse fim.

*Raul Torcato Barroca*

#### REFERÊNCIAS

1. R. Proença, S. Dionísio, *Guia de Portugal*, 1<sup>o</sup> a 5<sup>o</sup>, Fundação Calouste Gulbenkian, 1970.
2. D. Blanc – Masson ed., *Physique Nucléaire*, 1980.
3. W. L. Lappenbusch and C. R. Cothorn, *Health Physics* **48** (1985) 535.
4. F. T. Cross, N. H. Harley and W. Hofmann, *Health Physics* **48**, (1985) 649.
5. C. R. Cothorn, W. L. Lappenbusch, J. Michel, *Health Physics* **50** (1986) 33.
6. L. Miller, *The Journal of Nuclear Medicine* **35** (1994) 9N.

# 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, 5-2<sup>o</sup> Dt.<sup>o</sup> – 1000 LISBOA  
Tel. 387 19 18 Fax. 387 47 73



## EPR - BRUKER NOVA LINHA DE ESPECTRÓMETROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELECTRÕES

A **Bruker** acaba de lançar no mercado uma nova linha de espectrómetros de ressonância paramagnética de electrões, geralmente conhecidos pela sigla "EPR", designada série EMX.

A ressonância paramagnética de electrões é uma técnica espectroscópica que detecta os electrões ímpares nas amostras. Consegue-se assim obter informação importante no domínio estrutural e dinâmico mesmo em curso de processos químicos ou físicos, sem que o processo em si, seja influenciado.

É uma técnica ideal para complementar outras técnicas analíticas, em muitas e variadas

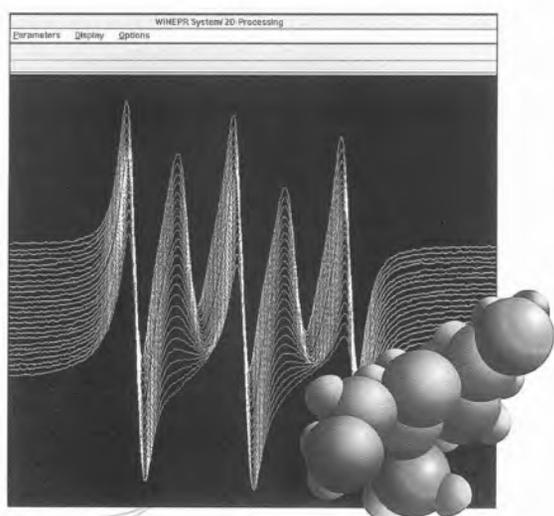
### APLICAÇÕES:

No domínio da "QUÍMICA": Reacções cinéticas com radicais, reacções de polimerização, "spin trapping", compostos organometálicos, catálises, pesquisa petrolífera, processos de oxidação e redução, biradicaís e estados de triplet de moléculas.

No domínio da "FÍSICA": Medidas de susceptibilidade magnética, iões de metais de transição, de lantanídeos e actinídeos, electrões de condução em condutores e semicondutores, defeitos em cristais, por exemplo, pontos de cor em halogenados alcalinos, detecção optica de ressonância magnética em estados de excitação molecular, campos cristalinos em mono-cristais, recombinações a baixas temperaturas.

No domínio dos "MATERIAIS": Degradação de tintas e polímeros pela luz, propriedades de polímeros, defeitos em diamantes, defeitos em fibras ópticas, materiais laser, condutores orgânicos, influência de impurezas e defeitos em semicondutores, propriedades em novos (?) materiais magnéticos, supercondutores, compostos em C60, comportamento de radicais livres em estudos de corrosão.

No domínio da "BIOLOGIA E MEDICINA": nas técnicas de "spin label" e "spin probe" assim como em "spin trapping", dinâmica de biomoléculas utilizando técnicas de transferência de saturação, determinação de radicais livres em tecidos e fluidos vivos, antioxidantes agentes de contraste, oximetria, detecção de drogas, metabolismo e toxicidade, reacções enzimáticas, fotosíntese, estrutura e identificação de núcleos de ligações metálicas, geração de radicais por técnicas radiolíticas e fotoquímicas, radicais com base oxigenada, NO em sistemas biológicos, reacções cancerígenas.



No domínio das "RADIAÇÕES IONIZANTES": doseamento de radiações de alanina, contról de alimentos irradiados, datação arqueológica, comportamento em tempo curto de radicais livres orgânicos produzidos por radiação, destruição e outros efeitos da radiação, efeitos de radiação em compostos biológicos.

**OS EQUIPAMENTOS EPR DA SERIE EMX**, comportam magnetos que vão das dimensões de 6" até 22" e permitem uma gama de frequências desde 1 GHz até 94 GHz, dando assim um espectro completo da amostra. O software em base Windows, claro e intuitivo, permite a partir do rato e de algumas teclas-funções, o contról total do espectrómetro assim como a aquisição e tratamento de dados até à obtenção dos resultados analíticos finais.

Para mais informações, está agora disponível um catálogo completo sobre esta nova série de espectrometros. Basta solicitá-lo ao distribuidor em Portugal da BRUKER:

**DIAS DE SOUSA LDA**, Praceta Aníbal Faustino, n.º 6B, Quinta da Piedade, 2625 Póvoa de Sta. Iria. T: (01) 9592316 / 9594462 / 9594615 / 9592409, Fax: (01) 9590813 / 9564995

# Compostos Halogenados Voláteis de Origem Natural

## Alguns aspectos da sua interacção com o ozono atmosférico<sup>†</sup>

M.M. HUMANES\*<sup>†</sup>, C.M. MATOSO\*\*<sup>†</sup>, J.A.L. DA SILVA\*\*<sup>†</sup>, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA\*\*<sup>†</sup>

### 1. INTRODUÇÃO

A descoberta de uma diminuição considerável da espessura da camada de ozono<sup>1</sup> sobre a Antártica e de uma redução mais lenta, mas numa maior extensão, sobre as regiões povoadas da Europa e da América do Norte, tendo como causa provável a libertação para a atmosfera de halocarbonetos produzidos industrialmente, provocou um interesse crescente nos processos químicos atmosféricos pelas consequências que tal facto pode ter no respeitante à vida na Terra. Na verdade, a camada de ozono na estratosfera filtra (isto é, absorve) a radiação ultra-violeta de alta intensidade impedindo que esta atinja a superfície da Terra e cause aí danos irreversíveis aos organismos biológicos. No caso dos seres humanos, por exemplo, daria lugar, entre outros problemas, a uma maior incidência de cancro da pele. Pensa-se aliás, que a vida só se estendeu à superfície terrestre após a formação de uma camada de ozono suficientemente espessa há cerca de 500 mil milhões de anos.

Em 1974, Rowland e Molina [2] mostraram que grandes quantidades de compostos potenciais geradores de flúor, cloro e bromo no estado atómico poderiam acelerar o desaparecimento do ozono. Molina e Rowland sugeriram então que os clorofluorocarbonetos (CFC) produzidos industrialmente podiam decompor-se por acção fotoquímica, originando um átomo de halogéneo. Por exemplo:

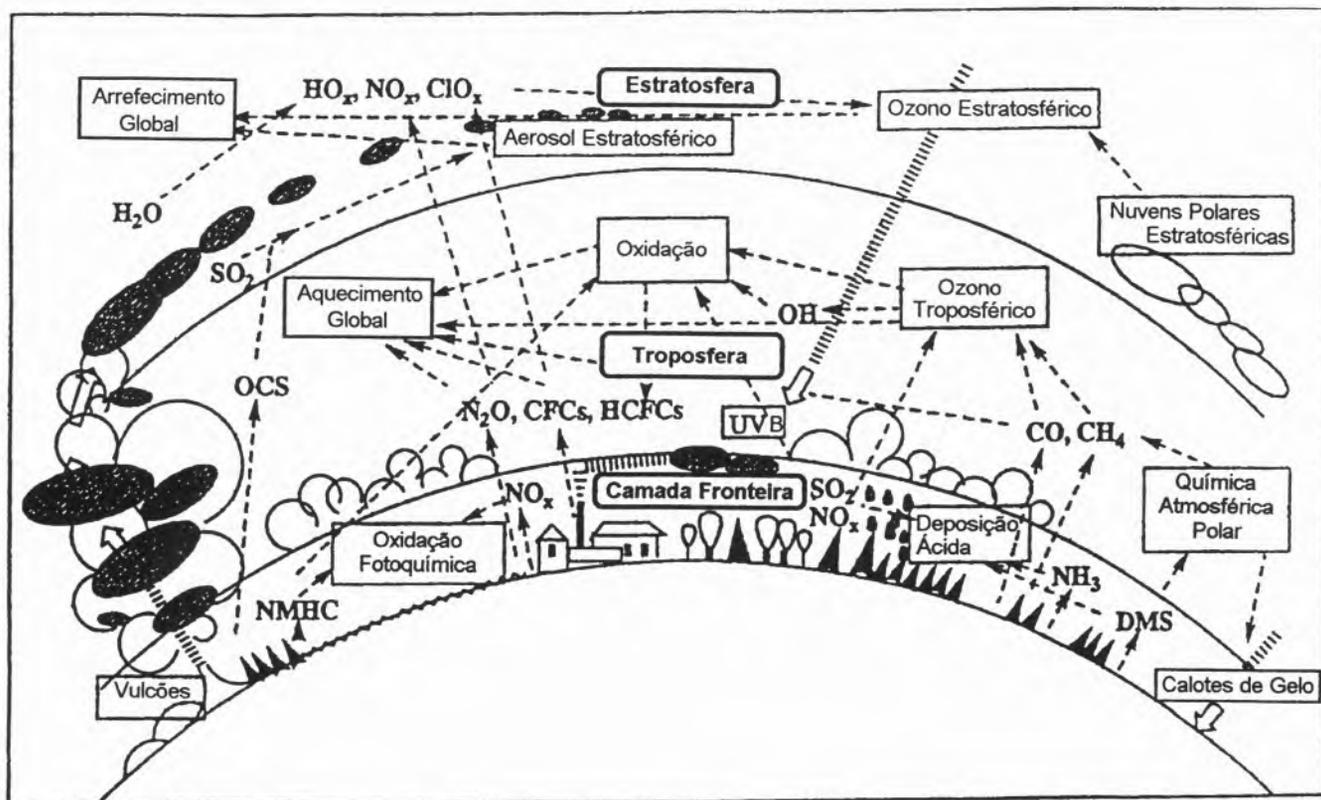


Sendo o tempo médio de vida dos CFC na atmosfera bastante longo, estes compostos poderão atingir a estratosfera onde, por acção de radiação UV de elevada energia, se dá uma sucessão de reacções levando à formação de cloro atómico, que afectam significativamente a quantidade de ozono, modificando o balanço natural das espécies gasosas existentes naquela zona da atmosfera. Além disso, os CFC absorvem fortemente no infravermelho devido às ligações C-Cl e C-F e podem contribuir também para o efeito de estufa [3].

Assim uma avaliação rigorosa dos efeitos ambientais destes compostos terá que incluir o efeito de estufa e a destruição do ozono, mas também outros efeitos independentes, como sejam, o fenómeno da chuva ácida, a eutrofização de ecossistemas e a poluição urbana, o que requer um conhecimento pormenorizado da reactividade de todos os componentes da atmosfera e da inter-relação das suas reacções, ver Figura 1.

A comunidade internacional, consciente dos efeitos adversos resultantes de uma diminuição da concentração de ozono na estratosfera, reuniu esforços na tentativa de reduzir a produção ou mesmo eliminar tais substâncias e descobrir compostos alternativos. Este esforço levou à assinatura de vários acordos, o mais importante dos quais foi o Protocolo de Montreal sobre substâncias que destroem a camada de ozono. Apesar destes acordos as emissões atmosféricas destes compostos vão ainda conti-

Figura 1 - Representação esquemática dos fenómenos atmosféricos [4]



$\text{CFCl}_3$ (Freon 11)	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (Freon 12)	$\text{CHF}_2\text{Cl}$	$\text{CHFCl}_2$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	$\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$	$\text{FCIC} = \text{CF}_2$
$\text{Cl}_2\text{FCCIF}_2$ (Freon 13)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CHCl}$	

Figura 2 - Compostos tipo CFC detectados nas emissões vulcânicas [5]

nuar a aumentar nos próximos anos.

No entanto, os compostos halogenados voláteis (de que fazem parte os CFC) não têm como origem apenas a indústria. Alguns destes compostos libertados para a atmosfera são produzidos continuamente pelos ecossistemas ou, esporadicamente, pelas erupções vulcânicas, ver Figura 2.

Todas estas emissões constituem um "fundo" em relação ao qual as resultantes da actividade humana têm de ser comparadas.

É pois importante uma avaliação realista das fontes naturais, a determinação tão aproximada quanto possível das quantidades produzidas, a investigação das razões da sua produção e o estudo da sua interacção com os processos bioquímicos. Os compostos halogenados de origem biológica, ao contrário dos CFC na grande maioria dos casos possuem um tempo médio de vida na atmosfera relativamente curto. Assim, as principais reacções destes compostos dão-se na troposfera, raramente atingindo a estratosfera. Deve, no entanto, referir-se que o bromo atómico, produzido, por exemplo, por uma pequena quantidade de bromometano, tem um maior impacto na destruição do ozono na estratosfera do que o cloro atómico [6].

## 2. COMPOSTOS HALOGENADOS

### 2.1. Produção industrial

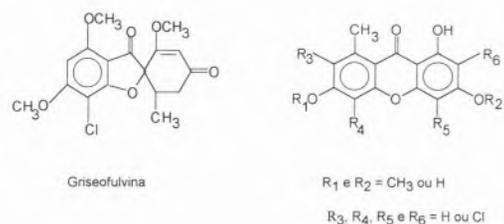
Embora a gama dos compostos halogenados produzidos pela indústria seja vasta, os mais referidos são

os CFC pelo seu efeito sobre o ozono atmosférico, os quais são utilizados desde os anos 50 como refrigerantes, agentes propulsores e solventes em aerossóis (para cosméticos, perfumes, tintas, etc), bem como agentes de sopragem de materiais isolantes térmicos e solventes de limpeza (maquinaria de precisão, componentes electrónicos, produtos plásticos). Além destes, são correntemente produzidos muitos outros compostos halogenados, os quais são utilizados, por exemplo, em extintores de incêndios e em produtos de defesa fito-sanitárias como pesticidas e insecticidas (hoje em quantidade mais reduzida). A larga utilização dos CFC's deve-se ao seu custo reduzido e às suas propriedades físico-químicas, pois não são inflamáveis, a sua toxicidade é baixa, são inertes quimicamente, têm pressão de vapor e volatilidade elevadas, viscosidade e tensão superficial baixas, são termicamente estáveis, comportam-se como solventes selectivos e têm boa capacidade térmica. Estas propriedades são atribuídas à ligação C-F, que é bastante forte e termicamente estável. São estas mesmas características que lhes permitem atingir as camadas elevadas da atmosfera.

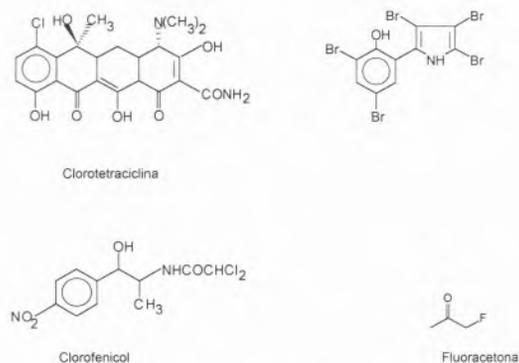
### 2.2 Compostos halogenados de origem biológica

Até há pouco tempo considerava-se que a ocorrência de halogéneos ligados covalentemente ao carbono produzidos por organismos vivos era um facto bastante invulgar [7]. A primeira substância halogenada de origem natural descoberta foi um aminoácido, isolado no coral *Gorgo-*

*nia cuvulinii* em 1896 [8]. Até 1968 eram conhecidas apenas cerca de 30 substâncias deste tipo, que suscitaram o interesse dos investigadores devido ao facto de muitas delas serem potentes agentes antimicrobianos, antifúngicos, antitumorais e antivirais. Na figura 3 encontram-se alguns exemplos ilustrativos dos cerca de 2000 compostos halogenados de origem natural que actualmente se conhecem.



A) Clorometabolitos de Fungos e Liqueus



B) Halometabolitos de Bactérias e Plantas Superiores

Figura 3 - Exemplos de compostos halogenados de origem natural [7][8]

Muitos destes compostos não são voláteis, mas outros resultam da incorporação *in vivo* de halogéneos, por oxidação enzimática de halogenetos, em hidrocarbonetos de baixa massa molecular, o que origina compostos voláteis conhecidos pela designação de VHOC's (do inglês, "volatile halogenated organic compounds"). Esta oxidação catalítica de halogenetos, que é fundamental em vários processos biológicos importantes, é referida correntemente como

biohalogenação. É, pois, curioso verificar que enquanto os clorometabolitos e iodometabolitos se encontram, essencialmente, nos organismos terrestres, os bromometabolitos são produzidos, predominantemente, pelos organismos marinhos. Este facto é, aparentemente, anómalo dado que a concentração de cloreto na água do mar é cerca de 0,5M e a do brometo é apenas cerca de  $10^{-5}$ M [9]. A menor percentagem de iodometabolitos deve-se provavelmente à menor concentração do iodeto relativamente ao brometo na água do mar e ainda à relativa instabilidade da ligação C-I face à hidrólise [8]. É, no entanto, provável que algumas das técnicas analíticas utilizadas para o reconhecimento dos compostos com uma ligação C-I os decomponham, o que impede a sua identificação.

Os compostos sintetizados, quer por plantas quer por animais, são classificados como metabolitos primários ou secundários conforme estão ou não directamente envolvidos em funções metabólicas essenciais das espécies que os produzem. Ainda recentemente os metabolitos secundários eram considerados apenas como produtos laterais, resultantes de mecanismos de desintoxicação; actualmente considera-se que a biossíntese destes produtos é um processo mais geral, que aumenta as hipóteses de sobrevivência das espécies, constituindo, pois, um contributo importante para a sua evolução [7].

Os compostos halogenados encontram-se largamente representados na natureza, particularmente como metabolitos secundários de bactérias, fungos e organismos marinhos. O motivo que leva os organismos a sintetizarem este tipo de compostos não é totalmente conhecido; das várias propostas apresentadas destacam-se três, que merecem especial consideração:

1. Muitos compostos orgânicos halogenados são tóxicos e poderão ser utilizados em mecanismos de defesa dos organismos. Esta defesa pode assumir duas formas:

i) os metabolitos halogenados são sintetizados com o objectivo pri-

mário de desintoxicação e expelidos para destruir ou deter inimigos; esta estratégia é, por exemplo, utilizada por algas marinhas que produzem fenóis bromados [10]; são conhecidos também mecanismos de defesa semelhantes mediados por leucócitos [8];

ii) os compostos halogenados podem ser acumulados, deixando o organismo numa forma não comestível para possíveis predadores.

2. Os halometabolitos podem ter um papel regulador em processos fisiológicos importantes. É o caso da tiroxina e da tri-iodotironina, os quais iniciam o desenvolvimento e regulam o metabolismo nos Vertebrados [10]. Esta função pode ser o resultado evolutivo da utilização de substâncias tóxicas que segue, em geral, o esquema [11]: tóxico  $\rightarrow$  produção de defesas contra o tóxico  $\rightarrow$  agente de sinalização (animais superiores).

3. Estes compostos poderão estar envolvidos na síntese de produtos naturais mais complexos, isto é, podem ser intermediários reaccionais. Com efeito, sabe-se hoje que compostos clorados e bromados estão envolvidos na ciclização de terpenóides na esponja marinha *Pseudaxinyssa pitys* [12] e na alga vermelha *Ochrodes crockeny* [13]. Aparentemente a presença destes átomos de halogéneo torna estas moléculas mais reactivas.

Existem, todavia, muitos outros compostos halogenados cuja função é desconhecida, pelo que não é possível reduzir os objectivos da produção dos compostos halogenados aos três acima referidos.

Muitos dos compostos halogenados de origem natural são produzidos por acção de haloperoxidases, um grupo de enzimas que se encontra largamente distribuído na natureza e que é capaz de catalisar a halogenação de uma vasta gama de substratos orgânicos. Todavia, um outro enzima, a metiltransferase, parece estar envolvido na biossíntese do clorometano (e de outros derivados metilados), em organismos marinhos e também terrestres [14].

Foram já detectados em organis-

mos vivos diversos compostos orgânicos contendo flúor, cuja formação não pode ser explicável pela oxidação directa do fluoreto e sua incorporação no substrato devido ao elevado potencial de oxidação do par  $1/2F_2/F^-$  (o maior valor conhecido em solução aquosa). No entanto, a energia da ligação covalente do flúor nos referidos substratos deverá permitir o abaixamento daquele valor e facilitar a oxidação do ião fluoreto.

Como acima se referiu estes processos podem gerar quantidades substanciais de compostos orgânicos halogenados voláteis, que são libertados para a atmosfera<sup>2</sup>. A sua reacção com outras moléculas ou a sua decomposição fotoquímica permite a sua participação em vários processos químicos atmosféricos. Este aspecto, naturalmente importante pelas possíveis repercussões ambientais, é desenvolvido nas secções seguintes.

### 3. COMPOSTOS HALOGENADOS VOLÁTEIS DE ORIGEM NATURAL

Como se referiu, muitos halometabolitos produzidos pelo metabolismo secundário são voláteis. Há, provavelmente, muitas centenas de milhões de anos que grandes quantidades são produzidas, facto que, como é óbvio, atraiu nos anos recentes o interesse dos cientistas devido ao possível envolvimento dos compostos halogenados voláteis na redução da espessura da camada de ozono [15]. Na verdade, têm-se encontrado concentrações excepcionalmente elevadas de compostos orgânicos halogenados voláteis em diversas amostras de algas marinhas [16], o que constitui uma indicação importante, mas do ponto de vista de interacção com a atmosfera os dados referentes aos halometanos dissolvidos na água do mar são muito mais relevantes (ver ponto 3.4).

#### 3.1 Biossíntese de compostos halogenados

A quantidade de compostos halogenados voláteis libertados para o

**Tabela 1** - Gama de concentrações de compostos halogenados voláteis encontrados em algas (expresso em nanogramas/grama de peso seco) [15]

Composto	ALGAS				
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	<i>Fucus vesiculosus</i>	<i>Enteromorpha linza</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Gigartina stellata</i>
CHBr <sub>3</sub>	28-520	24-62	nd	19-43	3-19
CHBr <sub>2</sub> Cl	14-550	nd-890	150-460	nd-590	nd-330
CHBrCl <sub>2</sub>	nd-13	nd-33	7-10	7-22	5-13
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	nd-98	nd	nd	nd	nd
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	nd-11	nd	nd	nd	14-28
Iodoetano	1-31	57-100	5-13	41-45	6-46
2-Iodopropano	6-59	79-160	nd	10-20	nd
1-Iodopropano	74-570	440-730	nd	nd-3	2-4
1-Iodobutano	nd-7	nd-10	nd	nd-9	2-23
1-Iodopentano	5-66	11-140	nd	nd-38	nd
1-bromopropano	nd-18	12-20	5-9	nd-9	nd-3
1-bromopentano	nd	nd-28	nd	nd	nd

nd - não detectado

meio exterior foi determinada para as algas castanhas *Ascophyllum nodosum* e *Fucus vesiculosus*, para a alga verde *Ulva lactuca* e para a alga vermelha *Gigartina Stellata*. Detectaram-se vários compostos halogenados, em especial tribromometano, bromometano e dibromoclorometano [15] - Tabela 1.

Em estudos realizados por Class *et al.* [17] detectou-se na alga castanha *Fucus sargassum* colhida perto das ilhas Bermudas, em algas do género *Laminaria* colhidas no Cabo da Boa Esperança e para as algas vermelhas *Bonnemaisonia hamifera* [18,19] e *Asparagopsis taxiformis* [20,21], a existência de derivados bromados de metano, bem como de outros compostos contendo bromo, embora não haja referência à libertação destes compostos na água do mar para as algas do género *Bonnemaisonia*.

Investigando a concentração de tribromometano em Svalbard, no Oceano Ártico, em Idefjonden na fronteira entre Noruega e Suécia e em Skagerrak, Dyrssen e Fogelqvist [22] demonstraram que o tribromometano só poderia ter origem natural se fosse produzido directa ou indirectamente por algas marinhas. A

fonte da sua produção seriam as algas, ou organismos a elas associados, existentes em grande quantidade nessas águas. Todavia, as pesquisas de Fogelqvist *et al.* [23] indicam outra fonte possível para a produção deste composto - o fitoplancton. Kryssel [24] confirmou esta hipótese com uma investigação pormenorizada em Nansen Basin no Oceano Ártico.

A concentração de tribromometano na água do mar da Antártica é consideravelmente inferior à indicada para o Ártico. As algas dominantes na Antártica são, predominantemente, membros da família das Desmarestiales, cuja presença está limitada a estas águas. Realmente, algas castanhas *Lessonia flavicans*, *Desmarestia anceps*, *Desmarestia choudalis*, *Himantothallus guandifolius* - recolhidas nestas águas (mar de Wedell), assim como outras colhidas na ilha de Signy, na Antártica Britânica [25], não apresentaram actividade de haloperoxidase. É, no entanto, imprescindível referir que a actividade destes enzimas é sazonal [15].

Detectada a presença de haloperoxidases em tais organismos, tudo leva a crer que estes enzimas estão envolvidos na biossíntese de com-

postos halogenados voláteis, embora existam outras possibilidades (ver adiante ponto 3.3). Examinar-se-á assim, em maior pormenor, a natureza e mecanismo de acção destes enzimas.

### 3.2 Haloperoxidases

As haloperoxidases são enzimas que catalisam a oxidação peroxidativa do iodeto, brometo e/ou cloreto a espécies electrofílicas halogenantes, as quais, na presença de aceitadores nucleófilos de halogéneos produzem produtos halogenados [8], ver Figura 4.

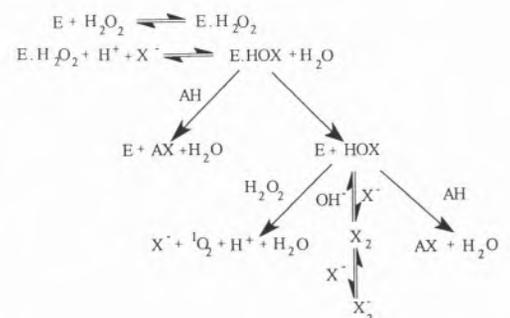
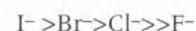


Figura 4 - Mecanismo de acção das haloperoxidases

As haloperoxidases podem classificar-se em três grupos, baseados na sua capacidade de halogenação:

- cloroperoxidases - podem oxidar Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>
- bromoperoxidases - podem oxidar Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>
- iodoperoxidases - podem oxidar apenas I<sup>-</sup>

Este padrão de reactividade reflecte a facilidade de oxidação dos halogenetos que segue a ordem:



Isto significa que iodeto e brometo podem ser oxidados por uma cloroperoxidase, mas uma iodoperoxidase pode apenas oxidar o ião iodeto.

A maioria das haloperoxidases são constituídas por glicoproteínas. Não há um padrão definido no que

diz respeito a massas moleculares e subunidades características das várias haloperoxidasas, assim como não há correlação entre a massa molecular e a especificidade do halogeneto.

Quanto ao centro activo, conhecem-se haloperoxidasas contendo ferro na forma hémica (cloroperoxidase do fungo *C. fumago*, ovoperoxidase, peroxidase do rábano-HPO, bromoperoxidase da alga *Penicillus capitatus*), mas há também haloperoxidasas que não possuem grupo hémico. Na verdade, existe um número apreciável de exemplos em que o vanádio é necessário para que estes enzimas apresentem actividade. Incluem-se neste caso as bromoperoxidasas de várias algas castanhas, vermelhas e verde, do líquen *Xanthoria parietina*, iodoperoxidasas de algumas Laminárias e cloroperoxidasas de fungos terrestres.

Existem ainda outras haloperoxidasas, como a bromoperoxidase do actinomicete *S. aureofaciens* que não é hémica mas também não é reactivada por vanádio. A natureza do seu centro activo é, por enquanto, desconhecida.

Em anos recentes foram extraídas e caracterizadas muitas haloperoxidasas de diversos organismos marinhos, tais como algas verdes, vermelhas e castanhas, cianobactérias e vermes. Estas haloperoxidasas são tanto hémicas como não-hémicas, contendo neste caso vanádio no centro activo [25]. Na tabela 2 apresentam-se, de um modo resumido, as várias espécies que demonstraram actividade de haloperoxidasas e contêm vanádio no centro activo, bem como as áreas onde foram colhidas.

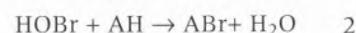
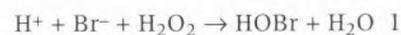
Pela análise desta tabela observa-se que estes enzimas se encon-

tram em algas de todas as partes do mundo, desde a Grande Barreira de Coral na Austrália até ao Atlântico Norte.

### 3.3 Mecanismos de produção de compostos halogenados voláteis

Foram propostas três vias para a produção biossintética do iodo-metano. Sabe-se que muitas algas e o fitoplancton marinhos contêm compostos derivados do dimetilsulfónio, e, como muitos destes organismos concentram iodeto, foi sugerido que a reacção deste ião com aqueles derivados poderia levar à formação de iodometano [28]. Uma segunda possibilidade seria resultante da acção das iodoperoxidasas sobre o ião iodeto [29]. Finalmente o iodeto pode ser metilado por acção do enzima metiltransferase [14].

Para a produção de derivados bromados do metano pelas algas marinhas foram propostos dois processos, ambos envolvendo haloperoxidasas. Um deles [18] consiste na bromação de cetos-ácidos presentes na alga, obtendo-se um certo número de intermediários instáveis que se decompõem originando bromometano e tribromometano. Na verdade, as bromoperoxidasas catalisam *in vitro* reacções de bromação que levam à reacção de ácido hipobromoso, o qual numa reacção subsequente com um aceitador nucleófilo dá origem a um produto bromado (ABr):

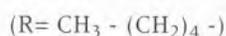
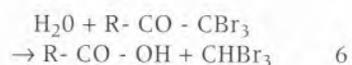
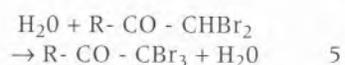
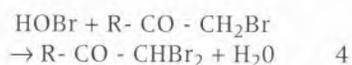
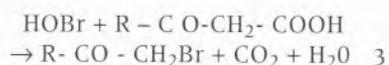


Para as algas vermelhas do género *Bonnemaisonia* Theiler *et al* [18] demonstraram que os aceitadores nucleófilos são, de facto, cetonas presentes na alga, as quais, após bromação se decompõem dando origem a derivados bromados do metano. Um exemplo é a bromação do ácido 3-oxo-octanóico:

**Tabela 2** - Distribuição geográfica de algas com actividade de haloperoxidase de vanádio[25,26,27]

ALGA	LOCAL DE COLHEITA
<b>Algas vermelhas</b>	
<i>Ceramium rubrum</i>	Oosterschelde, Países Baixos
<i>Corallina pilulifera</i>	Shirahama, Takahama, Japão
<i>Corallina vancouverensis</i>	Califórnia EUA
<i>Corallina officinalis</i>	Woods Hole, EUA
<i>Plocamium hamatum</i>	Grande Barreira de Coral, Austrália
<b>Algas castanhas</b>	
<i>Macrocystis pyrifera</i>	Califórnia, EUA
<i>Chorda filum</i>	Vlieland. Países Baixos
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Países Baixos, Islandia, França, Noruega, Portugal*
<i>Laminana saccharina</i>	Noruega, Islandia, Países Baixos Portugal*
<i>Laminaria hyperborea</i>	Ramso, Suécia; Portugal*
<i>Laminana digitata</i>	Oban, Escócia; Roscoff, França
<i>Fucus vesiculosus</i>	Oosterschelde, Países Baixos
<i>Fucus distichus</i>	Califórnia, EUA; Islandia
<i>Pelvetia canaliculata</i>	Portugal*
<i>Saccorhiza polyschides</i>	Portugal*
<i>Alana esculenta</i>	Islandia
<b>Algas verdes</b>	
<i>Halimeda sp</i>	Califórnia, EUA(?)

\* Os estudos de algas referentes a Portugal foram efectuados por uma equipa de investigadores da qual os signatários fazem parte [27]



Os compostos di- e tri-bromados são instáveis e decompõem-se por hidrólise, dando origem a dibromometano e tribromometano.

O processo alternativo para a formação do tribromometano foi proposto por Wever *et al.* [30]. Para a alga castanha *Ascophyllum nodosum*, que ocorre em grandes quantidades no Atlântico Norte e no mar Polar do Oeste da Rússia, estes autores verificaram que a produção de bromo e/ou ácido hipobromoso é induzida pela luz, o que não se verifica nas outras algas investigadas. O ácido hipobromoso, HOBr, forma-se à velocidade de 68 mmol de HOBr/g/h, estimando-se para a sua emissão na biosfera o valor de  $2 \times 10^9$ g/ano, tendo em consideração apenas a quantidade produzida por esta alga, já que, como se verificou, a indução da produção de HOBr, pela luz, não foi verificada noutras algas testadas.

Tal como anteriormente o ácido hipobromoso pode reagir com matéria orgânica dissolvida na água do mar, conduzindo à formação de compostos bromados instáveis que originam tribromometano. Esta conclusão é apoiada pela observação de que a cloração de material orgânico dissolvido em água doce conduz à formação de triclorometano e outros metabolitos voláteis [31].

Foi também demonstrado que as bromoperoxidases contendo vanádio participam em reacções de cloração *in vitro* [32], embora estas tenham uma velocidade muito menor quando comparadas com as reacções de bromação. Esta activida-

de enzimática pode ser responsável pela formação de clorobromometano que é libertado por algumas algas. As taxas de halogenação encontradas variam entre 1 e 10 µg de composto por grama de alga por dia.

O clorometano é produzido naturalmente em maior quantidade que os outros halogenetos orgânicos voláteis (ver tabela 4) e parece ser, contrariamente aos outros halometanos, tanto de origem terrestre como de origem marinha. Pesquisas realizadas por Harper *et al.* [33,34] e Turner *et al.* [35] mostraram que diversos fungos, entre eles muitas espécies da família Hymenochaetaceae produzem aquele composto como metabolito secundário. Investigando 63 espécies desta família Harper *et al.* [36] observaram que mais de 50% daquelas espécies eram susceptíveis de sintetizar clorometano. Este facto sugere que os *habitats* terrestres poderão ser também uma fonte de produção deste composto. Esta hipótese é apoiada pelo aumento dos teores atmosféricos de clorometano quando se verificam incêndios nas florestas<sup>3</sup>. Todavia, Wuosmaa e Hagen [14] mostraram que algas marinhas produzem halometanos via metiltransferase, enzima que catalisa a metilação de iões cloreto, brometo e iodeto na presença de δ - adenosil - metionina (doador do grupo metilo). A actividade deste enzima foi detectada em extractos de células preparados a partir do fungo *Phellinus promaceus*, da alga marinha *Endocladia muriceta* e do *Mesembryanthemum crystallinum*, designado usualmente por planta do gelo. A reactividade deste enzima em relação aos diferentes halogenetos segue, por ordem decrescente, a maior electronegatividade, não sendo o ião fluoreto sequer substrato. Estes factos podem ser explicados com base no facto de a velocidade de reacção de um carbocatião com o ião halogeneto depender do carácter nucleófilo do anião aceitador. Foi também proposto que o clorometano e o bromometano atmosféricos seriam produzidos através de uma biossíntese interméd-

dia de iodometano [38]. Segundo esta ideia, algas marinhas e/ou o fitoplancton sintetizariam iodometano, o qual sofre uma reacção de substituição com iões cloreto ou brometo na água do mar para produzir o respectivo halometano. Todavia, experiências com *E. muriceta* não apoiaram esta teoria. Na verdade, quando células ou extractos de células da *E. muriceta* são incubados em mistura reaccional com água do mar apenas se forma clorometano; a síntese enzimática do iodometano e bromometano requer uma quantidade suplementar do respectivo ião, na mistura reaccional.

Conforme se referiu, antes, ponto 2.2, a função fisiológica dos halometabolitos não é bem conhecida, tendo sido referidas três possibilidades. No que se refere ao clorometano Harper *et al.* [39-41] demonstraram, porém, que este composto poderia agir como doador do grupo metilo na biossíntese dos ésteres metílicos dos ácidos benzóico e furóico, e na metilação de fenol e de butirato no fungo *P. promaceus*. Em fungos que não libertam clorometano foi também observada a metilação via clorometano. Esta observação sugere que o clorometano é um intermediário na biossíntese de produtos não halogenados, o que corresponde à terceira função fisiológica referida no ponto 2.2. De facto, este composto actua como doador de grupos metilo na síntese do álcool veratrílico nos fungos *Phanerochaete cheyscoporium*, *Phlebia radiata* e *Coriolus versicolor* que decompõem a lenhina [42]. O álcool veratrílico tem de facto um papel chave na degradação da lenhina, um dos componentes fundamentais da biomassa da Terra. Foi assim proposto [42] que os fungos que decompõem a lenhina possuem um sistema multi-enzimático, no qual a biossíntese do clorometano está acoplada com a sua utilização para a metilação do precursor do álcool veratrílico, sem qualquer libertação significativa de clorometano para o meio exterior. Resultados posteriores de Harper *et al.* [43] apoiam esta hipótese.

### 3.4 Compostos halogenados voláteis na água do mar e sua libertação para a troposfera

Foram realizadas várias determinações do teor de compostos halogenados voláteis na água do mar, mas os dados foram obtidos em condições diferentes e apresentam uma elevada dispersão.

Para o oceano Ártico, considerando uma concentração média de 5,5ng/l na superfície das águas, foi estimado um fluxo anual de 10<sup>9</sup>g de tribromometano para a atmosfera [18]. É de notar que este valor constitui um limite superior, podendo ser afectado por variações sazonais, pela cobertura de gelo e intensidade da luz. Dados sistematizados relativos às quantidades de tribromometano na Antártica são escassos. A concentração de tribromometano nestas águas é, no entanto, inferior à indicada para o oceano Ártico. Refira-se ainda, o facto de a concentração de tribromometano na zona costeira ser superior à encontrada em mar aberto [18].

O valor anual global, de tribromometano, produzido em todos os oceanos é estimado em cerca de 10<sup>29</sup>, isto é, 1 milhão de toneladas/ano [44]. Na água do mar este composto é hidrolizado muito lentamente. A determinação das concentrações de vários compostos bromados voláteis entre 40°N e 75°S por Perkett *et al.* [44], sugere que o tribromometano é a maior fonte natural de bromo na atmosfera. Na atmosfera o seu tempo de vida é reduzido, podendo ter uma duração de apenas duas semanas [43]. Devido a este facto, é improvável que quantidades significativas de tribromometano atinjam a estratosfera.

Outros compostos bromados (bromometano, clorodibromometano, dibromometano), foram também detectados nas águas superficiais do Atlântico, tanto Norte como Sul. Em amostras de água colhidas no Atlântico Norte estes compostos encontram-se em concentrações bastante elevadas (>6ng/l) [17].

Nas determinações pioneiras feitas por Lovelock [45] durante os primeiros meses de 1975 ao largo de Kimmeridge (Inglaterra) obtiveram-se maiores valores de clorometano, seguidos dos de bromometano e finalmente de iodometano na água do mar.

Um estudo quantitativo pormenorizado da distribuição dos valores de concentração para três halometanos - clorometano, bromometano e iodometano - na superfície das águas da zona leste do Oceano Pacífico foi levado a cabo por Singh *et al.* [46]. Esses valores estão representados na tabela 3.

Com base nestes valores, verifica-se que existe uma boa correlação entre os valores de concentração do clorometano e do bromometano. Este facto sugere a existência de uma fonte de produção comum para estes dois halometanos. Curiosamente, não se observa qualquer relação entre os valores de concentração do iodometano e os outros halometanos.

No mesmo estudo realizado por Singh *et al.* [46], determinaram-se variações de concentração de halometanos na troposfera, na zona leste do Pacífico entre as latitudes 40°N e 32°S, ver figura 5.

**Tabela 3** - Halometanos na superfície da água no Oceano Pacífico (Este) Dezembro de 1981 [46] (concentrações em ng/l)

Latitude	Temperatura Água (superfície) (°c)	Profundidade (m)	Halometano		
			CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
29.21	17.8	3.6	6.3	0.5	0.7
23.71	22.0	3.1	9.9	0.7	1.0
22.68	22.2	3.1	41.8	3.7	0.9
20.19	27.4	3.0	18.1	1.5	1.0
19.59	27.3	3.2	14.7	1.0	0.9
17.12	28.3	3.0	10.8	1.2	1.2
16.29	28.8	3.1	10.6	1.2	1.2
13.49	28.7	3.0	9.4	0.9	1.2
12.62	27.3	3.4	9.9	0.7	0.7
10.55	27.4	3.9	10.3	1.0	0.4
9.67	26.5	3.8	10.8	0.5	0.6
6.85	26.9	3.7	8.4	1.0	0.8
5.76	26.0	3.4	6.8	1.0	0.7
3.13	26.0	2.2	10.0	0.6	0.7
1.88	25.5	1.7	6.5	0.7	0.6
4.99	23.9	0.5	6.4	1.0	0.7
-3.96	22.2	3.5	14.6	2.6	0.7
-5.11	20.9	4.2	7.6	0.7	1.2
-7.67	22.0	4.1	6.4	1.0	1.8
-8.68	21.2	5.4	10.6	1.5	3.2
-8.99	21.0	1.8	22.5	2.9	2.4
-9.50	21.5	3.8	9.8	1.2	6.8
-11.70	19.4	0.4	8.7	1.9	4.2
-12.83	19.0	0.6	10.6	1.1	3.7
-16.93	21.0	3.2	26.7	—	3.5
-18.23	20.2	4.3	8.6	0.8	1.3
-22.35	19.0	4.5	6.6	0.5	1.6
-23.61	19.3	1.5	8.1	0.6	1.8
-27.60	16.3	3.6	7.2	0.9	0.9
-28.95	16.0	4.2	7.7	0.8	0.9

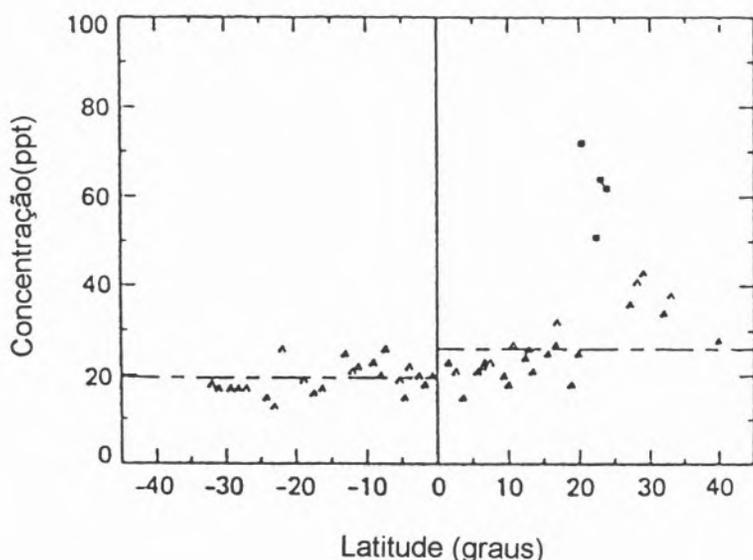


Figura 5 - Distribuição em latitude dos halometanos [46]

Esta figura mostra uma concentração média de clorometano de 630ppt (1:10<sup>12</sup>) na atmosfera sobre a região estudada. Este valor médio é quase idêntico nos dois hemisférios. Contrariamente ao verificado por Rasmussen *et al.* [47], não se observou qualquer elevação nos níveis de clorometano próximo do Equador. Este comportamento uniforme está em concordância com os resultados obtidos anteriormente por Singh *et al.* [48] numa região diferente do Oceano Pacífico. A semelhança do que ocorre com o tribromometano, também neste caso foi observada emissão de clorometano para a atmosfera. De acordo com as estimativas este composto parece contribuir em cerca de 25% para o total do cloro atmosférico, sendo 75% provenientes de compostos sintetizados industrialmente [49]. Como a produção natural é muito elevada e processa-se há centenas de milhões de anos, este facto poderá resultar da retenção dos compostos halogenados na água do mar e do seu menor tempo de vida médio na atmosfera. É, no entanto, de referir que nestas determinações nem

sempre é fácil distinguir a componente natural da antropogénica.

Na tabela 4 resumem-se os teores estimados, actualmente aceites, da produção anual de diversos halometanos, tanto os de proveniência natural, como antropogénica (adaptada de [50]), podendo verificar-se que a produção anual de clorometano de origem natural é de facto muito maior do que a de origem antropogénica, o que constitui uma observação cuja importância não se pode ignorar.

Após estas considerações sobre a produção natural de compostos halogenados e sua distribuição na atmosfera, vai ver-se qual o efeito que estes poderão ter no ozono atmosférico.

**Tabela 4** - Produção global de alguns halometanos, sua proveniência e valores estimados [50]

Composto	Fonte	Quantidades (g/Ano)
CH <sub>3</sub> I	Natural (oceanos)	0.3 – 2.0 x 10 <sup>12</sup>
CH <sub>3</sub> Br	Natural (oceanos)	0.3 x 10 <sup>12</sup>
	Antropogénica	0.05 – 0.08 x 10 <sup>12</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	Natural (oceanos)	2.5 – 5 x 10 <sup>12</sup>
		0.03 – 0.3 x 10 <sup>12</sup>
CHBr <sub>3</sub>	Natural (oceanos)	10 <sup>12</sup>
	Natural (macroalgas)	cerca de 10 <sup>10</sup>
	Antropogénica	0.6 – 6 x 10 <sup>9</sup>

## 4.0 PAPEL DO OZONO NO BALANÇO ECOLÓGICO DA TERRA

### 4.1 Distribuição do ozono na atmosfera e mecanismos da sua formação e sua destruição

O ozono tem um papel crítico no balanço ecológico da Terra. É produzido continuamente na estratosfera, a altitudes acima dos 30Km da superfície terrestre, onde a radiação solar induz a sua formação após a fotodissociação do dióxigénio na seguinte reacção global:



Embora a maior formação de ozono se verifique nas zonas tropicais, os seus teores mais elevados encontram-se nos pólos. Provavelmente este facto está associado, como se referiu no ponto 3.4, com as maiores percentagens de halometanos nas latitudes mais baixas. Na realidade, foram observadas variações significativas no teor de ozono tanto em ciclos temporais como na sua distribuição espacial.

A concentração máxima de ozono encontra-se entre as altitudes de 20-27 km, com uma concentração média que varia entre os 4-8 p.p.m., em unidades de volume, mas pode atingir o valor de 10 p.p.m., contribuindo para essa variação factores como a temperatura e o grau de iluminação solar [51]. Cerca de

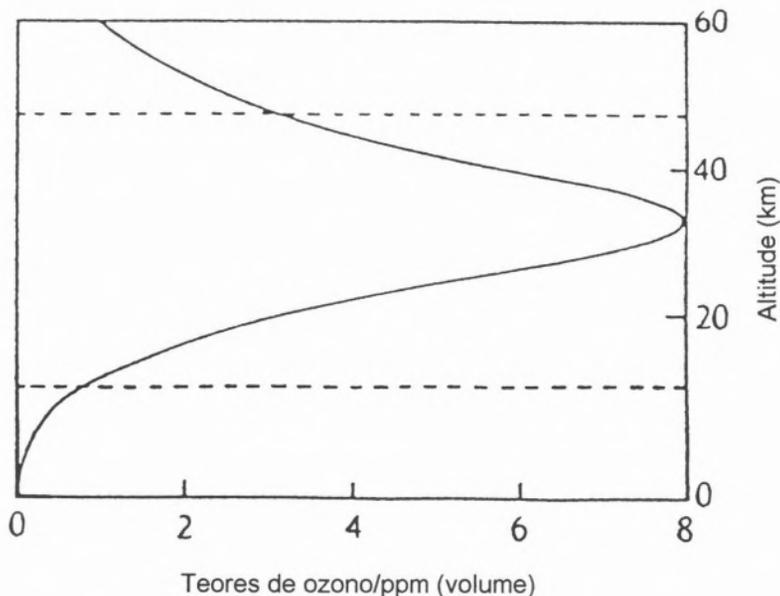


Figura 6 - Distribuição do ozono em altitude [1]

90% do teor total de ozono da Terra está localizado na estratosfera, ver Figura 6 [1].

Para se verificar estacionaridade cinética no teor global de ozono é necessário que se verifique a sua destruição de modo a que o balanço global se mantenha. Nessa destruição estão envolvidos óxidos de azoto, de enxofre e de halogéneos, espécies muito reactivas contendo hidrogénio e oxigénio, e mesmo o próprio dióxigénio [52]. Por outro lado, substâncias oxidáveis contribuem também para as reacções de destruição do ozono, designadamente na troposfera, entre as quais os VOCH's, o monóxido de carbono e o metano têm um papel significativo.

#### 4.2 O buraco do ozono na estratosfera - observações e hipóteses explicativas

O chamado "buraco" de ozono foi observado pela primeira vez na Antárctica, o que permitiu concluir que a química desta região é bastante invulgar, em especial por causa das baixas temperaturas que aí ocorrem.

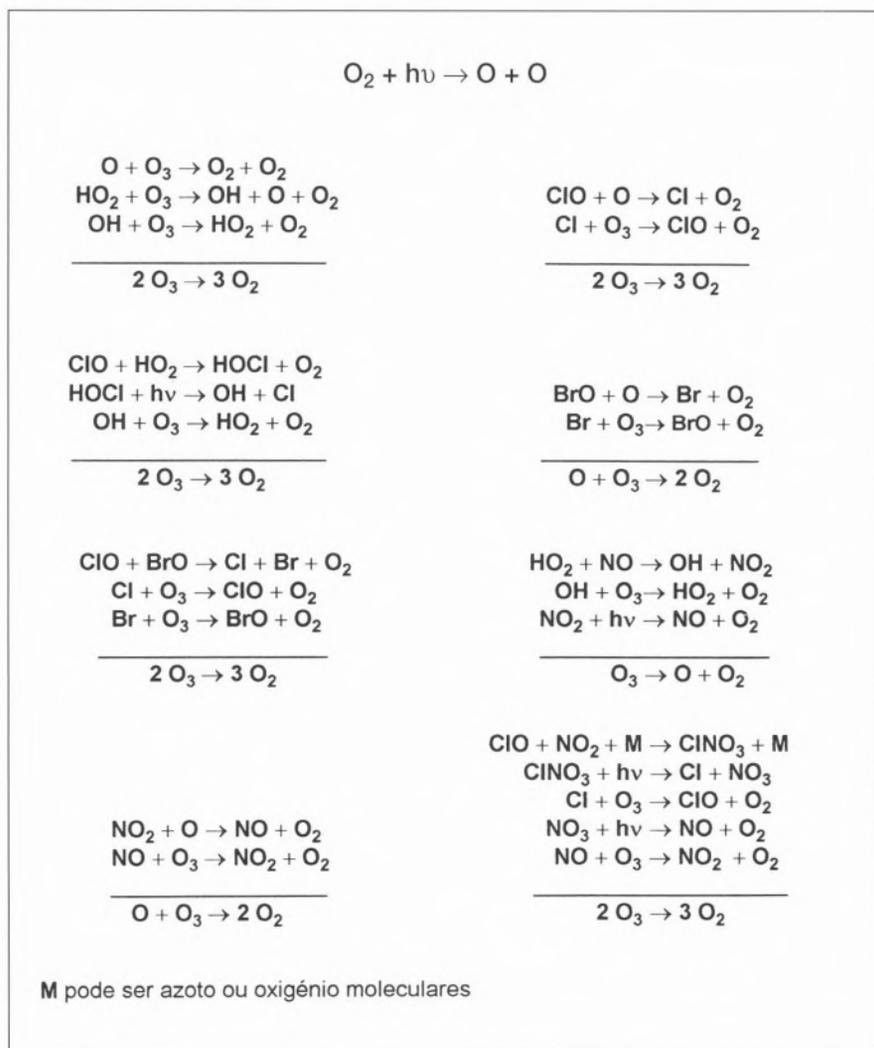
Estudos posteriores permitiram concluir que a natureza da estratos-

fera polar Ártica era semelhante, em muitos aspectos, a estratosfera polar Antártica; no entanto a perda de ozono sobre o Ártico ocorre numa escala muito menor do que sobre a Antártica [53].

As reacções que têm sido indicadas como responsáveis pela destruição apresentam-se no esquema 1 (adaptado de [54]).

Aparentemente, porém, estas reacções necessitam de uma superfície reactiva, que pode ser constituída por cristais de gelo de ácido nítrico tri-hidratados [55], o qual pode ser proveniente dos óxidos de azoto.

Esquema 1- Algumas reacções envolvendo oxigénio na atmosfera (adaptado de[54])



Daqui o facto de se darem sobretudo nas regiões polares onde tais cristais se podem formar a grandes altitudes. Pesquisas em laboratório confirmaram que o ácido nítrico tri-hidratado forma um sólido a uma temperatura mais elevada que a de formação do gelo, o que aumenta a frequência de ocorrência de superfícies reactivas na estratosfera. Aí dão-se reacções envolvendo compostos contendo azoto e cloro, que levam a formação de espécies mais reactivas em relação ao ozono, de que resulta a diminuição deste na estratosfera. Estes fenómenos ocorrem logo após o Inverno, podendo a sua acção máxima levar semanas a meses porque a radiação U.V. é rapidamente atenuada na grande massa de ar presente devido aos baixos ângulos de elevação do Sol.

No Ártico, o fenómeno de diminuição da camada de ozono ocorre em menor escala. Isto deve-se ao facto das temperaturas nesta região serem mais elevadas e o clima mais variável, não permitindo assim a formação e/ou manutenção das nuvens estratosféricas polares.

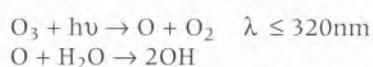
Foram, contudo, propostos outros mecanismos de destruição do ozono baseados em observações na atmosfera do Ártico. Por exemplo, Barrie *et al.* [56], notaram que o fenómeno de diminuição do ozono naquela região estava também relacionado com o aumento de espécies atmosféricas contendo bromo o qual teria origem na fotólise do tribromometano. No entanto, o bromo produzido por esta via encontra-se em quantidades que são insuficientes para provocar tal diminuição do ozono. Foram sugeridas outras possibilidades, tais como que o radical bromo seria resultado da decomposição fotoquímica de  $\text{BrNO}_2$  [57]. No entanto, a formação de  $\text{BrNO}_2$  e a sua existência em quantidades apropriadas requer também um tempo de residência deste composto na atmosfera superior ao observado. Foram também propostos mecanismos envolvendo mais do que uma espécie, por exemplo os óxidos de cloro e bromo (ver esquema 1). Todavia, estas espécies só são activas na pre-

sença de radiação solar no visível ou no ultravioleta próximo, para concentrações maiores do que 1200 e 5ppt (1:10<sup>12</sup>) de ClO e BrO, respectivamente, e se a concentração de  $\text{NO}_x$  (soma de espécies como NO,  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) for muito reduzida [53].

Uma outra causa importante da destruição da camada de ozono estratosférico poderá ser o fenómeno das erupções de energia solar (jactos electrónicos) com origem nas manchas solares que incidem periodicamente e causam os fenómenos da "aurora boreal". Foi sugerido que estes jactos podem danificar a camada de ozono estratosférico apresentando-se como prova a distribuição da sua energia nas zonas mais afectadas que coincide exactamente com a destruição observada [58]. De tudo isto pode concluir-se que o fenómeno da destruição da camada de ozono é bastante mais complexo do que poderá julgar-se e necessita de uma correcta avaliação de todos os factores que nele influem, sua origem, reactividade e dinâmica na atmosfera.

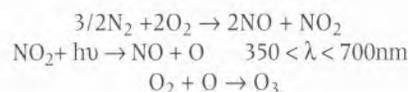
#### 4.3 A manutenção do teor do ozono na troposfera: acção antropogénica e papel dos organismos biológicos

Se a presença do ozono estratosférico é essencial para a vida na Terra por servir de filtro às radiações ultravioletas de maior energia (ver Introdução) já a sua presença na troposfera é nociva para os seres vivos dado o seu elevado poder oxidante (e, pela mesma razão, afecta também directa e indirectamente as actividades económicas). Na verdade é conhecido o papel do ozono no envelhecimento (peroxidação) do tecido epitelial (epiderme), o seu efeito na maior incidência de afecções respiratórias, por exemplo a asma, e a sua possível influência na seca e consequente destruição de árvores. Deve pois recordar-se as reacções



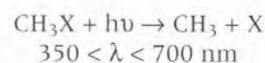
que conduzem à formação do radical OH, extremamente reactivo e perigoso para os seres vivos. É, aliás, este radical que reage com o dióxido de enxofre para dar o trióxido, o qual na presença de água se transforma em ácido sulfúrico e dá origem ao fenómeno das chuvas ácidas.

Muito do ozono que se encontra na troposfera deriva de reacções provocadas por poluentes derivados da acção antropogénica. Verificou-se assim, nos últimos anos, um aumento dos teores de ozono especialmente nas zonas urbanas e industrializadas. Por exemplo, quando oxigénio e azoto são aquecidos, formam uma mistura de óxidos que pode produzir ozono:



Como antes se referiu, outras reacções que envolvem, por exemplo, monóxido de carbono, hidrocarbonetos como o metano (produzido naturalmente por bactérias metanogénicas) e compostos orgânicos halogenados voláteis destroem o ozono. As variações do ozono na troposfera seguem assim ciclos extremamente complexos tendo sido registados variações muito acentuadas ao longo de períodos curtos, mesmo em regiões distantes de zonas urbanas, por exemplo no Ártico (Svalbard na Europa [4] e Alert no Canadá [56]). Foi mesmo observada uma variação inversa entre os teores de bromo na troposfera (que se julga proveniente de origem biológica) e os teores de ozono na mesma zona, como se mostra na fig. 7 [56]

Na verdade, tal como os CFC, os compostos halogenados voláteis, em especial os iodo- e bromometanos, podem sofrer uma reacção de fotólise por acção da absorção de radiação solar produzindo o halogéneo no estado atómico:



Como se viu no esquema 1, os átomos de halogéneo reagem com o ozono de forma catalítica, podendo

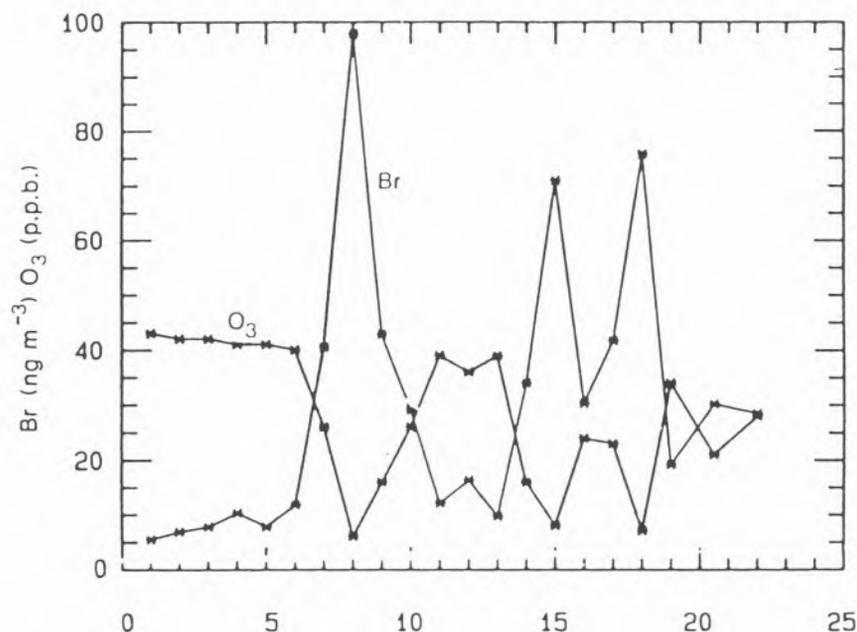


Figura 7 - Comparação dos níveis médios diários de Br e O<sub>3</sub> em Alert, Canadá, em Abril de 1986 [56]

haver ainda a participação de outras espécies. Em contraste com os iodo-metanos e os bromometanos, o clorometano e outros hidrocarbonetos clorados parecem não sofrer fotólise na troposfera, pelo menos no mesmo grau. Assim o seu tempo de vida é suficientemente longo para poderem atingir a estratosfera e aí, por reacção fotoquímica, dar origem a Cl atómico estimando-se que cada átomo de Cl possa destruir até 100000 moléculas de ozono [59]. Deste modo, a destruição do ozono da estratosfera não pode atribuir-se exclusivamente a cloro proveniente dos CFC's, tal como correntemente se julga por incorrecta informação.

Pode assim concluir-se que, na troposfera, os compostos halogenados, sobretudo de origem natural, mas também outras substâncias oxidáveis, em especial o metano têm um papel regulador essencial na manutenção do teor de ozono em níveis baixos. Isto é, cingindo-nos apenas ao caso dos compostos halogenados nos quais se concentrou a atenção, os seus efeitos do ponto de vista biológico são opostos na estratosfera (prejudicial) e na troposfera (benéfico).

## 5. CONCLUSÃO

Nos últimos anos foram observadas várias alterações nos sistemas atmosféricos. Não restam dúvidas que a actividade humana criou uma rede complexa de novos fenómenos como sejam o efeito estufa, as chuvas ácidas, o nevoeiro fotoquímico, e a destruição da camada de ozono, cujos efeitos certamente dramáticos a longo prazo são ainda imprevisíveis. Na verdade, estes fenómenos podem provocar mudanças importantes na química da atmosfera a nível global ou regional pelo que se torna necessário compreender a origem e os mecanismos de formação/destruição das espécies envolvidas. Como se viu, se os compostos do tipo CFC reagem com o ozono estratosférico, também os compostos halogenados voláteis de origem biológica devem ser tomados em linha de conta na complexa química atmosférica, pois são produzidos em quantidades elevadas há muitas centenas de milhões de anos.

Um melhor conhecimento do papel dos organismos vivos na regulação dos teores de ozono atmosférico implicará estudos mais aprofundados, sendo interessante, por exemplo, investigar nas algas as associa-

ções entre o seu período reprodutor, a sua produção de compostos halogenados voláteis e os seus conteúdos em polifenóis (que levam à formação dos ácidos húmicos), fenómenos que acontecem na mesma altura do ano, mas que nunca foram verdadeiramente correlacionados [15][60].

Não podem, por outro lado, ignorar-se diversos fenómenos que podem provocar, pelo seu carácter irregular, efeitos bastante complexos na química global da atmosfera. Por exemplo os incêndios e a actividade vulcânica produzem diversos produtos, voláteis que provocam alterações acentuadas na composição da atmosfera. Por seu lado, as cinzas expelidas pelos vulcões podem actuar como catalizadores de reacções daqueles produtos causando, desta forma, situações imprevisíveis. Para dar um exemplo de diferente natureza, o dimetilssulfureto produzido pelo fitoplancton marinho está na base da formação do núcleo de condensação das nuvens [61] e é conhecido o papel destas em muitos processos dinâmicos da atmosfera. Foi também já referido que muitas algas produzem grandes quantidades de compostos halogenados voláteis (aumentando essa produção em estado de grandes carências de nutrientes) [62], os quais têm um papel importante na regulação do ozono atmosférico. Significa, portanto que são diversos os factores que actuam no equilíbrio global do planeta.

Neste trabalho pretendeu-se chamar a atenção para algumas das múltiplas causas e complexas relações entre a actividade natural dos organismos vivos e a atmosfera envolvente da Terra, que podem ter consequências na dinâmica global do planeta. É possível concluir que apenas com o conhecimento mais aprofundado sobre a produção natural de diversos compostos, bem como sobre a sua difusão, comportamento termodinâmico e reactividade na atmosfera, e ainda um melhor conhecimento desta e da sua interacção com as radiações solares, se poderá ter uma atitude mais ponderada sobre os equilíbrios dinâmicos entre

as formas vivas e a Terra. Parece confirmar este facto a recente determinação experimental sobre a menor intensidade do fenómeno de redução da espessura da camada de ozono, embora nenhuma das projecções apresentadas o tivesse previsto a tão curto prazo [63]. O sistema de interacções ambientais é, de facto, extremamente complexo e tem de ser olhado de uma forma holística. Deste modo, sem pôr em causa, antes pelo contrário, as fundadas preocupações a ter com os efeitos da acção do Homem sobre o equilíbrio ambiental, há que evitar o estabelecimento de relações directas, redutoras e simplistas, frequentemente especulativas e nem sempre desintressadas.

† Este trabalho corresponde a uma adaptação parcial do Seminário I da Licenciatura de C. M. Matoso

### Agradecimentos

O apoio dado no ponto de vista bibliográfico pelo Professor Carlos Nieto Castro da Faculdade de Ciências de Lisboa e à Doutora Maria de Fátima Guedes da Silva na elaboração da figura 1.

As investigações próprias referidas no presente artigo são suportadas pelo programa PRAXIS, contrato PRAXIS/2/2./QU1/14/94.

\* Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa - Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa no Instituto Rocha Cabral

\*\* Centro de Química Estrutural - Instituto Superior Técnico

### NOTAS

<sup>1</sup> A medição do teor de ozono na atmosfera é feita considerando uma coluna contendo todo o ozono correspondente. À pressão de 1 atm a altura correspondente a todo o ozono seria de 3mm, mas a sua distribuição varia com a altura [1].

<sup>2</sup> O cheiro a "maresia" que é mais intenso nas praias de elevada população de algas parece ser devido, essencialmente, à presença de iodometano.

<sup>3</sup> Calculou-se que os incêndios contribuem com cerca de 5% dos compostos que são potenciais destruidores do ozono da troposfera [37].

### REFERÊNCIAS

1. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications, 2nd Ed., 1991.
2. J. M. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **249** (1974) 810-812.
3. R. E. Dickinson, R. J. Cicerone, *Nature* **319** (1986) 109-115.
4. Comissão das Comunidades Europeias *Chemistry in the Atmosphere* (EUR15351 EN), Bruxelas, 1993.
5. G. W. Gribble, *J. Chem. Ed.* **71** (1994) 907-911.
6. M. J. Prather, R. T. Watson, *Nature* **344** (1990) 729-734.
7. K. L. Kirk, *Biochemistry of the elemental halogens and inorganic halides*, Plenum Press, Nova Iorque, 1991.
8. S. L. Neidleman, J. Geigert, *BIOHALOGENATION: principles, basic roles and applications*, Ellis Horwood pubi, Chichester, 1986.
9. E. de Boer, Tese de Doutoramento, Universidade de Amesterdão, 1988.
10. J. W. Van Schijndel, Tese de Doutoramento, Universidade de Amesterdão, 1994.
11. R. J. P. Williams, J. J. R. Fraústo da Silva, *The Natural Selection of the Chemical Elements*, Oxford University Press, Oxford, 1995 (no prelo).
12. S. J. Wratten, D. J. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1977) 7367-7368
13. P. J. Valerie, J. Oliver, W. Fenical, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3401-3407
14. A. M. Wuosmaa, L. P. Hagen, *Science* **249** (1990) 160-162.
15. R. Wever, *Nature* **335** (1988) 501.
16. P. M. Gschwend, J. K. MacFarland, K. A. Newman, *Science* **227** (1985) 1033-1036.
17. Th. Class, R. Kohnle, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **4** (1986) 429436, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
18. R. Theiler, J. C. Cook, L. P. Hager, J. F. Siuda, *Science* **202** (1978) 1094-1096.
19. W. Fenical, *Recent Adv. Phytochem.* **13** (1982) 219-239, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
20. J. A. Bureson, R. E. Moore, P. P. Rohler, *J. Agric. Food Chem.* **24** (1976) 856-861, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
21. W. Fenical, *Tetrahedron Lett.* **51** (1974) 4463-4466.
22. D. Dyrssen, E. Fogelqvist, *Oceanol. Acta* **4** (1981) 313-317, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
23. E. Fogelqvist, B. Josefsson, C. Roos, *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 479-482.
24. M. Kryssel, *Mar. Chem.* **33** (1991) 187-197, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
25. R. Wever, M. G. M. Tromp, J. W. P. M. van Schijndel, E. M. Vollenbroek, R. L. Olsen, E. Fogelqvist, *The biogeochemistry of global change: radiative trace gases* (Oremland Eds.), Chapman & Hall, Nova Iorque, s. d., 811-824.
26. A. Butler, J. V. Walker, *Chem. Rev.* **93** (1993) 1937-1944.
27. J. J. R. Fraústo da Silva *et al.*, em preparação.
28. R. N. White, *Arch. Microbiol.* **132** (1982) 100-102, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
29. R. Wever, *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halometanes*, (Ed. J. E. Rogers, W. B. Whitman) American Society for Microbiology, Washington, DC (1991) 277-285.
30. R. Wever, M. G. M. Tromp, B. E. Krenn, A. Marjani, M. Van Tol, *Environm. Sci. Technol.* **25** (1991) 446-449.
31. F. E. Scully, G. D. Howell, R. Kravitz, J. T. Jewell, V. Hahn, M. Speed, *Environm. Sci. Technol.* **22** (1988) 537-542, citado de R. Wever, M. G. M. Tromp, B. E. Krenn, A. Marjani, M. Van Tol, *Environm. Sci. Technol.* **25** (1991) 446-449.

32. H. S. Soedjack; A. Butler, *Inorg. Chem.* **29** (1980) 5015-5017.
33. D. B. Harper, *Nature* **315** (1985) 55-57.
34. D. B. Harper, J. T. Kennedy, *J. Gen. Microbiol.* **132** (1986) 1231-1246, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
35. E. M. Turner, M. Wright, T. Ward, D. J. Osborne, R. Self, *J. Gen. Microbiol.* **91** (1975) 167-176, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
36. D. B. Harper, J. T. Kennedy, J. T. G. Hamilton, *Phyfochemistry* **27** (1988) 3147-3153, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
37. C. Anderson, *Nature* **348** (1985) 377.
38. O. C. Zafiriou, *J. Mar. Res.* **33** (1975) 75-80, citado de R. Wever, *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halometanes*, (Ed. J. E. Rogers, W. B. Whitman) American Society for Microbiology, Washington, DC (1991) 277-285.
39. D. B. Harper, J. T. G. Hamilton, J. T. Kennedy, K. J. McNally, *Appl. Env. Microbiol.* **55** (1989) 1981-1989, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
40. K. J. McNally, J. T. G. Hamilton, D. B. Harper, *J. Gen. Microbiol.* **136** (1990) 1509-1515, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
41. K. J. McNally, D. B. Harper, *J. Gen. Microbiol.* **137** (1991) 1029-1032, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
42. D. B. Harper, J. A. Buswell, J. T. Kennedy, J. T. G. Hamilton, *Appl. Env. Microbiol.* **56** (1990) 3450-3457, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
43. D. B. Harper, J. A. Buswell, J. T. Kennedy, *J. Gen. Microbiol.* **137** (1991) 2867-2872, citado de R. Wever, *Microbial Growth of C<sub>1</sub> Compounds*, Intercept Ltd., s.d., 35-44.
44. S. A. Penkett, B. M. R. Jones, M. J. Rycroft, D. A. Simmons, *Nature* **318** (1985) 550-553.
45. J. E. Lovelock, *Nature* **256** (1975) 193-144.
46. H. B. Singh, L. J. Salas, R. E. Stiles, *J. Geophys. Res.* **88(C6)** (1983) 3684-3690.
47. R. A. Rasmussen, L. E. Rasmussen, M. A. K. Khalil, R. W. Dalluge, *J. Geophys. Res.* **85(C12)** (1980) 7350-7356.
48. H. B. Singh, L. J. Salas, H. Smigeishi, E. Scribnik, *Science* **203** (1979) 899-903.
49. World Meteorological Organization, *The stratosphere 1981: Theory and measurements*, Rep. 11, Genebra, 1982, citado de H. B. Singh, L. J. Salas, R. E. Stiles, *J. Geophys. Res.* **88(C6)** (1983) 3684-3690.
50. R. Wever, *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halometanes*, (Ed. J. E. Rogers, W. B. Whitman) American Society for Microbiology, Washington, DC (1991) 277-285.
51. J. E. Frederick, F. T. Huang, A. R. Douglass, C. A. Reber, *J. Geophys. Res.* **88(C6)** (1983) 3819-3828.
52. G. Mégie, *Northern Hemisphere Ozone Depletion: A Review in The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change* (Ed. Jack G. Calvert) Blackwell Scientific Publications, (1993?), 13.
53. W. H. Brune, J. G. Anderson, D. W. Toohey, D. W. Fahey, S. R. Kawa, R. L. Jones, D. S. McKenna, L. R. Poole, *Science* **252** (1990) 1260-1265.
54. M. J. Prather, M. B. McElroy, S. C. Wofsy, *Nature* **312** (1984) 227-231.
55. P. J. Crutzen, F. Arnold, *Nature* **324** (1986) 651-655.
56. L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, R. A. Rasmussen, *Nature* **334** (1988) 138-141.
57. B. L. Finlayson-Pitts, F. E. Livingstone, H. N. Berko, *Nature* **343** (1990) 622-625.
58. *New Scientist* (12 de Junho de 1993) 5.
59. *Chemistry in Britain* (Junho 1985) 513-514.
60. M. A. Ragan, A. Jensen, *J. exp. mar. Biol. Ecol.* **34** (1978) 245-258.
61. A. T. Jacob, *Chlorocarbons and the Hole in Ozone Layer*, Institute for Chemical Education University of Wisconsin-Madison, (1991).
62. R. J. Charlson, *Biogenic Dimethyl Sulide, Marine Aerosol and Climate: Evidence For and Against The Existence of a Climate-Stabilizing Feedback Mechanism in The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change* (Ed. Jack G. Calvert) Blackwell Scientific Publications, (1993?), 223.
63. *New Scientist* (3 de Dezembro de 1994) 12.



**Equipamento de Laboratório**  
 Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores  
 Condutímetros - Agitadores - Espectrofotômetros  
 Microscópios - etc.

**Vidros e Plásticos de Laboratório**  
 Distribuidores NORMAX

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

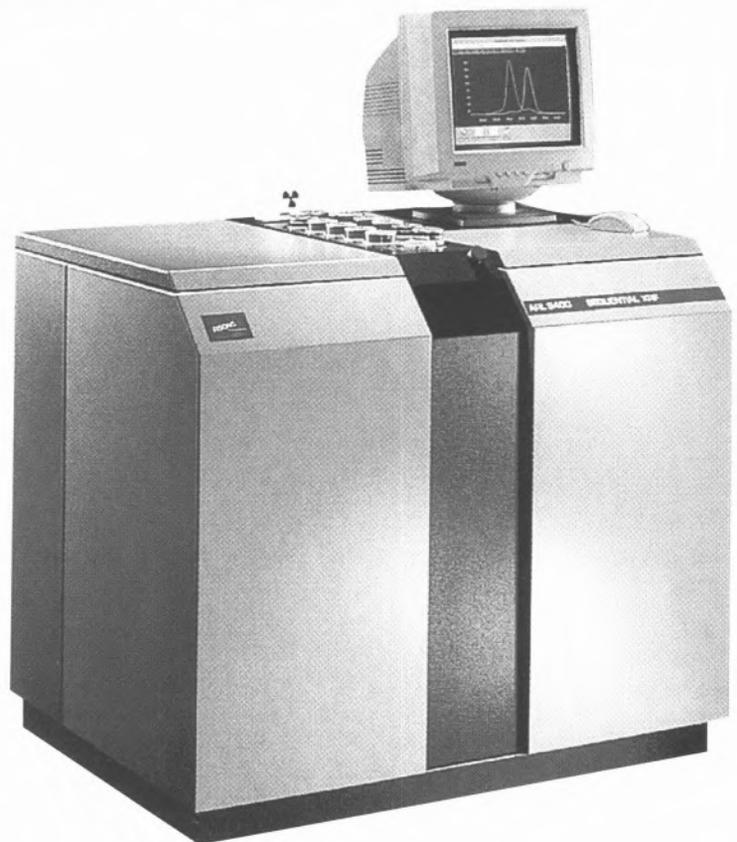
Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente  
 Bom Sucesso - 2615 Alverca  
 Telef. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal



## O NOVO ESPECTRÓMETRO SEQUENCIAL DE FLUORESCÊNCIA DE RX POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF) DA "A.R.L." MODELO 9400 XRF INTRODUZ NOVAS DIMENSÕES NA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RX!

O novo espectrómetro da "A.R.L." foi apresentado pela primeira vez na **PITTSBURGH CONFERENCE** (Março 1995) substituindo o modelo 8410 XRF da (ARL) que deixa de se fabricar. Fundamentalmente, o novo modelo é muito semelhante a este último, mas apresenta vantagens de grande interesse para o utilizador.

- Novo tubo de raios-x com janela de 75 $\mu$ m em que o ânodo está mais próximo da janela e portanto da amostra, o que melhora a sensibilidade do instrumento e os limites de detecção.
- O Equipamento pode efectuar determinações de elementos no intervalo Be (Nr4) -u(Nr92)
- Possibilidades de aumento até 4 do número de colimadores no goniómetro de base que por sua vez tem 2 colimadores.
- Muito mais rápido na análise de amostras líquidas, uma vez que a mudança do sistema de análise de amostras para líquidas toma cerca de 1 minuto, enquanto que no modelo antigo, esta operação levava várias horas.
- O novo modelo é muito mais compacto ocupando um espaço muito menor.
- A electrónica do novo modelo é mais simples, dado que existe somente uma carta electrónica e assim as reparações são mais fáceis e mais baratas.
- O amostrador do novo modelo permite operar com 12 amostras.
- Menor consumo de energia.



Para mais informações, contactar **DIAS de SOUSA, LDA.**, Núcleo de RX

Telef. 01/ 9592316/9594462 - Fax: 01/ 9590813

# O Óxido Nítrico, uma Molécula Versátil

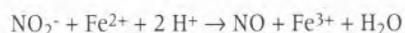
RICARDO FRANCO E ALICE S. PEREIRA\*

O óxido nítrico, NO, é uma molécula pequena, relativamente instável e potencialmente tóxica. Embora tenha sido desde há muito estudado como um sub-produto reactivo da queima de combustíveis fósseis, foi só recentemente que este radical livre diatómico se tornou numa das moléculas mais estudadas, devido ao seu protagonismo em sistemas biológicos.

## A QUÍMICA DO NO

O óxido nítrico (NO) é um gás incolor, moderadamente solúvel em água (a saturação ocorre a 2 mM de gás) e pertence a uma família de compostos, os óxidos de azoto, que são bastante diferentes entre si do ponto de vista de estrutura e reactividade. O NO é o membro mais simples dessa família: é um radical diatómico, paramagnético e com um comprimento de ligação N-O igual a 1,15 Å, um valor intermédio entre uma ligação tripla (1,06 Å) e uma ligação dupla típica (cerca de 1,20 Å), o que faz com que o NO tenha uma ordem de ligação de 2,5.

O NO pode ser sintetizado no laboratório, pela acidificação do nitrito de sódio na presença de um agente redutor, que pode ser o ião ferroso, de acordo com a seguinte reacção:



Numa escala industrial, o NO é produzido pela oxidação da amónia na presença de um catalisador metálico ou por passagem de um fluxo de ar através de um arco eléctrico.

A natureza dos produtos de oxidação do NO depende do meio reacção. Enquanto que em fase gasosa o NO reage com o oxigénio molecular para gerar dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), em fase aquosa é produzido nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e em certas culturas celulares produtoras de NO podem ser detectados tanto nitrito como nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

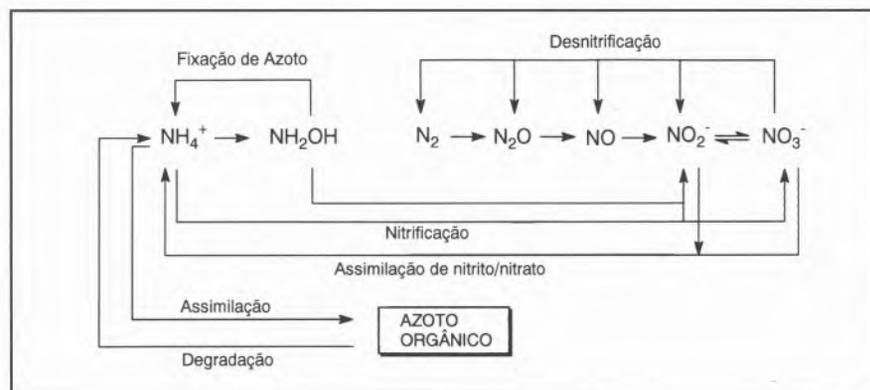


Fig. 1 - Ciclo do Azoto (adaptado da referência 10).

## O PAPEL DO NO COMO AGENTE POLUENTE

Nos motores de combustão interna são produzidos diferentes óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) pela combinação directa de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> a temperaturas elevada. Os gases deste modo produzidos são considerados, juntamente com o SO<sub>2</sub>, como os poluentes atmosféricos responsáveis pela formação de "smog" fotoquímico e de chuvas ácidas.

Como seria de prever, os países industrializados são os grandes responsáveis pelas emissões mundiais de NO<sub>x</sub>. Na União Europeia, por exemplo, em 1985, 77% das emissões totais de NO<sub>x</sub> foram da responsabilidade, por ordem decrescente, da Alemanha, Reino Unido, França e Itália, estando Portugal em décimo lugar com apenas 0,9% do total das emissões (1).

Os governos dos países industrializados, preocupados com as crescentes emissões de NO<sub>x</sub>, têm vindo a tomar medidas conducentes à sua diminuição, das quais são exemplos a busca de fontes de energia alternativas aos combustíveis de origem vegetal e a utilização de catalisadores nos veículos automóveis. De facto, o sector dos transportes é responsável, por si só, por 40% do total das emissões mundiais que serão de cerca de 90 milhões de toneladas em 1995 (previsões da Agência Internacional de Energia) (2).

## O PAPEL DO NO EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

Até 1981 pensava-se que a biosíntese do NO se restringia a bactérias envolvidas em reacções de nitrificação/desnitrificação, mecanismos fundamentais para a fixação biológica de azoto (Figura 1).

No entanto, estudos recentes envolvendo macrófagos (células do sistema imunitário de mamíferos, que desempenham um papel importante na defesa contra tumores e infecções), provaram que estas células são capazes de produzir NO através da oxidação enzimática específica do ácido-aminado L-arginina na presença de NADPH (o NADP - dinucleótido fosfatado de nicotinamida e adenina, aqui na sua forma reduzida, é um mediador redox por excelência em sistemas biológicos), dando origem, para além de NO, a L-citrulina e a NADP<sup>+</sup> (a forma oxidada do NADP) (3-6) (Figura 2). Esta via metabólica de produção de NO, por células de mamíferos, é catalisada pela **sintetase do óxido nítrico** (SON, ou NOS na notação inglesa). Todos os tipos de SON estudadas até ao momento contêm quatro grupos prostéticos: um dinucleótido de flavina e adenina (FAD), um mononucleótido de flavina (FMN), uma tetra-hidro-bio-pterina (H<sub>4</sub>biopterina) e finalmente um grupo hemo (ferro-protoporfirina IX) (Figura 3). A proteína é funcional na forma dimerica, contendo cada subunidade

os quatro co-factores. Embora todos estes co-factores possam ser encontrados em vários sistemas biológicos e catalisem um elevado número de reacções de oxidação e de redução, a SON é a única enzima conhecida que necessita da presença simultânea dos quatro grupos para ser funcional. Estudos por via genética da sequência de ácidos-aminados da SON sugerem uma relação entre a sequência detectada e o desempenho de funções enzimáticas. De facto, cada subunidade da enzima encontra-se dividida num domínio de **redutase** e num domínio de **oxidase**. A ligação entre ambos os domínios é efectuada por um local de ligação para a calmoduli-

na, enzima que necessita de íão cálcio ( $Ca^{2+}$ ) para funcionar e que está envolvida em processos biológicos tão importantes como a contracção muscular ou a transmissão de impulsos nervosos. A relação entre a calmodulina e a SON é presentemente objecto de estudos aprofundados com vista a elucidar até que ponto a ligação da primeira tem influência na actividade da segunda.

É interessante notar que o domínio de **redutase** da SON contém os locais de ligação para os co-factores FAD e FMN e para o agente redutor (NADPH). A sequência de ácidos animados deste domínio é semelhante à de outras enzimas que pos-

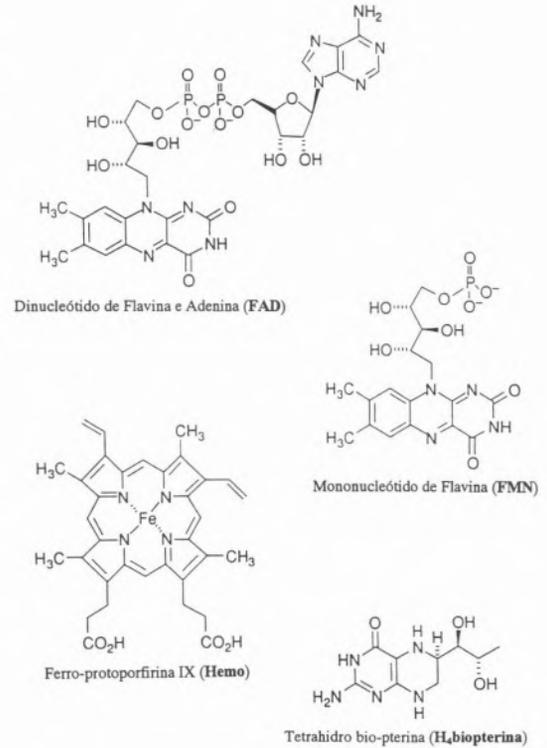


Fig. 3 - Os co-factores da sintetase do óxido nítrico (SON).

suem este tipo de co-factores e que estão envolvidas em reacções de redução, tais como a redutase do citocromo  $P_{450}$  de mamífero ou a redutase do sulfito de *E. coli*. O domínio de **oxidase** da SON possui então locais de ligação para o substrato, L-arginina, assim como para os grupos  $H_4$ biopterina e hemo. Pensa-se que este último co-factor desempenha um papel determinante no processo catalítico de síntese do NO.

O principal papel desempenhado pelo NO a nível biológico é o de **mensageiro**. Mas como mensageiro e pelo facto de ser um gás, apresenta a particularidade de se **difundir livremente** pela célula em todas as direcções, sem estar dependente de transportadores ou canais específicos. A sua intervenção verifica-se a vários níveis, nomeadamente na transmissão nervosa, na coagulação sanguínea, no controlo da pressão arterial e a nível imunitário, onde apresenta a capacidade de matar células cancerosas e parasitas intrace-

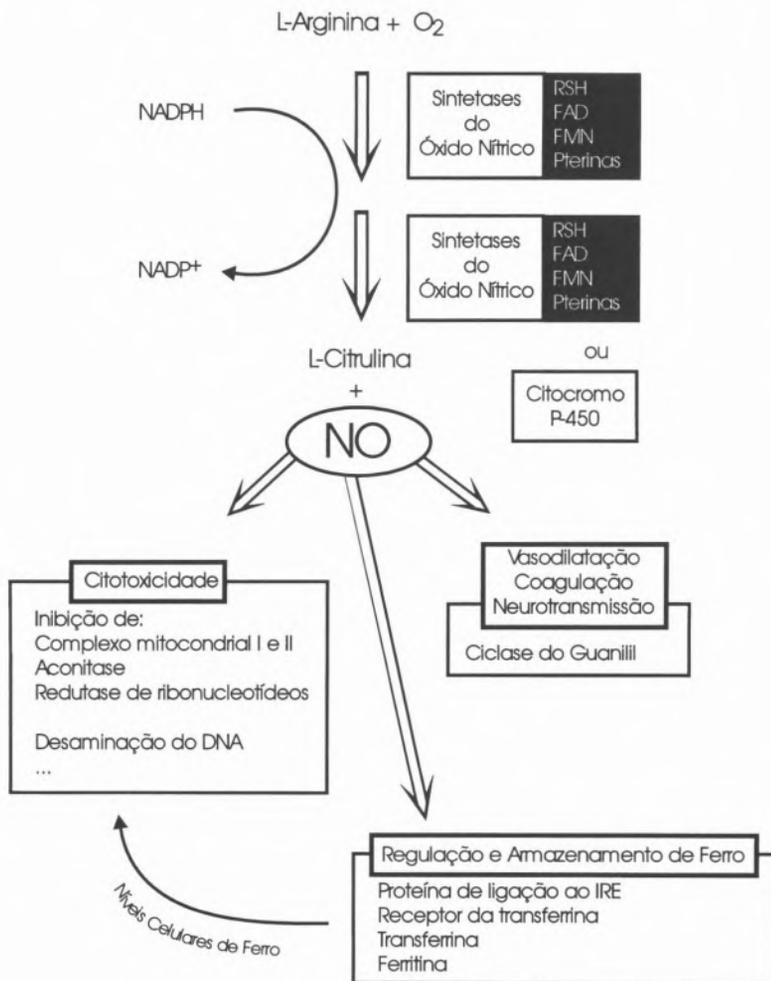


Fig. 2 - O papel do NO em sistemas biológicos (adaptado da referência 11)

lulares (Figura 2).

Entre as mais importantes funções do NO a nível biológico, destaca-se a sua interacção com o ligando  $O_2$  da oxi-hemoglobina. A interacção leva à produção da forma inactiva, a meta-hemoglobina, diminuindo o transporte de oxigénio para a célula. Uma vez que a maior parte das células se encontra na proximidade de vasos capilares contendo glóbulos vermelhos, a probabilidade do NO encontrar uma molécula de oxi-hemoglobina e com ela reagir, é muito elevada.

O metabolismo do NO *in vivo* resulta, também, na formação de uma série de compostos nitrosotíois de alto e baixo peso molecular. A S-nitrosoglutamina e a S-nitrosocisteína, são exemplos de S-nitrosotíois biológicos que são conhecidos como transportadores de NO em animais.

Como **neurotransmissor**, pensa-se que o papel do NO é o de um mensageiro retroactivo, i.e., após uma sinapse nervosa, o NO difundiria para o neurónio de onde tinha sido originado o impulso e ligar-se-

ia, aí, ao hemo da enzima ciclase do guanilil, activando-a. Esta enzima converte GTP (trifosfato de guanósina), o principal mensageiro molecular celular, a cGMP (monofosfato cíclico de guanósina), o segundo mais importante mensageiro celular, pelo que a síntese de cGMP seria assim aumentada. Esta hipótese de um mecanismo retroactivo tem especial interesse devido ao seu possível envolvimento nos processos cerebrais de memória. O NO é ainda mediador de certos neurónios do sistema nervoso periférico que apenas são sensíveis ao NO mas não aos neurotransmissores "normais" (a acetilcolina e a norepineferina). Foram também detectados neurónios deste tipo nos sistemas cardiovascular, urogenital, respiratório e digestivo.

Ao nível da **regulação da pressão sanguínea**, é necessária a síntese constante de NO pelas células do endotélio vascular de modo a garantir uma pressão sanguínea normal. De facto, vários estudos têm demonstrado que os músculos vasculares não relaxam devidamente quan-

do não é produzido NO a um ritmo normal, quer devido à produção de NO ter sido bloqueada pela administração de um inibidor da SON, quer em estados patológicos tais como a arterioesclerose. Refira-se a propósito a nitroglicerina, uma substância vasodilatadora que *in vivo* liberta NO, muito utilizada no tratamento de doenças cardiovasculares dadas as suas propriedades vasodilatadoras, diminuidoras da pressão arterial e de aumento da corrente sanguínea. Estudos efectuados por Ignarro vieram demonstrar que o mecanismo molecular de acção farmacológica da nitroglicerina se baseava na formação de S-nitrosotíois como precursores do NO (7).

Como **agente citotóxico**, o óxido nítrico pode provocar danos a nível celular ao atacar os centros de ferro-enxofre de certas proteínas-chave do metabolismo, nomeadamente na aconitase, uma enzima do Ciclo de Krebs que, na sua forma activa contém um centro de [4Fe-4S] (8). De facto, o NO é uma molécula que apresenta elevada afi-

## DETECÇÃO DE ÓXIDO NÍTRICO GERADO BIOLÓGICAMENTE

Existem várias técnicas experimentais que possibilitam seguir a produção de óxido nítrico e que detectar a sua libertação a partir de substâncias exógenas em sistemas biológicos:

### (1) Quimioluminescência

Trata-se de uma técnica que permite a análise do NO em fase gasosa. A amostra biológica pode ser purgada por um gás arrastador inerte (p.e., azoto) de modo a libertar para a fase gasosa o NO produzido. A oxidação do NO com ozono, produz dióxido de azoto num estado excitado que, ao relaxar para o esta-

do fundamental, emite luz com uma energia característica que pode ser facilmente detectada por um tubo fotomultiplicador. Esta técnica tem como vantagem o facto do NO poder ser detectado directamente e com grande sensibilidade. A maior desvantagem deste método está associado ao facto do NO ter que ser removido do meio biológico, remoção essa que pode nem sempre ser perfeitamente quantitativa. No caso de amostras sanguíneas torna-se extremamente difícil remover NO dada a sua grande afinidade e reactividade com a hemoglobina.

### (2) Ensaios baseados na reacção de Griess

Este ensaio baseia-se na capacidade que o NO tem de ser oxidado a

nitrito ou nitrito em condições fisiológicas. As soluções de nitrito e nitrito assim obtidos, são inicialmente reduzidas a nitrito através, p.e., da utilização da enzima bacteriana reductase do nitrito. A solução resultante é reagida com sulfanilamida numa solução acidificada de dihidroclorato de N-(1-naftil)etilenodiamida, o que leva ao aparecimento estequiométrico de um derivado azo que pode ser detectado a 548 nm por espectrofotometria. Este ensaio, também conhecido como reacção de Griess, é o normalmente usado para detectar NO produzido biologicamente, dado a reacção em que se baseia ser completa e estequiométrica e também por ser um método simples e de elevada sensibilidade. No entanto, a técnica não mede directamente o NO produzido mas

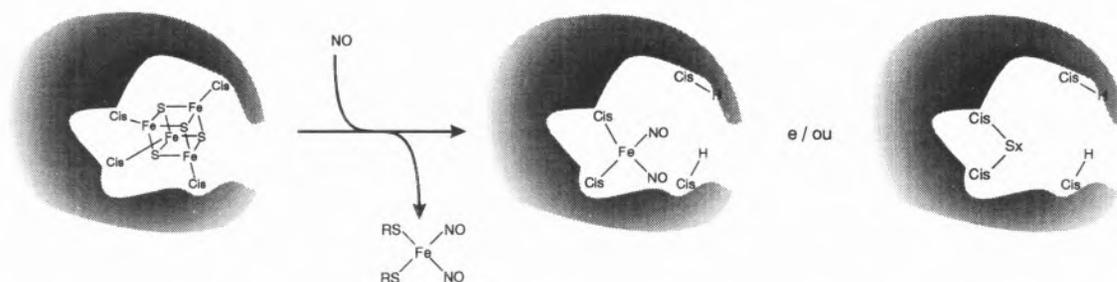


Fig. 4 - Mecanismo hipotético da interacção do NO com um centro de ferro-enzofre do [4Fe4S]. A ligação do centro à cadeia polipeptídica é mediada por 4 resíduos de cisteína que coordenam cada um dos átomos de ferro do cubo (adaptado da referência 12).

nidade para metais de transição, em particular para o ferro e para o cobre. A interacção do NO com proteínas de ferro-enzofre foi descrita pela primeira vez por Salerno e colaboradores em 1976 (9). Pela aplicação da espectroscopia de Ressonância Paramagnética Electrónica (R.P.E.), técnica por excelência para a detecção de NO (*vide* caixa), os autores caracterizaram espectroscopicamente o complexo proteína-NO, com a finalidade de determinar o número e o arranjo es-

trutural dos átomos de ferro presentes. Na figura 4, apresenta-se um mecanismo hipotético da interacção da molécula de NO com uma proteína de ferro-enzofre, que neste caso contém um centro do tipo [4Fe-4S]. Neste mecanismo a interacção implica a destruição do centro de ferro-enzofre e a formação de derivados de ferro sulfo-nitrosilados, quer solúveis, quer ligados à proteína. Estes derivados podem ser detectados através dos seus espectros de R.P.E. típicos. A

estrutura apresentada mais à direita, ainda na figura 4, representa a possibilidade, ainda não provada, da formação de um poli-sulfureto à custa do enxofre inorgânico libertado no processo de destruição do centro de ferro-enzofre.

#### PERSPECTIVAS FUTURAS

Enquanto que, por um lado, o mundo industrializado se preocupa em controlar os níveis de emissões atmosféricas de óxidos de azoto e é posta em evidência a sua elevada

apenas nitrato e nitrito que representam os derivados estáveis do NO produzido em mamíferos. Assim, esta técnica não distingue entre o nitrato ou nitrito produzidos pelo metabolismo do NO daquele proveniente de outras fontes.

### (3) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Electrónica (R.P.E.)

O NO é uma molécula paramagnética, possuindo um número quântico de spin semi-inteiro ( $S=1/2$ ) que corresponde a um electrão desemparelhado por molécula, possibilitando a sua detecção por aplicação da espectroscopia de R.P.E. (uma técnica que detecta

electrões desemparelhados) em soluções aquosas, células e tecidos. O método baseia-se na formação de um complexo estável de NO, o  $[\text{NOFe}(\text{DETC})_2]$ , obtido pela incubação da amostra contendo NO com Fe(II)-DETC (dietiltiocarbamato de ferro). A produção deste complexo pode ser seguida quantitativamente por R.P.E. utilizando a calibração com um padrão (geralmente o CuEDTA, que apresenta 1 electrão desemparelhado por molécula). A maior vantagem desta técnica é que permite a detecção directa da produção de NO. A sua maior desvantagem, além da necessidade de equipamento adequado, é a de apenas poder ser feita a detecção em meios hidrofóbicos, uma vez que o complexo formado como NO não é solúvel em água.

### (4) Espectrofotometria por monitorização da meta-hemoglobina

A base para este ensaio consiste na detecção espectrofotométrica da meta-hemoglobina formada aquando da reacção do NO com a oxi-hemoglobina. De facto, a reacção rápida do NO com a oxi-hemoglobina ( $\text{HbO}_2$ ) para gerar meta-hemoglobina ( $\text{Hb}^+$ ) e ião nitrato, leva a um deslocamento da banda de visível de 415 nm para 405 nm. Embora este método permita não apenas uma detecção do NO formado de modo quantitativo mas também um acompanhamento dessa formação ao longo do tempo, apresenta as desvantagens de, por um lado, o mecanismo da

(...)

toxicidade, por outro são descobertas as mais variadas e excitantes funções biológicas para este radical livre diatômico.

Embora a descoberta da existência de um papel importante para o NO em sistemas biológicos tenha sido feita há apenas dez anos, os progressos na elucidação das suas múltiplas funções têm sido notáveis. No entanto, numerosos enigmas continuam a existir: as funções do NO a nível do cérebro são intrigantes e continuam a levantar grande polémica; as funções desta pequena molécula a nível dos vasos sanguíneos e de outros tecidos estão longe de se encontrarem perfeitamente esclarecidas. O próprio mecanismo de funcionamento da sintetase do óxido nítrico (SON), a enzima responsável pela produção de NO *in vivo*, coloca grandes desafios. Outro tópico de grande interesse e actualidade consiste no estudo dos mecanismos pelos quais o NO destrói determinadas células, nomeadamente cé-

lulas cancerosas e o seu mecanismo de acção ao provocar a desagregação dos centros de ferro-enxofre, grupos prostéticos essenciais de determinadas enzimas-chave do metabolismo.

Por um lado um radical livre altamente tóxico, por outro um efector biológico de importância fundamental, é esta a surpreendente vida dupla do óxido nítrico.

\* Departamento de Química e Centro de Química Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2825 Monte da Caparica

#### REFERÊNCIAS

1. Plano Energético Nacional, Parte III, Secretaria de Estado da Energia do MIE, 1992.
2. OCDE/IEA, in "Greenhouse gas emissions, the energy dimension", 1991.
3. Stamler, J.S., Singel, D.J. e Loscalzo, J. (1992) *Science* **258**, 1898-1902.
4. Feldman, P.L., Griffith, O.W. e Stuehr, D.J. (1993) *Chemical and Engineering News* **71**, 2638.
5. Zumft, W.G. *Arch. Microbiol.* **160**, 253-264.
6. Snyder, S.H. (1992) *Science* **257**, 494-496.
7. Ignarro, L.J. (1990) *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **30**, 535-560.
8. Emptage, M.H. (1988) in "Metal Clusters in Proteins" (Que, L., Jr., ed.) pp. 343-371, American Chemical Society, Washington DC.
9. Salerno, J.C., Ohnishi, T., Lim, J. e King, T.E. (1976) *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **73**, 833-840.
10. Burgmayer, S.J.N. e Stiefel, E.I. (1985) *J. Chem. Ed.* **62**, 943.
11. Henry, Y., Drucoq, C., Drapier, J.-C., Servent, D., Pellat, C. e Guissani (1991) *Eur. Biophys. J.* **20**, 1-15.
12. Beinert, H. (1990) *FASEB J.* **4**, 2483.

(...)

reação envolvida não ser bem compreendido e por outro, haver um erro considerável nas medidas devido à contribuição de outras formas de hemoglobina na região do visível.

#### (5) Oxidação electroquímica

Estudos recentes levaram ao desenvolvimento de uma técnica de electroquímica que se baseia na capacidade que o NO tem de ser oxidado a nitrato, de modo a seguir quantitativamente a formação do NO em amostras biológicas. O ânodo e o cátodo são introduzidos na amostra em estudo, sendo o NO desta oxidado no ânodo. A corrente gerada é proporcional à quantidade de NO que foi oxidado:



De modo a evitar a ocorrência de outro tipo de oxidações, ambos os eléctrodos são envolvidos numa película que é apenas permeável a gases. Esta técnica é a única que apresenta a vantagem de permitir a medição de concentrações momentâneas de NO. Qualquer dos outros métodos mede o NO produzido em determinado intervalo de tempo (embora este possa ser bastante reduzido para o caso da Espectrometria de Massa). As vantagens desta técnica prendem-se com possíveis interferências químicas e eléctricas.

#### (6) Espectrometria de Massa

A Espectrometria de Massa aplicada à detecção de gases gera

dos por amostras biológicas baseia-se na utilização de uma célula reaccional contendo uma membrana porosa que apenas é permeável a gases. A amostra biológica em estudo é colocada nesta célula e os gases produzidos difundem através de um sistema de alto vácuo para uma câmara de ionização, sendo em seguida detectados os diferentes iões assim gerados. Este método apresenta elevada sensibilidade e selectividade (apenas é seguido o pico correspondente à massa do ião de interesse, o NO<sup>+</sup>, 30 u.m.a.) e é capaz de detectar todo o NO produzido por qualquer amostra biológica. Além disso, permite um acompanhamento da produção de NO para intervalos de tempo muito curtos. A única desvantagem deste método consiste na necessidade de equipamento adequado.



PSL Scientific Ltd

**GERBER  
INSTRUMENTS**

**PERKIN ELMER**



**METTLER TOLEDO**



*Hansatech*



A & R DESIGNS LTD



**Alltech**



UNIEQUIP



**ALPHA**

Promochem



**BACHARACH**  
Coleman® Instruments



**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

# Teoria e Experiência nos *Elementos de Química* de Vicente Coelho de Seabra (1764-1804)\*

*Scientia est Experientia*  
Paracelsus

## 1. INTRODUÇÃO: TEORIA VS. EXPERIÊNCIA

Com a consagração do empirismo decorrente da obra de Francisco Bacon (1561-1626) que a ciência moderna reverência como o seu "maior, mais universal e mais eloquente filósofo", no dizer de d'Alembert<sup>1</sup>, as Ciências da Natureza recorrem à experiência com o objectivo de tentarem descobrir o que a mesma Natureza esconde e tentarem comprovar o que já descobriram, recorrendo, inclusive, a experiências artificiais que de modo algum são contra a Natureza mas em que se "submete esta à tortura" para lhe arrancar os seus segredos que ela talvez nunca confessasse "voluntariamente"<sup>2</sup>. Por isso elas se dizem *ciências experimentais*.

Todavia, o essencial, decisivo e verdadeiramente novo daquele empirismo que enformou a constituição da ciência moderna não é o desenvolvimento do experimentalismo, mas o seu carácter racional, que se traduziu na eclosão da ciência matemática da natureza como requisito que simultaneamente possibilita e torna necessária a experimentação, numa atitude científica em que a teoria é que orienta a observação, suscita a experiência e lhes dá um sentido científico.

Foi no quadro do empirismo racional que a Química se tornou uma Ciência autónoma.

Se é certo, todavia, que ao reflectirmos sobre a origem dos conhecimentos humanos, ainda os mais metafísicos, facilmente concluiremos que todos são devidos, de um modo ou outro, à observação e experiência, não é, contudo, fácil estabelecer o correcto entrosamento da experimentação na componente teórica em que se opera a generalização das observações factuais. Tanto assim que os defensores do carácter experimental das Ciências da Natureza estão, muitas vezes, em desacordo sobre a natureza do apoio prestado pela experiência à teoria, ou por esta à experimentação.

A relação experiência  $\leftrightarrow$  teoria é, hoje como ontem, objecto de

desencontradas posições e assunto de calorosos debates, particularmente entre os fiéis sequazes da lógica indutiva do empirismo racional de Francisco Bacon e os neopositivistas ou *empiristas lógicos*<sup>3</sup>.

Não é nossa intenção analisar aqui essas posições. Notaremos, todavia, que o extremar de posições sobre o pendor da relação experiência  $\leftrightarrow$  teoria pode afectar profundamente todo o sistema de ensino numa Escola e de um País, com repercussões profundas na própria estrutura científica em que se apoia o seu progresso social e económico.

São mais que óbvios os resultados funestos de uma *educação extremamente verbalista* em que se consuma o divórcio praticamente total entre o ensino ministrado e os eventos quotidianos, em que se dota o discente com a máxima facilidade em expor princípios científicos, desde os mais simples aos mais sofisticados, mas nenhuma capacidade em relacioná-los com o que se passa à sua volta, capaz, por exemplo, de expor com toda a desenvoltura todos os pormenores da teoria electromagnética, mas desconhecendo por completo o funcionamento de uma simples campainha eléctrica. Não são, porém, menos funestos os resultados de *uma educação estritamente experimentalista* que supra-enfatize a actividade experimental, vista como uma espécie de panaceia capaz de só por si dar vida nova ao ensino fracassado por demasiado livresco e teorização excessiva.

Cabe à Filosofia das Ciências discutir e tentar encontrar o justo equilíbrio entre a teoria e a experiência que sirva de guia e orientação para um ensino e uma prática científicos verdadeiramente eficazes.

O que aqui nos propomos é analisar a posição que sobre o assunto defendeu e praticou o químico português Vicente Coelho de Seabra (1764-1804) ao tempo em que a química de Lavoisier se introduziu em Portugal, e acervamente se defendia, em seus princípios e práticas, na Universidade de Coimbra.

## 2. A QUÍMICA NA UNIVERSIDADE DE COIMBRA REFORMADA EM 1772

Em 1772, o Marquês de Pombal, primeiro Ministro do Reino, procedeu à Reforma da Universidade portuguesa. Ao fazê-lo, visava dotar o sistema de ensino superior, em Portugal, com estruturas capazes de corresponderem às exigências do desenvolvimento científico e tecnológico que se observava além fronteiras, tirando-o da situação degradante em que se encontrava.

Na Universidade Reformada, foi a química instituída, pela primeira vez em Portugal, como disciplina autónoma, objecto do quarto ano do plano de estudos da Faculdade de Philosophia Natural, sendo-lhe assinalados dois objectivos fundamentais: (i) indagar as Leis e propriedades gerais dos corpos considerados como móveis, graves, resistentes, etc, descobrindo a razão dos factos conhecidos tanto pela observação como pela experiência; e (ii) indagar as propriedades particulares dos mesmos corpos, analisando os seus princípios, examinando os elementos de que se compõem e descobrindo os efeitos e propriedades relativas que resultam da mistura e aplicação íntima de uns e outros. O primeiro destes objectivos constituía o conteúdo programático da *Filosofia Experimental*; o segundo, o da *Filosofia Química*<sup>4</sup>.

Era entendido, que em qualquer destas duas Filosofias, a teoria nunca poderia ser bem entendida sem a prática. Por isso, ao Professor de Química se prescrevia que deveria mostrar aos seus Discípulos todos os Processos Químicos conhecidos na Arte, tratando da análise e das operações sobre os diferentes produtos dos três reinos da natureza: não se limitando à escolha dos processos relativos ao uso de alguma arte em particular. Por isso mesmo, ficava "obrigado a dar as Lições competentes de *Prática no Laboratório*; "nas quais não fará dos seus Discípulos meros espectadores; mas sim os obrigará a trabalhar nas mesmas Experiências, para se formarem no gosto de observar a Na-

tureza; e de contribuirem por si mesmos ao adiantamento, e progresso desta Sciencia. A qual não se enriquece com Systemas vãos, e especulações ociosas, mas com descobrimentos reaes, que não se acham de outro modo, senão observando, e trabalhando”<sup>5</sup>.

Servida por homens nela totalmente empenhados, com Domingos Vandelli (1730-1816) e Manoel Joaquim Henriques de Paiva (1752-1829), desenvolveu-se, de início, fiel à teoria do Flogisto e segundo a orientação traçada por Stahl; com Thomé Rodrigues Sobral (1759-1829) e Vicente Coelho da Silva Seabra Telles (1764-1804), acompanhou rapidamente o evoluir da *nova química*, a química pneumática da escola de Lavoisier.

Expressamente convidado para reger as cadeiras de História Natural e de Química, Domingos Vandelli interessou-se muito mais pela primeira destas disciplinas do que pela Química, na sequência da actividade principal a que se dedicava na Universidade de Pádua, donde provinha. O Museu de História Natural que doou à Universidade de Coimbra, os Jardins Botânicos de Coimbra e da Ajuda, cujos primeiros trabalhos dirigiu, e a imensa correspondência que trocou com muitos sábios estrangeiros, particularmente com o célebre Lineu, são disso prova bastante.

Como Professor de Química, para além das aulas teóricas em que seguia de perto os Manuais de Scopoli<sup>6</sup> e Spielman<sup>7</sup>, dirigiu as obras do Laboratório Chimico, traçado segundo uma planta trazida da Corte de Viena de Austria, por se ter concluído que “o paiz da Alemanha era aquelle em que a referida Arte tinha chegado ao grao de maior perfeição”<sup>8</sup>. Edifício notável, um dos primeiros em toda a Europa a ser construído expressamente para nele o Professor mostrar aos alunos todos os processos chimicos conhecidos, este Laboratório achava-se concluído em 1777, ano em que estava já a ser usado para as Demonstrações e Processos Chimicos.

Em 1787, transferia-se Domin-

gos Vandelli para Lisboa para ali dirigir o Jardim Botânico da Ajuda e se ocupar em Negócios do Real Serviço, como Deputado da Real Junta do Comercio, Agricultura, Fábricas e navegação destes Reynos e seus domínios.

A ausência prolongada de Vandelli, em Lisboa, levou-o a alhear-se cada vez mais dos problemas do Laboratório Chimico, deixando os destinos deste entregues, efectivamente, aos seus substitutos extraordinários, nomeadamente o opositor da cadeira de química e o demonstrador da mesma, cargos que foram sendo ocupados pelo doutor Constantino António Botelho de Lacerda, o doutor Thomé Rodrigues Sobral, o doutor Paulino Nolla de Oliveira e Souza, o doutor Marques Vieira, o doutor Sebastião Navarro de Andrade e o doutor Vicente Coelho de Seabra.

Com a jubilação de Vandelli, em 1791, Thomé Rodrigues Sobral tornou-se proprietário da cadeira de Química e Metalurgia, assumindo a direcção do Laboratório; e Vicente Coelho de Seabra foi nomeado demonstrador da mesma, num reconhecimento público, por parte da Faculdade e da Corte, da acção que um e outro vinham desenvolvendo no respectivo domínio.

No tempo em que foi dirigido por Thomé Rodrigues Sobral, diz-nos o cronista da Faculdade ao tempo do primeiro centenário da Reforma de Pombal, em 1872, “os trabalhos práticos no Laboratório não cessavam, não só em delicadas investigações de chymica, mas ainda nas mais importantes applicações industriaes. Faziam-se várias e repetidas experiências concernentes à respiração das plantas e outros phenómenos de physiologia vegetal; ensaiavam-se processos para a conservação das substâncias animaes e vegetais; preparavam-se sem descanso os principais productos chimicos. Os Professores da Faculdade de Philosophia e os de Medicina frequentavam muito o Laboratório; auxiliavam muito o seu director nas mais arriscadas experiências de chimica; e emprehendiam outros trabalhos relativos às sciencias que ensi-

navam, consultando sempre e ouvindo os sabios conselhos do seu illustre collega. Foi uma época florescente e memorável do ensino da chimica em Portugal”<sup>9</sup>.

Eram de vanguarda as teses a que serviam de suporte as experiências que se realizavam então no Laboratório; nelas se defendiam “opiniones arrojadas”, como o refere o já referido cronista da Faculdade de Filosofia, a propósito da acção de Manoel Barjona, quando diz que este “distinto professor” defendeu “a composição da água, ao tempo em que mal a demonstravam ainda os primeiros trabalhos de Watt e Cavendish” e “nas difficeis experiências de synthese d’este liquido auxiliou depois o seu collega, o dr. Sobral, no Laboratorio Chimico da Universidade de Coimbra”<sup>10</sup>.

A química que se ensinava e praticava sob a responsabilidade de Rodrigues Sobral era uma química segundo os novos princípios adoptados por Lavoisier e seus colaboradores, como claramente o testemunha Link, na sequência dos contactos que com ele manteve, em Coimbra, ao longo de 1797-1799:

“Don Thomé Rodrigues Sobral, professeur de chimie, est un homme très-habile. Il connait les procédés actuels des Français dans cette science; il enseigne la chimie d’après les nouveaux principes antiphlogistiques; il a même traduit leur nomenclature en portugais, et s’occupe maintenant à publier un manuel de chimie, qui manque en Portugal. Je ne doute nullement de son succès”<sup>11</sup>.

A Rodrigues Sobral se deve a tradução para português do *Tractado das Affinidades Chimicas*, artigo que no *Diccionario de chimica*, fazendo parte da *Encyclopédia por ordem de matérias de Mr. de Morveau*<sup>12</sup>, o que de mais completo havia, então, na matéria versada. No prefácio de apresentação da obra traduzida, diz Rodrigues Sobral: “...sendo sem dúvida o artigo cuja versão ofereço aos meus ouvintes, o que temos de mais completo nesta matéria, nem por isso deixa de ser susceptível de algumas reflexões, filhas dos conhecimentos posterior-

mente adquiridos, que pouco a pouco vão aproximando este objecto ao último ponto da sua perfeição. Eu me reservo porém propor estas reflexões em o meu compêndio de química, em o qual me proponho expor de um modo elementar todas as minhas ideias, ou, para o dizer melhor, o resultado dos imensos trabalhos dos melhores químicos, o que constitui o estado actual dos conhecimentos químicos, e uma das mais brilhantes Epocas desta ciência; contentando-me entretanto de enunciar em minhas Prelecções aquelas observações que julgar indispensavelmente necessárias aos principiantes a quem somente dirijo este insignificante trabalho..<sup>13</sup>.

O Compêndio de Química que refere acabaria por nunca ser impresso pois que, ainda em versão manuscrita, foi destruído pelo fogo com que o exército de Massena, em 1810, reduziu a cinzas a casa de habitação do Mestre, onde desapareceram todos os seus móveis e todo o vasto e rico recheio de sua Biblioteca<sup>14</sup>.

### 3. OS ELEMENTOS DE QUÍMICA DE VICENTE COELHO DE SEABRA

Ao lado de Rodrigues Sobral, um outro entusiasta pela nova química deu o melhor de si à comprovação, defesa e divulgação das teorias defendidas por Lavoisier e seus discípulos. Foi Vicente Coelho da Silva Seabra Telles, que a morte colheu aos quarenta anos, pondo fim a uma actividade verdadeiramente notável.

Natural do Brasil, graduou-se em Filosofia, em 1788, na Universidade de Coimbra, onde se havia matriculado em Outubro de 1783; e em 1791, graduou-se em Medicina, na mesma Universidade.

Vicente Coelho de Seabra começou a publicar quando ainda estudante, com uma *Dissertação sobre a Fermentação em Geral e suas Espécies*, um trabalho com 55 páginas, editado pela Real Imprensa da Universidade, em 1787<sup>15</sup>. No ano seguinte publica-

ria uma *Dissertação sobre o Calor*<sup>16</sup> também editada pela Real Imprensa da Universidade, e a primeira parte de um tratado intitulado *Elementos de Química*<sup>17</sup> cuja segunda parte viria a público dois anos depois, em 1790, trazendo em anexo, uma *Dissertação sobre as Agoas Mineraes*. Em 1800, publicou uma *Memória sobre os Prejuizos causados pelas spultururas dos cadáveres nos Templos, e Método de os prevenir*<sup>18</sup>, e, em 1801, publicou a *Nomenclatura Química Portuguesa, Franceza e Latina*<sup>19</sup>. É autor ainda de várias *Memórias* que apresentou na Academia Real das Ciências de Lisboa sobre o *methodo de curar a ferrugem das oliveiras*; sobre a *cultura das vinhas e manufactura do vinho*; sobre a *cultura do arroz em Portugal e suas Conquistas*; e sobre as *diversas espécies de abelhas que dão mel, próprias do Brasil e desconhecidas na Europa*.

Aqui pretendemos fazer uma pequena análise do lugar que lhe mereceu, no seu tratado *Elementos de Química*, a mais importante das suas obras escritas, a natureza experimental da ciência química, quer na sua relação com a teoria, quer na elaboração da própria ciência.

O tratado está dividido em duas Partes: a Parte I, aquela que publicou em 1788, composta de duas seccões, na primeira das quais trata da chamada Química Theorica, e na segunda, simultaneamente de Química Theorica e Practica; e a Parte II, publicada em 1790, que trata dos diversos corpos, sob o ponto de vista da sua composição, preparação e propriedades químicas, apresentando em anexo o aparelho Pneumático-Chímico a que se referiu várias vezes ao longo do Tratado, e ainda, oito Taboas de Affinidades e, em apêndice, nove Taboas com a classificação e dados referentes a várias classes de corpos.

Introduzindo a Parte I, Vicente Seabra descreve o desenvolvimento da química desde a Antiguidade, passando pela Alquimia e pela química dos séculos XVII e XVIII antes e fora do grupo de Lavoisier, demonstrando a sua total familiaridade com a ciência química e ciências afins

nesses dois séculos, e total conhecimento da obra recente de Fourcroy, Lavoisier, Kirwan, Bergmann, Scheele, Macquer, Monge, Rosier, Morveau, Baumé, Priestley, Cavendish, e a Enciclopédia de Diderot e d'Alembert<sup>20</sup>; e define muito claramente o seu posicionamento: "em fim Lavoisier demonstrando, que huma porção de ar puro se combinava com os corpos, quando Stahl suppunha que elles tinhaõ perdido o seu phlogisto, e que havia separação do mesmo ar, onde este suppunha combinação do phlogisto: fez nascer a Theoria chamada *Pneumatica*, que foi seguida por Bucquet, Fourcroy, e muitos Chímicos Italianos".

"Esta doutrina foi reputada por mais completa, e seguida por Fourcroy nas suas Memorias Chímicas. O incansavel Lavoisier depois da sua theoria do calor, apresentada em huma das suas memorias remetidas à Academia Real das Ciências de Pariz, admittio a theoria *Media*, porem com esta differença, que segundo elle o phlogisto, ou materia do calor não se separava dos corpos, como pensava Macquer, mas do ar, que se combinava com elles, que entãõ se decompunha. Doutrina recentemente abraçada pelo Sabio Fourcroy, a cujas obras devo a maior parte dos meus conhecimentos *chímicos*"<sup>21</sup>

No Discurso Preliminar com que abre a Parte I, Vicente de Seabra considera que "a experiência he o fio Ariadne, com que nos devemos conduzir por entre (o) labirinto (dos fenómenos) ao conhecimento dos corpos"<sup>22</sup>. Sendo a Natureza prodigiosa tanto na imensidade das produções, como na variedade com que opera nos seus processos, difícil se torna, muitas vezes, discernir entre a multiplicidade de causas, quais as responsáveis pela differença e similitude dos fenómenos observados. Conduzidos pela experiência, isolando e combinando os fenómenos possíveis, e observando a modificação provocada por diferentes modos de operar, torna-se possível, ainda que lenta e pacientemente, chegar à individualização das múltiplas relações causa <- -> efeito.

Sendo a experiência o fio Ariádneo das ciências experimentais que, como a Química, se propõem conhecer as causas e os efeitos dos diferentes fenómenos observados, nem por isso estas ciências se podem ficar por um aglomerado de observações, ainda as mais completas e precisas, pois, não seriam, então, mais que "um montão de factos sem ordem, nem ligação" que somente serviria para cansar nossa memória" e para "impecer os passos do seu adiantamento". E "não seria curta a vida de hum homem para repetir unicamente as experiências já feitas?"<sup>23</sup>. É necessário examinar as experiências realizadas de modo a ver a relação comum entre elas, para daí se tirarem leis gerais que sirvam de chave no sistema científico que se pretende construir <sup>24</sup>.

Há, todavia, que ter em linha de conta que "os compostos naturais são infinitos relativamente ao número de homens que procuraõ conhecê-los" e que, embora a Natureza seja uma só, fala-nos por muitas bocas diferentes. Na procura que cada um faz no sentido de entender-lhe as vozes e seguir seus passos, pode ser levado a entendimento diferente do de seu colega de ofício. E daí, as diferentes teorias e as diferentes posições em que muitas vezes se acham os estudiosos face a idênticas experiências e idênticos fenómenos observados.

A linguagem que falam os cientistas não exprime a verdade absoluta; exprime posicionamentos pessoais e, por eles, posicionamentos de grupos, face a possíveis parcelas intuitivas da verdade absoluta. Assim sendo, não devem os cientistas isolar-se; devem comunicar entre si as vozes ouvidas e as mensagens que através delas perceberam. A sua linguagem não pode, pois, ser enigmática, mas antes uma linguagem vulgar que todos possam entender e permita que o número dos intérpretes se torne cada vez maior.

Nesta lógica, Vicente de Seabra insurge-se contra a prática científica então ainda reinante em muitos países, nos quais se incluía o seu, Portugal, em que as Ciências Naturais se

achavam ainda "quasi enigmáticas" e longe de poderem chegar à sua perfeição, por serem estudadas apenas por um pequeno número de entendidos que "delas fazem hum misterio, hum simbolo de arcanos, de cujo conhecimento se julgaõ somente dignos"<sup>25</sup>. Forçoso se tornava pôr de lado o latim como língua de estudo e ensino da química e das outras ciências naturais, e adoptar decididamente a "nossa lingoagem", a linguagem dita vernácula, veículo de expressão da população em geral e único meio por onde todos os interessados se podem nelas cultivar e assim chegar à perfeição delas e, por elas, de outras muitas artes: "por estas e outras considerações, o patriotismo que occupa o meu espírito - conclui Seabra - me obrigou, logo que tive ocasião, a escrever no nosso idioma a presente obra", os *Elementos de Chimica*.<sup>26</sup>

Ao dividir o seu Tratado em duas partes, a teórica e a prática, expondo na primeira os princípios preliminares, e descrevendo na segunda, os diversos fenómenos químicos conhecidos, servindo-se para o efeito dos princípios preliminares antes expostos, Seabra fá-lo por uma questão metodológica e de sistematização dos conhecimentos que expõe, para evitar repetir-se constantemente e permitir que os seus leitores o possam seguir com maior facilidade, sem que isso signifique nem traduza qualquer separação real da teoria relativamente à prática, ou da prática relativamente à teoria.

De facto, é com base na observação e na experiência que define a Química e o seu objecto como "a Sciencia que trata de conhecer a natureza dos corpos decompondo-os em seus principios, e recompondo-os, quando he possível, por meio da acção reciproca de huns sobre os outros"<sup>27</sup>, servindo-se da Análise e da Synthese que juntas "nos dão toda a certeza dos principio, de que se compoe qualquer corpo"<sup>28</sup>. E é, também, com base na observação e na experiência que estabelece os diversos tipos de afinidade química, o meio primário de que nos servimos para a de-

composição e composição dos corpos", para além dos chamados instrumentos, quer activos, quer passivos, compreendendo o ar, a água, o fogo, e, ainda, os princípios gerais dos corpos, próximos e remotos, primários, secundários e terciários.

Na realidade, quanto expõe sobre os princípios preliminares da química está solidamente assente nas observações experimentais, sistematizadas e explicadas pelos químicos mais notáveis, e, em vários casos, directamente estudados, com experiências as mais delicadas, engenhosas e cuidadas realizadas no próprio Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra por um grupo de estudiosos empenhados e apaixonados pela ciência química, de que fazia parte ele próprio como gura proeminente.

No carácter experimental da química, fundamenta Vicente Seabra a necessidade de para ela se adoptar uma nomenclatura sistemática e racional: "se para poder-se estudar e entender com facilidade a Historia Natural, foi preciso que o grande *Linneo*, e outros fizessem huma nomenclatura scientifica, e propria desta Sciencia; com muita mais razão se deveria fazer isto mesmo na Chimica, Sciencia muito mais extensa, do que aquella, pois trata de examinar todas as combinações possíveis dos corpos huns com os outros. He pois manifesto, que se não houver nomes scientificos, que indiquem por si mesmos os componentes dos corpos, o estudo da Chimica sera difficillimo, e a vida do homem muito curta para decorar somente nomes insignificativos, que longe de ajudarem a nossa fraca memoria, a enfraquecem cada vez mais. Estes inconvenientes ao progresso, e facilidade da nossa Sciencia, que alguns Chemicos, ou melhor, alchimistas disfarçados não conhecem, remediaraõ os celebres *Morveau*, *Lavoisier*, *Berthollet*, *Fourcroy*, *Hassenfratz*, e *Adet* com a sua nova nomenclatura chimica, pela qual, pronunciando o nome, conhecem-se os componentes do composto"<sup>29</sup>.

Sendo o método natural da química um método experimental que

procede na base da Análise e da Síntese, decompondo os corpos em seus princípios, e tentando reproduzi-los a partir dos princípios encontrados na decomposição, natural lhe parecia que também a linguagem adoptada nesta ciência se acomodasse com a mesma metodologia, de tal modo que a simples pronúncia do nome indicasse as componentes do composto: "os Saes compostos, ou neutros tem os seus nomes geraes terminados em *atos*, ou em *itos*, como *nitratos*, e *nitritos*; no primeiro caso quando a base do accido he saturada de oxyginio; e no segundo quando a mesma base não he saturada. A especie do Sal he determinada pelo nome da base, que se lhe ajunta, como por exemplo *nitrato de potassa*, *de soda*, *calcareo*, etc., ou *nitrito de potassa*, *de soda*, *calcareo*, etc., conforme o acido he, ou não, saturado de oxyginio. A respeito do mais não he preciso advertência alguma; o próprio nome diz tudo"<sup>30</sup>. E diz tudo precisamente por tentar reproduzir directamente os resultados da observação.

Também no carácter experimental da química, fundamenta Vicente de Seabra as duas Classes de corpos que considera na descrição das propriedades dos mesmos, pondo de lado "a tradicional divisão do Imperio da Natureza considerada pela Historia Natural". Afastando-se do esquema geral do *Tratado Elementar de Química* de Lavoisier<sup>31</sup> (que ainda não fora publicado quando Seabra apresentou o primeiro volume do seu próprio Tratado, em que a adopção da referida divisão é apresentada e justificada), Seabra não analisa as propriedades dos corpos distribuindo-os pelos três Reinos *Mineral* (desorganizado), *Vegetal* (organizado, insensível e sem movimento livre) e *Animal* (organizado, sensível e com movimento livre), pois "nos tres Reinos se achão substancias dotadas das mesmas propriedades", mas distribuindo-os antes por duas Classes dicotómicas, a dos *Corpos Incombustíveis* e a dos *Corpos Combustíveis*, compreendendo a primeira três Ordens, a saber, a *Terra*, *Substancias Salino-térras* e *Saes*; e a segunda, apenas duas

Ordens, a dos *Corpos Combustíveis por si mesmos* e a dos *Corpos Combustíveis não por si*<sup>32</sup>.

No exame prático que apresenta compreendendo os diversos corpos de qualquer das duas Classes que adoptou, a metodologia é sempre a mesma: (i) descrição das suas propriedades características decorrentes duma observação directa de laboratório; (ii) descrição do seu comportamento reactivo na presença de outros corpos ou sob a acção de quaisquer agentes químicos, também ela decorrente duma observação directa de laboratório; (iii) a racionalização do comportamento observado, em termos dos princípios químicos então aceites, nomeadamente em termos das afinidades químicas determinantes do diferente estado de equilíbrio entre corpos capazes de se combinarem entre si; e em termos dos princípios fundamentais a que Lavoisier recorreu para explicar os diversos fenómenos de calcinação, combustão e redução.

Numas e noutros se consubstancia "a tendência à combinação com o princípio que lhes falta"<sup>33</sup>. Umas e outros, são as duas grandes traves mestras em que se alicerça toda a teoria que enforma o seu Tratado, ambas suportadas pelas propriedades observadas para que se procura uma explicação racional generalizante, e para a mesma substancialmente orientadas.

#### 4. CONCLUSÃO

Dissemos que, em termos do empirismo racional de Francisco Bacon "toda a ciência se constroí sobre os resultados da experiência"; e mostrámos que os *Elementos de Química* de Vicente Coelho de Seabra, no século XVIII, se conformam com este princípio. Dissemos ainda que neste trabalho não era nossa intenção entrar nos pormenores da problemática filosófica da interrelação da prática com a teoria na construção das ciências ditas experimentais.

Apontando a consistência filosófica dos *Elementos de Química* de Vicente de Seabra com a metodologia científica do seu tempo, gostaríamos

de salientar, todavia, em termos de conclusão, que muito embora as leis naturais na sua formulação geral não sejam meramente os resultados observados directamente, pois que generalizando os ultrapassam, o referencial do conhecimento sistemático das ciências da natureza é sempre a experiência, não importa se como fonte em que foi bebido, architectado e construído, se como teste em que foi creditado.

Permitimo-nos, pois, concluir com uma citação de De Broglie salientando isso mesmo: "si tranchée que paraisse à première vue la distinction entre la découverte expérimentale et l'invention théorique, une étude plus attentive ne tarde pas à atténuer considérablement, car elle montre que la découverte des faits expérimentaux, du moins dans la science actuelle, est à bien des égards une invention, tandis que l'invention théorique est en quelque mesure une découverte"<sup>34</sup>.

A. M. Amorim da Costa - Dept. Química  
Universidade de Coimbra  
3000 Coimbra - Portugal

\* Lição proferida nas Xornadas de la Enseñanza da Química, realizadas na Universidade de Vigo de 5 a 7 de Julho de 1995.

#### NOTAS

<sup>1</sup> J. R. d'Alembert, *Encyclopédie ou Dictionnaire Raisonné des Sciences, des Arts, des Métiers* (Lucques, Paris, 1758-1776).

<sup>2</sup> Este empirismo nasceu duma oposição frontal ao dedutivismo aristotélico. O seu lugar de destaque no desenvolvimento da ciência moderna não significa, todavia, que a atitude aristotélica tenha sido posta de parte, por completo, ou tenha perdido de todo o seu sentido. Recorde-se, a título de exemplo, a polémica de que se fez eco, já no nosso século, a revista *Nature* a propósito de *Modern Aristotelianism* (*Nature*, vol. 139 (1937), pp. 997-1021), ou então, as palavras do consagrado cientista que foi A. Eddington: "não há nada em todo o sistema das leis da Física que não possa ser deduzido sem qualquer ambiguidade a partir de considerações epistemológicas (...) Uma inteligência familiarizada com o nosso Universo deveria ser capaz de conseguir todo o conhecimento da Física que nós atingimos por experimentação" (A. Eddington, *Relativity Theory of Protons and Electrons*, 1936, p. 327).

<sup>3</sup> A. M. Amorim da Costa, *Química, Uma ciência experimental? Aspectos históricos do Empirismo Racional in Problemas da Filosofia Química Contemporânea* (Coimbra, Coimbra Editora, 1988), pp. 103-115.

<sup>4</sup> *Estatutos Pombalinos da Universidade de Coimbra*, Liv. III, Pt.III, Tit.II, cp. II, 6

<sup>5</sup> *Idem*, Liv.III, Pt.III, Tit. III, cp. IV, 1-13.

<sup>6</sup> Joan. Ant. Scopoli, *Fundamenta Chemiae - Praelectionibus Publicis Accomodata* (Praga, Apud Wolggangum Gerlb, 1777).

<sup>7</sup> Jac. Reinboldi Spielmann, *Institutiones Chemiae - Praelectionibus Academicis Adcommodatae* (Argentorati, Ed. Joannem Godofredum Bauerum, 1766).

<sup>8</sup> Carta de 12 de Fevereiro de 1773 do Marquês de Pombal ao reitor-reformador in *Colecção Geral das Ordens*, fl. 92.

<sup>9</sup> J. A. Simões de Carvalho, *Memória da Faculdade de Filosofia* (Coimbra, Imprensa da Universidade, 1872), pg. 282.

<sup>10</sup> *Idem*, pg. 285.

<sup>11</sup> Heinrich Friedrich Link, *Voyage en Portugal depuis 1797 jusqu'en 1799* (Paris, Levraut, Schoell et C.ie Lib. ), Tom. I, pg. 393.

<sup>12</sup> Morveau, *Tractado das Affinidades Chimicas* (Coimbra, Real Imprensa da Universidade, 1793).

<sup>13</sup> *Idem*, pg. V.

<sup>14</sup> Thomé Rodrigues Sobral, *Jornal de Coimbra*, Vol. VII (1814), Part. I, pg. 286; *idem*, Vol. IX (1816), Part. I, pg. 305.

<sup>15</sup> Vicente Coelho da Silva Seabra e Telles, *Dissertação sobre a Fermentação em Geral e suas Espécies* (Coimbra, Real Imprensa da Universidade, 1787).

<sup>16</sup> Vicente Coelho da Silva e Seabra, *Dissertação sobre o Calor* (Coimbra, Imprensa Real da Universidade, 1788).

<sup>17</sup> Vicente Coelho de Seabra, *Elementos de Chimica* (Coimbra, Real Officina da Universidade, Part.I - 1788; Part. II - 1790).

<sup>18</sup> Vicente Coelho de Seabra, *Memória sobre os Prejuizos causados pelas sepulturas dos cadáveres nos templos e métodos de os prevenir* (Lisboa, José Mariano Velloso, 1800).

<sup>19</sup> Vicente Coelho de Seabra, *Nomenclatura Chimica Portuguesa, Franceza e Latina* (Lisboa, Off. da Casa Literária do Arco do Cego, 1801).

<sup>20</sup> Vicente Coelho de Seabra, *Elementos de Chimica, Part.I*, pp. 2-9.

<sup>21</sup> *Idem*, Part. I., pp. 9-10.

<sup>22</sup> *Idem*, Part I, p. VI.

<sup>23</sup> *Idem*, Part.I, p.VII.

<sup>24</sup> *Idem*, Part.I, p.VI.

<sup>25</sup> *Idem*, Part. I, p.VIII.

<sup>26</sup> *Idem*, Part. I, p. IX.

<sup>27</sup> *Idem*, Part. I, p.9.

<sup>28</sup> *Idem*, Part. I, p. 10.

<sup>29</sup> *Idem*, Part. I, pp. 55-56.

<sup>30</sup> *Idem*, Part.I, pp. 56-57.

<sup>31</sup> A. L. Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie* (Paris, 1789).

<sup>32</sup> Vicente Coelho de Seabra, *Elementos de Chimica, Part. I*, p. 57.

<sup>33</sup> *Idem*, Part. I, p. 52.

<sup>34</sup> Cit. in H. Margeneau, *The Nature of Physical Reality - A Philosophy of Modern Physics* (N. Y., McGrawHill Book C.ie, 1950), p. 99.



# Precisa

■ The Balance of Quality ■

**PRECISÃO SUÍÇA**  
DE 0,00001g A 40 Kg  
**COM AUTO-CALIBRAÇÃO**  
**E GARANTIA DE 2 ANOS**

 **labNORMA**

SEDE: Rua Infanteria Dezasseis, 41-2º - 1250 Lisboa  
Telf.: (01) 384 01 26/7 - Fax: (01) 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

# University Education of Chemists in Portugal

## I. EDUCATION AND TRAINING

### I.1. Access to Higher Education (University and Polytechnic)

Eligibility to apply for a place at an establishment of higher education depends on students having completed 12 years schooling (in principle from the ages of 6 to 18 years).

Access to higher education is limited, being conditioned by the existence of a *numerus clausus*, proposed annually by individual higher education establishments, for each of the degree courses administered by them. This proposal has to be approved afterwards by the Ministry of Education.

The candidate can indicate, by order of preference, up to a maximum of 6 combinations of higher education institutions and courses. Selection is centralised by the Ministry of Education, using a judicious formula, which takes into account the following parameters:

i) the marks of the last two years of secondary schooling.

ii) the marks of national entrance exams taken in one or two disciplines, which aim at correcting the divergencies in standards of the classifications given by the different secondary schools.

iii) the marks of yet another national entrance exam in two disciplines chosen by each establishment of higher education for admittance to each course. In the case of Chemistry, one of these disciplines is Mathematics and the other is, in general, Chemistry, although, in some exceptional cases it can be Physics.

The classifications obtained in the exams referred to in i) and ii) do not eliminate candidates, serving only to order them. Thus a student with good marks in i) who in ii) and iii) receives 0, or thereabouts (on a scale of 0 to 20, the same scale that is used for classification in the first degree both of the universities and polytechniques), still has a chance of entering higher education.

This system of access has the following consequences:

i) Only about 50% of candidates succeed in getting a place in one of the 13 state universities - including the Open University. (It should be emphasized that, in the last few years, there has been a great explosion of private universities, where, however, courses which involve an experimental component - like Chemistry - are virtually non-existent).

ii) In the case of combinations of degree course/higher education establishment which enjoy great national prestige, the majority of students admitted are those that chose such a combination as their first option.

iii) In the case of less prestigious combinations it is common to find that a percentage of the students admitted put that combination in 2nd, 3rd, 4th, 5th or 6th option. For example, a student who put as his or her 1st option, the degree course in Medicine at Coimbra university, putting as 2nd option, Chemical Engineering at Oporto, could end up by being placed in the Chemistry degree course at the University of Lisbon. As is evident, such a student would not feel very motivated.

iv) Since the polytechnics enjoy much less social prestige than the universities, it is a general rule that students who are placed in the polytechnics are those who did not succeed in getting a sufficiently high classification to enter university.

### I. 2. The Teaching of Chemistry at University Level

#### I.2.1. General Education (undergraduate level)

Degree courses in Chemistry exist in 9 of the 13 Portuguese state universities (see annex 1). Typically, these universities organize three kinds of Chemistry courses:

i) Chemistry courses in which Chemistry as science is the central objective. In some universities this course is referred to as "Chemistry -

scientific branch".

ii) Chemistry courses which include pedagogical content, intended to train teachers for secondary schools. In some universities this kind of Chemistry course is given together with a Physics course, and can include some specialisation in the final years of the course. In general, these courses are known as the "educational branch" of the Chemistry course, or Physics and Chemistry course.

iii) Chemistry courses with some industrial component, which, in general, are designated as Applied Chemistry, or Technological Chemistry.

Some universities only give one of these three variations (in general, the "educational branch") and some universities administer all of them.

An analysis of the teaching of Chemical Engineering in Portugal falls outside the scope of this report. In most Portuguese universities the teaching of Chemical Engineering is done according to what is customarily referred to as the "anglo-saxon" system. It should however be emphasized that the Chemical Engineering course administered by the Instituto Superior Técnico of the Universidade Técnica de Lisboa includes, for historical reasons, a variation called Chemical Engineering/Applied Chemistry, in which the Chemistry component is similar to that of the various degree courses in Chemistry in type iii), mentioned above.

The Portuguese education system grants wide liberty to the universities in organising degree courses (especially after the approval of a new law of University Autonomy in 1988). Consequently, existing university courses are far from uniform, in relation both to their curricula and duration - which can be 4 or 5 years (although the majority of students take longer to finish). The organization of the academic year also varies, although the semester system predominates. While some courses include industrial training, which can take up to a year, others do not. The "educational

branch" normally includes a 5th year in which the student begins to teach in a secondary school, supervised by the university teaching staff responsible for the course. As for systems of assessment, the diversity is total, not only among, but even within, different universities. Apart from some very general indications drawn up by a Pedagogical Council (on which students are represented), each member of the teaching staff is more or less free to establish the model of assessment in his or her discipline. Statistically, the written exam predominates, with some teachers demanding, in addition, an oral exam in order to clarify the mark in borderline cases. Some teachers also use the system of continuous evaluation, sometimes accompanied by a written final exam.

The diversity noted above prevents the presentation of a uniform curriculum for the teaching of Chemistry at university level. We therefore present, as an example, the structure of the Chemistry degree at the university of Coimbra, one of the universities which administers all of the three course variations noted above.

#### a. *Licenciatura* in Chemistry - Scientific branch

Duration: 4 years

Number of credit units required: 120

Distribution of credit units by scientific area:

Mathematics	16
Physical Chemistry	12
Physics	12
Others	5
Chemistry	75

The 75 credit units of Chemistry include 20 in disciplines chosen by the student, 12 in practical scientific training and 43 in fixed, obligatory disciplines covering fundamental areas of Chemistry.

#### b. *Licenciatura* in Chemistry - Education branch

Duration: 5 years

Number of required credits: 120

The 5th year is dedicated to professional pedagogical practice and training.

Distribution of credit units:

Mathematics	16
Physical Chemistry	9
Physics	16
Education Science	30
Chemistry	49

#### c. *Licenciatura* in Industrial Chemistry

Duration: 4 years

Number of credits required: 121

Distribution of credit units by scientific area:

Mathematics	16
Physical Chemistry	6
Physics	9
Chemical Technology	25
Chemistry	63
Economics	2

Merely in order to give an example of the aforementioned lack of uniformity, the *Licenciatura* in Technological Chemistry at Lisbon University lasts for 5 years, the final year comprising a period of practical training in Industry.

(see annex 2)

#### 1.3. The Teaching of Chemistry at Polytechnic Level

Polytechnic education represents one of two sides of Portuguese higher education and has been declared a priority by the Portuguese government. Characteristically, it has a strong regional component. There are about 20 Polytechnic Institutes in Portugal. They confer the degree of Bachelor after a course lasting three years, although the law allows them to prolong their programmes of study for two further years, in order to confer a diploma of more advanced studies, corresponding, for

practical purposes, to the *licenciatura* conferred by the universities. It is curious to note that within the 300 combinations of course/teaching establishment offered by higher polytechnic education, only one is explicitly referred to as Chemistry (Industrial Ceramics), administered by the university of Aveiro, and three as Chemical Engineering.

Despite the official political discourse concerning the necessity of and support for higher polytechnic education, it continues to be a fact that, for traditional cultural reasons, this kind of course carries little prestige and, in general, recruits as students those candidates who failed to obtain a place at university.

#### 1.4. Graduate Studies

##### 1.4.1 M.Sc Degree

The degree of Master was created in Portugal by the Ministry of Education in 1980, the legislation being revised in 1992. In accordance with the 1980 legislation, the maximum duration of a Master's degree was 4 years. The Master's degrees in the area of Chemistry were typically 3 years: a year of lectures and a maximum of 2 years to complete the research work and write a thesis. The year of lectures was, in general, divided into 2 semestres and the various disciplines were given in parallel in each semestre. In some cases, disciplines were given in blocks of lectures, especially when delivered by foreign professors invited to come to Portugal for that purpose. The assessment of this so-called "school part" of the Master's degree was done through exams which took place at the end of each semestre or at the end of each lecture block, according to the respective organization. Approval in all the exams was an indispensable condition of beginning research work. The thesis presented at the end was examined publicly by a jury and the final classification, if the thesis was approved, was "Good" or "Very Good".

The legislation of 1992 introdu-

ced some important alterations in this regime. One very significant change was the reduction of the maximum duration of the Master's degree (including "school part", research and thesis) to 2 years. The other important change was that this legislation emanating from the Ministry of Education only established very general principles regulating the Master's degree, leaving more detailed regulation to the universities, which, in turn, leave more detailed definition to the competence of each faculty within the same university.

The acceptance of a candidate for a Master's degree course is conditioned, in principle, by the obtention of minimum final classification of 14 marks (on a scale of 0 to 20) in the licenciatura. It is however possible to accept candidates with an inferior classification on the basis of a favourable report by those responsible for organising the course.

(see annex 3)

#### 1.4.2. Ph.D. (Doctorate)

The following can be accepted as students for doctorates:

- i) university graduates with a minimum final classification of 16
- ii) university graduates with a minimum final classification of 14, who have already obtained a Master's degree
- iii) university graduates with other final classifications whose intellectual capacity is guaranteed by their *curriculum vitae*

Work for the doctorate is based essentially on the elaboration of a thesis based on original research, only very rarely including the obligatory attendance of lectures. When completed, the thesis is examined publicly by a jury appointed for the purpose. If the candidate is approved the final classification has two grades "Distinction" (Distinção) and "Distinction Cum Laude" (Distinção e Louvor). In principle there is no maximum time limit for comple-

tion of the doctorate. This is, rather, conditioned by the length of time during which financial support is available. Until a few years ago the overwhelming majority of doctoral students already had contracts as teaching assistants at university. In such cases, the continuation of the contract depends on defending the thesis within six years of obtaining the contract, a period which can be extended by two years, habitually granted. The percentage of doctoral students without a university job, whose doctoral research was subsidised by a student grant used to be very small. This percentage has substantially risen in the last four years, mainly due to a policy directed at the formation of human resources financed by programmes involving a strong co-participation of funds from the European Community. The length of these student grants is 3 years, with the possibility of being prolonged for a further year.

As was already mentioned in the case of the Master's degree, the new legislation issued by the Ministry of Education in 1992, besides establishing very general principles for the doctorate, leaves the universities and, in the second instance, the various faculties within each university, free to regulate the process of admission and organization of the examination of the thesis. For instance, some universities opted for just one grade instead of the previous two.

The Portuguese system incorporates two, relatively specific situations, which perhaps deserve reference here:

- i) Once a teaching assistant in a given faculty has successfully defended his doctoral thesis within the period of time defined above he/she has the right to be automatically re-contracted as assistant professor in that faculty.
- ii) Although the first doctorates obtained on the basis of student grants (i.e. by people who do not have contracts as teaching assistants) are only now starting appearing and

although, also, this number is still relatively small, there is no evident inclination, on the part of the Portuguese Chemical Industry, to recruit professionals with this qualification. The same is actually true for people with M.Sc. degrees.

(see annex 4)

#### 1.4.3 Other Studies

Four years ago, a programme was initiated, also with the strong co-participation of funds from the European Community, to develop Portuguese Industry (PEDIP). In the area of this programme there exists the possibility - which has been much taken advantage of - to finance the work of young graduates in a university research group during a period of 2 years (without writing a final thesis), with the intention of preparing them to work in Industry. In the new version of PEDIP, which has just been approved, the involvement of Industry in this process has to be greater than it has hitherto been. It is now necessary for the candidate to have been working in Industry and a letter from Industry manifesting, in principle, an interest in the kind of formation proposed is considered insufficient to obtain finance for research.

### 1.5. Acceptance by the profession

In Portugal there is no professional association which registers Chemists, at any level of study (*bacharelato*, *licenciatura*, Master's degree or doctorate). The national scientific association (Sociedade Portuguesa de Química) has always been a scientific society and has no powers in any professional area. Under these conditions, all Chemists with the same academic qualification are subject to the same market conditions, the choice being that of the employer. As was already mentioned, employers in Chemical and other related industries show little willingness to recruit people with either Master's

degrees or doctorates.

The situation is different with regard to Chemical Engineering, since the professional title of Chemical Engineer is conceded not by the university but by a professional association, *Ordem dos Engenheiros*. With reference to the recruitment of people with Master's degrees and doctorates their situation is, however, the same as that of Chemists.

Continuous education is still in its initial stages in Portugal. In general, it is represented by short courses organised by the universities or, very much more recently, by the integration of some industrial employees in Master's degree courses, authorised by their employers.

## 2. NEW TRENDS IN EDUCATION IN CHEMISTRY

It is difficult, within the scope of this national report, to call attention to necessities specific to Portugal. We believe that the main necessities tend at this moment, to be universal. The principal problems which exist in the teaching of Chemistry at university level result mainly from three factors:

i) the exponential development of Chemistry, whether at the simple level of new facts or, much more important, at the level of the appearance of new sub-areas of chemical knowledge.

ii) the great expansion of university education, with the consequent appearance of new kinds of students who need to be motivated.

iii) a general climate which has established itself in which society, in symbiosis with the media, is only interested in what is immediately applicable and, lacking scientific bases, blindly supports new fashions.

The challenge is to produce a new curriculum, no longer than the present undergraduate course, which reconciles a solid basic training according to a problem-solving perspective with a first approach to

the new, emerging areas and with the transmission of a sufficient number of facts consistent with a training in Chemistry.

Additional problems in Portugal which make the resolution of this situation more difficult is the poor training of students in Chemistry at the time they enter the university and their poor command of the English language, as most of the text books used are written in this language. The lack of industrial experience can also be a problem, whether from the point of view of the employer or of the young Chemist. The experience of sandwich courses should be evaluated from this perspective.

## 3. SUGGESTIONS

On an experimental basis, and for those universities that wish to adhere, to begin a course of Chemistry (at undergraduate level) which has a curriculum in common with various countries. The exchange of professors and students could then occur more easily, despite the eventual linguistic barriers.

<sup>1</sup> The term Licenciatura is the title given to the first degree conceded by Portuguese universities

### Appendix 1 Degrees in chemistry in portuguese public universities<sup>a</sup>

#### 1. Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro

- Physics and Chemistry (educational branch)

#### 2. Universidade do Minho

- Physics and Chemistry (educational branch)
- Chemistry (branch of control of quality of textile materials)
- Chemistry (branch of control of quality of plastic materials)

#### 3. Universidade do Porto

- Chemistry (scientific branch)
- Chemistry (educational branch)

#### 4. Universidade da Beira Interior

- Industrial Chemistry

#### 5. Universidade de Aveiro

- Physics and Chemistry (educational branch)
- Food Chemistry
- Chemistry (analytical chemistry branch)

#### 6. Universidade de Coimbra

- Chemistry (scientific branch)
- Chemistry (educational branch)
- Industrial Chemistry

#### 7. Universidade de Lisboa

- Chemistry (scientific branch)
- Chemistry (educational branch)
- Technological Chemistry

#### 8. Universidade Nova de Lisboa

- Applied Chemistry

#### 9. Universidade Técnica de Lisboa\*

- \*Instituto Superior Técnico
- Chemical Engineering (branch of Applied Chemistry)

#### 10. Universidade de Évora

- Physics and Chemistry (educational branch)

#### 11. Universidade do Algarve

- Physics and Chemistry

#### 12. Universidade da Madeira

- Chemistry (scientific branch)
- Chemistry (educational branch)

<sup>a</sup> Biochemistry degrees are not included

\*This is a degree in Chemical Engineering. However the content of Chemistry in the curriculum is high enough to include it in the list of the degrees in chemistry.

Source: Ministry of Education, Guia de acesso ao Ensino Superior

### Appendix 2 Examples of curricula for first degree in chemistry (licenciatura in some of the portuguese public universities)

Nota: Este apêndice é omitido, dado que os currículos descritos foram publicados em números recentes do *Química*.

#### Appendix 3

### M. Sc. Degree courses currently running in Portuguese public universities

#### Universidade do Minho

- Methodology of Teaching of Physics
- Chemistry (pedagogical branch)

#### Universidade de Aveiro

- Physics and Chemistry (pedagogical branch)

**Universidade de Coimbra**

• Physics and Chemistry (pedagogical branch) Chemistry (scientific branch, with specialization in Organic or Inorganic or Physical Chemistry)

**Universidade de Lisboa**

• Physical Chemistry (specialization in physical chemistry of ionic processes in gas phase, in physical chemistry of ionic processes in solution and in physical chemistry of materials)

**Universidade Nova de Lisboa**

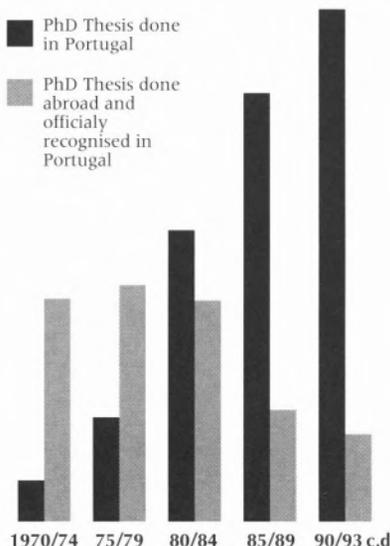
Technological organic chemistry

**Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico**

• \*Chemical Engineering - Applied Chemistry

\* Although being an M Sc in Chemical Engineering, over 90% of its curriculum is in Chemistry

Appendix 4  
**Number of Ph.D.Theses in chemistry<sup>a</sup> done in Portugal or done abroad and officially recognised in Portugal<sup>b</sup>**



a. It includes also Biochemistry and Chemical Engineering when the main emphasis of the theses is in Chemistry

b. Source: Data up to 1985- A R.Dias *et al* *Jornal da Educação* November, 1986. Data after 1985- Teresa Duarte, Instituto de Prospectiva, private communication

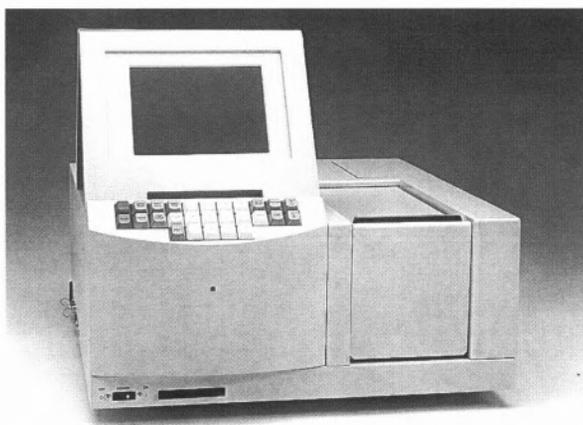
c. Figures not available yet for 1994

d. Although the average of Ph D Theses done in Portugal for this period is ca 18/year it is interesting to notice the following trend: 1990-13, 1991-9, 1992-19, 1993-32

A. Romão Dias  
Instituto Superior Técnico,  
Universidade Técnica de Lisboa

Maria Helena Garcia  
Faculdade de Ciências,  
Universidade de Lisboa

## ESPECTROFOTÓMETRO MODELO U2001 DA HITACHI



- Duplo feixe.
- Monitor incorporado.
- Traçado de espectros e impressão de resultados e curvas em impressora Epson.
- Possibilidade de verificação das performances do aparelho usando a carta GLP/GMP permitindo ao utilizador o cumprimento das normas ISO 9000 e GLP/GMP.
- Conjunto completo e diversificado de acessórios.



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

# Banhos do Doutor Lourenço

RAMALHO ORTIGÃO

O edifício em que existe o estabelecimento de banhos sulphureos, fundado em 1868 pelo dr. Agostinho Vicente Lourenço, foi mandado construir pela administração da Santa Casa da Misericórdia de Lisboa como o intuito de aproveitar as águas do Arsenal da Marinha.

Este edifício está situado no bôco do Carvalho, perto do largo de S. Pedro. O interior do estabelecimento é formado de tres pavimentos. No andar terreo ha uma espaçosa sala rodeada de quartos e ornada de columnas de ferro que sustentam as galerias dos dois pavimentos superiores. Esta sala é illuminada por uma grande e elegante claraboia, que serve igualmente para ventilar o edificio.

As duas galerias dão acesso para os banhos do segundo e do terceiro pavimento. Aos lados das galerias ha dois corredores que dão communicação para outros camarins igualmente de banho, perfazendo o numero de sessenta gabinetes, onde diariamente se podem ministrar mil banhos, abrindo-se o estabelecimento ás cinco horas da manhã e fechando-se ás seis horas da tarde.

Os quartos de banho são espaçosos e têm uma ou duas tinas de zinco, forradas exteriormente de madeira envernizada.

As maquinas de aspiração e elevação das aguas, as de lavagem, enxugo e cylindragem da roupa estão collocadas no pavimento terreo.

A agua vem do Poço do Arsenal para os banhos do estabelecimento movida por uma bomba a vapor e conduzida por uma encaenação de mil metros de extensão, feita de manilhas de barro vidrado.

A comissão encarregada pelo governo de estudar em 1869 os banhos sulphureos do dr. Agostinho Vicente Lourenço diz, ácerca das respectivas aguas, o seguinte:



Banhos do Dr. Lourenço, a S. Paulo

“A agua sulphurea que chega ao estabelecimento dos banhos tem em cada litro uma quantidade de sulphydrico tres vezes superior á das aguas das Caldas da Rainha, as mais estimadas no reino como aguas sulphureas, e são mais ricas que todas as aguas do continente do reino e quasi todas as *sulphureas salinas* conhecidas na Europa.»

Segue o mapa comparativo em que as aguas dos Banhos do Doutor Lourenço figuram como contendo em 1:000 grammas de agua 0gr,0253743 de acido sulphydrico.

O relatorio acrescenta:

«A comissão não querendo alongar muito este relatorio deixa de apresentar um mappa completo das principaes aguas sulphureas estrangeiras, e menciona sómente duas d'ellas, a de Enghien e a de Uriage, porque, esta, principalmente, tem notavel analogia com a agua do Arsenal.

#### ENGHIEN

Acido sulphydrico livre

Fonte de Peligot... 0gr,015695, agua 1 litro

Fonte de la Pecherie 0,046281, agua 1 litro

#### URIAGE

Acido sulphydrico livre... 0gr, 01597, agua 1 litro.»

Esta ultima agua sulphureosa (a de Uriage) deixa, pela evaporação de um litro, um residuo solido de 15gr,2792, formado de carbonato de cal e magnesia, sulphato de cal, magnesia e soda, iodureto de calcio, e principalmente chlorureto de sodio, que ascende n'um litro a 7gr,23617. Deve pois comparar-se com a agua do Arsenal, posto que o residuo solido d'esta agua possa attingir o dobro e talvez mais. A agua de Uriage, attentos os saes que contém, é a mais mineralizada de França.

No estabelecimento alludido, em que se encontram tambem simples banhos de limpeza, custa cada banho sulphureo, sem roupa, 400 réis. Vende-se para fóra do estabelecimento cada 32 litros de agua por 100 réis. São gratuitos os banhos para os soldados, para os marinheiros e para os portadores de um attestado authentico de pobreza.

Os banhos do Doutor Lourenço são muito preconizados, principalmente na cura dos lymphatismos e das nevalgias.

in Ramalho Ortigão, *Banhos de Caldas e Águas Mineraes, Porto, 1875.*

# “Destilação: da Escala Laboratorial para a Escala Industrial”

GABRIELA BERNARDO-GIL, MIGUEL CASQUILHO\*

A destilação é o processo de separação de misturas líquidas mais utilizado na indústria e também no laboratório. Baseia-se na diferença das composições dos componentes em fase líquida e na fase de vapor que a acompanha, a certa pressão e temperatura.

As operações de separação atingem os seus objectivos pela criação de duas ou mais zonas coexistentes que diferem em temperatura, pressão, composição e ou estado de fase. Cada espécie molecular na mistura a separar reage numa maneira própria a diferentes ambientes impostos por estas zonas. Consequentemente, à medida que o sistema tende para o equilíbrio, cada espécie estabelece uma concentração diferente em cada zona, o que resulta numa separação entre as espécies.

A transferência de massa inerte à destilação dá-se simultaneamente, quer da fase líquida para a fase vapor por vaporização, quer da fase vapor para a fase líquida por condensação. Devido ao facto de, no equilíbrio, as pressões de vapor dos vários componentes serem diferentes, a transferência de massa resulta num aumento da composição do componente mais volátil na fase vapor e num aumento da composição do componente menos volátil na fase líquida.

A destilação é uma técnica útil para separar um líquido de impurezas que o acompanhem, as quais tenham diferentes pontos de ebulição ou não sejam voláteis. Igualmente, quando produtos não-voláteis solúveis num solvente são dele isolados por evaporação, o solvente pode ser recuperado por condensação.

Para que um líquido destile, tem de ser aquecido até à ebulição. À medida que o líquido é aquecido, a sua pressão de vapor aumenta até que iguala a pressão aplicada (por exemplo, a pressão atmosférica), sendo o ponto de ebulição, como se sabe, a temperatura a que a sua pressão de vapor iguala a pressão de trabalho. Quando uma substância pura é destilada a pressão constante, a temperatura do vapor que destila permanece

constante durante o processo, se for fornecido calor suficiente para assegurar uma taxa de destilação uniforme e se se evitar o sobreaquecimento.

## FUNDAMENTOS DO EQUILÍBRIO DE FASES

Imagine-se um recipiente fechado contendo um líquido puro e espaço sobrenadante à pressão atmosférica. A uma dada temperatura, algumas das moléculas líquidas possuem energia suficiente para se libertarem da superfície e passam para o estado vapor; por outro lado, as moléculas na fase vapor colidem entre si, com a superfície líquida e com a parede do reservatório, condensando. A pressão (mensurável por um manómetro colocado no gás) que se estabelece quando se atinge o equilíbrio termodinâmico entre a fase vapor e a fase líquida de um componente puro denomina-se *pressão de vapor* do componente puro ou *pressão de saturação* ( $P^s$ ) e depende da temperatura.

Com base em extensiva experimentação, foram desenvolvidas correlações para o cálculo da pressão de saturação, sendo a mais vulgar a designada de Antoine, que possui três parâmetros,  $A$ ,  $B$  e  $C$ , dependentes da substância:

$$\log_{10} P^s = A - \frac{B}{t + C} \quad (1)$$

Esta equação é dimensional, dependendo os valores dos seus parâmetros ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) das unidades utilizadas para a pressão e a temperatura. Por exemplo, para a água, e com  $t$  em °C, esses valores são  $A = 7,9668$ ,  $B = 1668,210$  e  $C = 228,00$ , vindo  $P^s$  em mm Hg [1]. No sistema internacional (SI), por exemplo, e com logaritmo neperiano e  $t$  em K, concluir-se-ia por cálculo tomarem esses parâmetros os valores  $A = 16,3292$ ,  $B = 3841,195$  e  $C = -45,15$ , sendo  $P^s$  em kPa.

Se, no recipiente fechado, se introduzir uma mistura líquida binária (componentes  $a$  e  $b$ ), a uma temperatura constante, evaporam-se mais

moléculas do componente que tem maior pressão de vapor. Assim, a fase vapor ficará mais rica no componente mais volátil e a fase líquida mais rica no componente menos volátil. A pressão total do sistema ( $P$ ) será a soma das pressões exercida pelo componente  $a$  ( $p_a$ , pressão parcial de  $a$ ) e exercida pelo componente  $b$  ( $p_b$ , pressão parcial de  $b$ ):

$$P = p_a + p_b \quad (2)$$

Considerando a hipótese de as fases serem ideais, a pressão parcial do componente  $a$  é proporcional à sua fracção molar na fase líquida,  $x_a$ , sendo o factor de proporcionalidade a pressão de vapor dessa substância pura à temperatura considerada,  $P_a^s$ , facto traduzido pela *lei de Raoult*:

$$p_a = P_a^s x_a \quad (3)$$

A pressão parcial do componente  $a$  é igualmente proporcional à sua fracção molar na fase vapor,  $y_a$ , sendo a constante de proporcionalidade a pressão total do sistema, o que é representado pela *lei de Dalton*:

$$p_a = P y_a \quad (4)$$

O quociente entre a pressão parcial e a fracção molar na fase líquida do componente  $a$  denomina-se *volatilidade* desse componente ( $\alpha_a$ ):

$$\alpha_a = \frac{p_a}{x_a} = P \frac{y_a}{x_a} \quad (5)$$

A volatilidade relativa de um componente  $a$  em relação a um componente  $b$ ,  $\alpha_{ab}$ , é o quociente entre as volatilidades dos dois componentes.

$$\alpha_{ab} = \frac{P y_a / x_a}{P y_b / x_b} = \frac{P_a^s}{P_b^s} \quad (6)$$

Numa mistura binária (isto é, considerada como constituída só por dois componentes), é, necessariamente,  $x_b = 1 - x_a$  e  $y_b = 1 - y_a$ , respectivamente nas fases líquida e vapor. Se a volatilidade relativa se

assumir mantida constante, é fácil determinar a fracção molar na fase vapor a partir da fracção molar na fase líquida:

$$y_a = \frac{\alpha_{ab} x_a}{1 + (\alpha_{ab} - 1)x_a} \quad (7)$$

Se a lei de Raoult se mantiver aplicável, a volatilidade relativa é igual à razão entre as pressões de vapor dos dois componentes:

$$\alpha_{ab} = P_a^s / P_b^s \quad (8)$$

Para o projecto de colunas de destilação é vulgar utilizarem-se os denominados coeficientes  $K$ :

$$K_a = y_a / x_a \quad (9)$$

Na prática, existem exemplos de sistemas que se comportam como quase ideais e outros que são francamente não ideais. De entre estes, podemos referir os denominados *azeótropos homogêneos* e os *azeótropos heterogêneos*. O ponto azeotrópico é caracterizado pela igualdade de composições entre a fase líquida e a fase vapor (não "funcionando", assim, a destilação neste caso). No ponto azeotrópico, no caso de azeótropos homogêneos, o vapor está em equilíbrio com uma só fase líquida, enquanto que, para os azeótropos heterogêneos, o vapor está em equilíbrio com duas fases líquidas.

Nas Figuras 1 a 4, estão representadas curvas de equilíbrio de misturas de álcoois e água que possuem as características referidas. O sistema metanol-água (Figura 1) tem um comportamento que podemos designar por normal; os sistemas etanol-água (Figura 2) e 1-propanol-água (Figura 3) apresentam azeotropia homogênea, enquanto que a mistura 1-butanol-água (Figura 4) apresenta azeotropia heterogênea.

Se a fase líquida apresentar um comportamento não-ideal, o que é frequente, a Equação 3 transforma-se em:

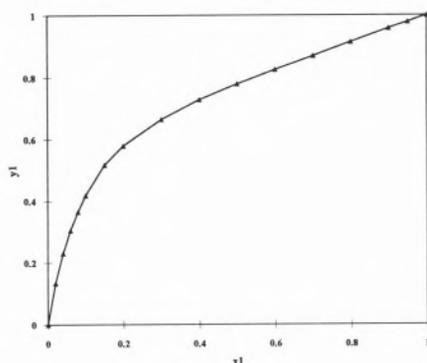


Fig. 1 - Curva de equilíbrio da mistura metanol (1)-água (2)

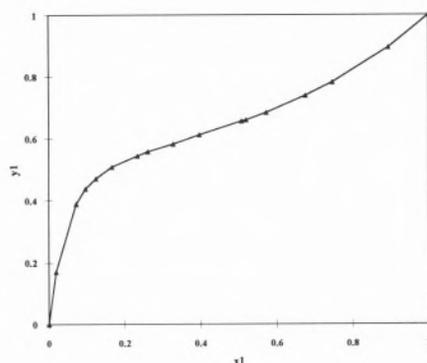
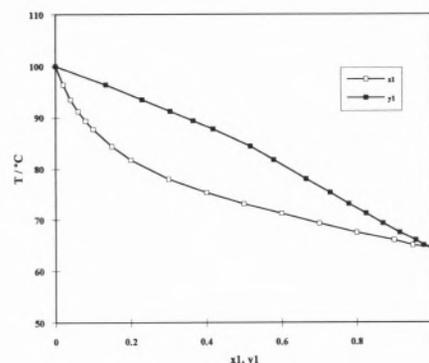


Fig. 2 - Curva de equilíbrio do sistema etanol (1)- água (2) [2].

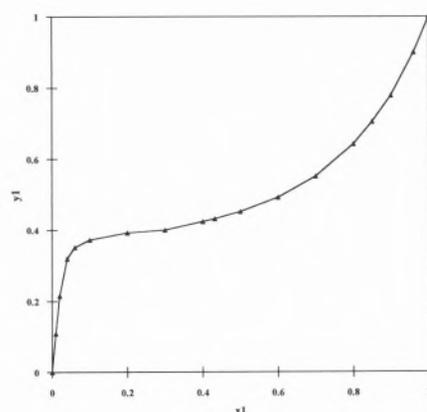
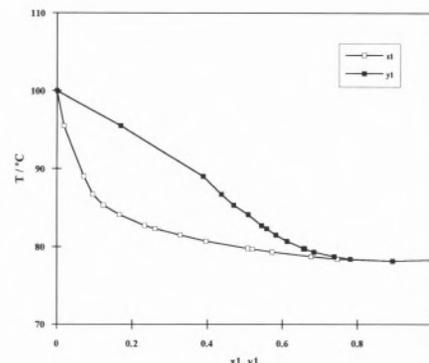


Fig. 3 - Diagrama de equilíbrio do sistema 1-propanol (1)-água (2) [2].

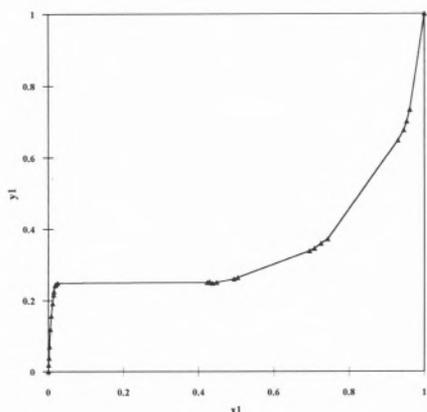
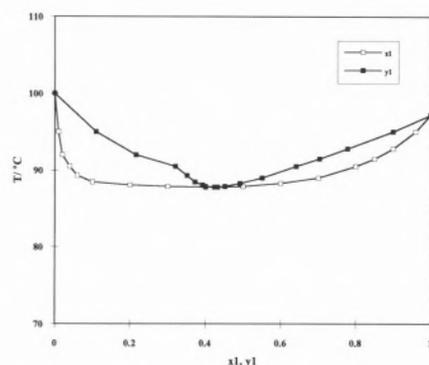
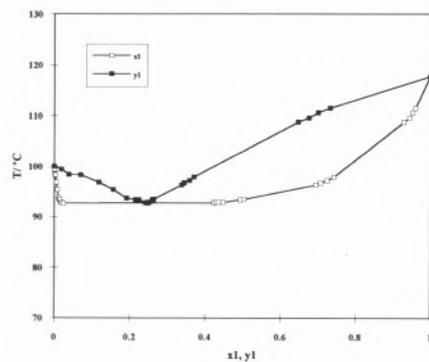


Fig. 4 - Diagrama de equilíbrio do sistema 1-butanol (1)-água (2) [3].



$$p_a = \gamma_a P_a^s x_a \quad (10)$$

em que  $\gamma_a$  é o coeficiente de actividade do componente  $a$ .

Existem várias correlações, empíricas e semi-empíricas (sendo as mais vulgares as de van Laar, Margules, de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC), para a determinação dos coeficientes de actividade em função das condições: composição, pressão e temperatura [4].

## TIPOS DE DESTILAÇÃO

A destilação pode ser conduzida por um de dois métodos principais. O primeiro baseia-se na produção dum vapor por ebulição da mistura líquida a separar e condensação da fase vapor sem permitir que qualquer líquido regresse à caldeira contactando com o vapor; o segundo método baseia-se no regresso de parte do condensado (conhecido por *refluxo*) à caldeira sob condições tais que esse líquido é posto em contacto íntimo com o vapor que sobe para o condensador.

O tipo básico desta operação é a *destilação simples*. Se unicamente estiver presente uma carga inicial, esta é uma forma de *destilação descontínua* ("batch distillation") e as composições do resíduo e do produto (vapor) variam com o tempo. Trata-se da chamada *destilação diferencial*. Se, em contrapartida, a alimentação ao processo for contínua, com contínua remoção dos produtos líquido e vapor, então temos uma *destilação "flash"* (ou "*flash*" de equilíbrio). Estes dois tipos de destilação incluem-se no primeiro dos dois métodos acima referidos.

No segundo método insere-se a *destilação fraccionada*, ou *fraccionação*, usada para separar várias substâncias voláteis duma mistura, como por exemplo a separação do petróleo nas suas numerosas fracções. O vapor da mistura ebuliente é passado através duma coluna vertical que, em certas unidades industriais, pode ir além de 60 m de altura e até vários metros de diâmetro (veja-se a Figura 11 que mostra uma parcela

de uma coluna de grande diâmetro). As contínuas condensação e reevaporação causam mudança na composição e na temperatura, até se obter um vapor puro (para efeitos práticos) no topo. Cada componente (ou "fracção") da mistura é sucessivamente obtido no processo e pode, se for caso disso, ser retirado a diferentes alturas da coluna.

Presentemente, a maioria dos processos de destilação industrial são contínuos, com uma corrente de produto rica em componentes com pontos de ebulição baixos (isto é, os componentes mais voláteis), ou seja o *destilado* ou corrente de *topo*. Uma parte desta corrente pode ser devolvida (após condensação) ao processo de destilação como *refluxo*. A outra corrente de produto, com os componentes menos voláteis, sai pela base da coluna, como *resíduo* ou corrente de *base*.

Quando a destilação convencional não é eficaz, pode adicionar-se uma outra substância escolhida de modo a interagir com os componentes presentes de forma a melhorar a sua separabilidade. Se esta substância for um líquido relativamente não-volátil fornecido à coluna, nomeadamente como parte (ou todo) do refluxo, e que sairá na base, temos uma *destilação extractiva*. Se a substância forma um *azeótropo* com um ou mais componentes, temos uma *destilação azeotrópica*; esta substância pode sair da coluna pelo topo (azeótropo de baixo ponto de ebulição) ou pela base (azeótropo de alto ponto de ebulição).

Em casos de elevados pontos de ebulição dos componentes a separar, nomeadamente para evitar decomposições ou alterações químicas (como polimerizações), recorre-se frequentemente à *destilação sob vácuo*, podendo este ser apenas uma pequena redução da pressão de trabalho. Este é um processo que se usa na tecnologia de refinação dos óleos alimentares para evitar a sua degradação térmica quando se efectua a desodorização *por arrastamento com gás inerte*.

Outro método de reduzir a tem-

peratura de operação, com a vantagem de utilizar equipamento mais simples é a *destilação por arrastamento com vapor* que ocorre quando uma corrente de vapor é introduzida para reduzir as pressões parciais efectivas a que a destilação se dá.

Os tipos de destilação enumerados são, em seguida brevemente apresentados.

## DESTILAÇÃO DIFERENCIAL

Neste processo, o vapor formado pela ebulição do líquido é imediatamente retirado do sistema, considerando-se que cada massa de vapor produzido num curto espaço de tempo está em equilíbrio com o líquido. Como o vapor é mais rico no componente mais volátil, o líquido que fica torna-se sucessivamente mais pobre nesse constituinte, acarretando uma progressiva variação da composição do produto. Embora em cada instante o vapor esteja em equilíbrio com o líquido, a totalidade do vapor produzido não está em equilíbrio com o líquido residual.

O caso prático mais comum do uso deste tipo de destilação é a purificação de produtos em regime descontínuo, que pode ser efectuada utilizando apenas um balão aquecido onde se coloca a substância a purificar, logo seguido de um condensador, para condensar o vapor que se volatilizou; ou utilizando, a seguir ao balão, uma coluna (de pratos ou com um enchimento). Pode incluir-se na destilação diferencial a destilação do bagaço de uvas para a obtenção de aguardente.

## DESTILAÇÃO POR ARRASTAMENTO COM VAPOR

Como se disse, quando o material a ser destilado tem um ponto de ebulição elevado ou quando, se se utilizar a destilação directa, há o perigo de haver decomposição por efeito da temperatura, pode recorrer-se à destilação por arrastamento com vapor.

O vapor passa directamente pelo líquido no ebulidor, "arrastando" a substância a ser destilada, que convém tenha uma solubilidade baixa no vapor ou seja mesmo imiscível com ele. Uma mistura de vapor e material vaporizado é recolhida e condensada, e as fases líquidas originadas, cada uma contendo um dos componentes, são separadas por gravidade. Embora qualquer gás inerte possa ser utilizado, normalmente usa-se vapor de água por uma questão económica.

Exemplos de aplicação da destilação por arrastamento com vapor de água são a obtenção de aromas (óleos essenciais) e outros produtos, nomeadamente antioxidantes, que podem ser utilizados nas indústrias alimentar, farmacêutica, de perfumaria ou cosmética, pela passagem de vapor de água por um leito de plantas, caules, folhas ou flores. Os extractos obtidos são, normalmente, misturas de muitos componentes.

Uma outra aplicação típica é a destilação da resina do pinheiro. O vapor de água é injectado no leito de resina, arrastando a aguarrás, que é um líquido à temperatura ambiente, ficando no destilador o pez, um sólido à temperatura ambiente.

### DESTILAÇÃO "FLASH" OU DE EQUILÍBRIO

A destilação "flash", normalmente realizada em regime contínuo, consiste na vaporização parcial do líquido, de tal modo que vapor e líquido residual se encontram em equilíbrio. A mistura de vapor e líquido sai do destilador, separando-se de seguida vapor e líquido, com imediata condensação do vapor.

A destilação "flash" é vulgarmente utilizada para a separação de componentes que possuam diferenças consideráveis entre os pontos de ebulição. No entanto, não é eficiente para a separação de componentes que tenham volatilidades próximas, porquanto nesse caso tanto o vapor condensado como o líquido residual serão impuros. Através de redestila-

ções sucessivas, poder-se-ão obter apenas pequenas quantidades de componentes quase puros, pelo que este método não é eficaz para destilações industriais. O método adequado para esse fim usa o denominado princípio da *rectificação*.

### DESTILAÇÃO CONTÍNUA COM RECTIFICAÇÃO

Uma coluna de destilação para funcionamento em contínuo, com rectificação, é constituída por uma série de elementos, vulgarmente chamados *pratos*, colocados uns sobre os outros, com espaçamento constante, que se consideram *andaes de equilíbrio*. Com a numeração habitual dos pratos, de cima para baixo, designa-se por *de topo* o prato nº. 1 e por *de base* o de ordem  $N$ . Em cada prato, de ordem  $n$ , entram duas correntes, uma líquida, de caudal (molar)  $L_{n-1}$  (do prato superior), e outra de vapor, de caudal  $V_{n+1}$  (do prato inferior), e saem outras duas correntes, uma líquida, de caudal  $L_n$  (para o prato inferior) e outra de vapor, de caudal  $V_n$  (para o prato superior). Em cada prato, dá-se um contacto íntimo entre líquido e vapor, admitindo-se, portanto, que as correntes que saem de cada prato estão em equilíbrio (fracções molares  $y_n$  no vapor e  $x_n$  no líquido).

A Figura 5, que mostra o diagrama de equilíbrio duma mistura a tratar, ilustra o mecanismo da rectificação, estando nela representadas as

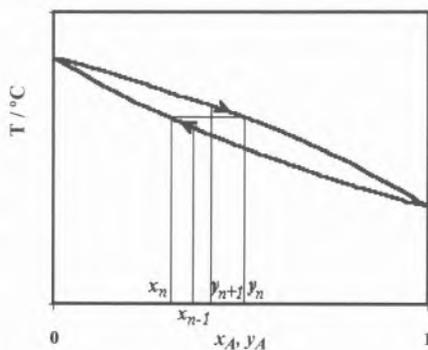


Fig. 5 – Diagrama de equilíbrio, mostrando o mecanismo da rectificação.

fracções molares das quatro correntes relativas ao prato  $n$ .

Como se disse, as correntes que saem do prato estão em equilíbrio, mas as que entram no mesmo prato não estão. Quando o vapor do prato  $n+1$  e o líquido do prato  $n-1$  contactam, as suas concentrações tendem para o equilíbrio, como indicam as setas. Parte do componente mais volátil,  $A$ , vaporiza, diminuindo a composição do líquido, de  $x_{n-1}$  para  $x_n$ , e parte do componente menos volátil,  $B$ , condensa, aumentando a concentração do vapor, de  $y_{n+1}$  para  $y_n$ . Como as correntes líquidas estão no seu *ponto de bolha* (prestes a vaporizar) e as de vapor no seu *ponto de orvalho* (prestes a condensar), o calor necessário para vaporizar o componente  $A$  deve ser fornecido pelo calor produzido na condensação de  $B$ .

Cada prato na coluna funciona como dispositivo de transferência, no qual o componente  $A$  é transferido para a corrente de vapor e o componente  $B$  para a corrente líquida. Como as concentrações do componente mais volátil,  $A$ , no vapor e no líquido aumentam de baixo para cima na coluna, a temperatura diminui concomitantemente.

Na Figura 6, mostra-se o esquema duma coluna de destilação fraccionada.

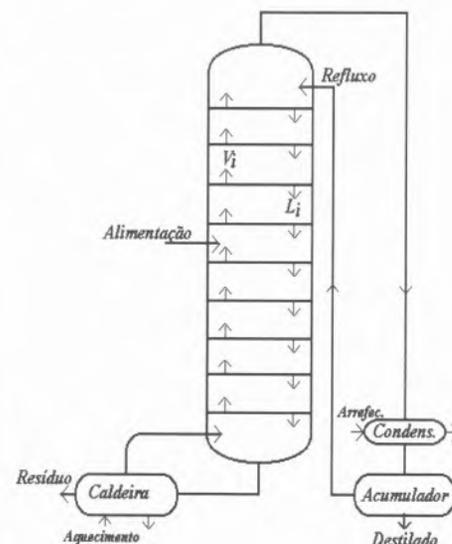


Fig. 6 – Esquema duma coluna de destilação fraccionada.

onada contínua. A alimentação à coluna de destilação pode ser efectuada na base, dando-se, nesse caso, apenas o processo de rectificação, ou seja, obtendo-se puro apenas o componente mais volátil (no topo). No entanto, a alimentação que pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de ambos, é, normalmente, efectuada num certo ponto da coluna, o *prato de alimentação*, conseguindo-se, assim, estabelecer duas zonas, designadas de *rectificação* e *esgotamento*. Mediante um mecanismo de sucessivos equilíbrios que se estabelecem ao longo da coluna, obter-se-á, no topo, uma corrente aproximadamente pura do componente mais volátil e, na base, uma corrente também praticamente pura do componente menos volátil.

A corrente que sai do prato de topo é conduzida para um *condensador*. Parte da corrente condensada regressa à coluna, constituindo o *refluxo*, e a restante é retirada como produto de topo ou *destilado*. Na base, o líquido descendente é revaporizado na caldeira e, parcialmente, reconduzido à coluna. O restante constitui o produto de base, ou *resíduo*.

Note-se que, em vez de pratos, pode haver *enchimento*, com finalidade semelhante (de "sede" de contacto) e, para efeito de cálculo, relacionáveis através do conceito de *altura equivalente a um prato teórico* (na literatura, HETP).

## DESTILAÇÕES AZEOTRÓPICA E EXTRACTIVA

Se bem que a destilação fraccionada seja uma operação eficaz para a separação de misturas de componentes voláteis, tanto à escala laboratorial como à escala industrial, frequentemente, ela, por si só, é impraticável. Pode, então, ser necessário recorrer quer a destilação azeotrópica, quer extractiva.

Em geral, a volatilidade dum componente aumenta com a sua pressão de vapor e diminui com o aumento do peso molecular (isto é, massa molecular) e do ponto de ebu-

lição. Compostos com pontos de ebulição próximos conduzem a destilações muito difíceis, como é o caso, por exemplo, do par benzeno+ciclohexano, com pontos de ebulição de 80,10 e 80,74 °C, respectivamente, que exige colunas com 100 ou mais pratos teóricos.

A ideia subjacente a estes tipos de destilação é a modificação das volatilidades dos componentes da mistura a separar, o que se consegue mediante adição de certas substâncias, que, conforme os casos, se designam por *arrastador*, *aditivo* ou *solvente extractivo*.

Um exemplo de destilação azeotrópica é a separação entre a água e o etanol. Uma destilação fraccionada de misturas etanol+água conduz à obtenção de etanol a perto de 95%. A purificação posterior do etanol pode ser conseguida através duma destilação azeotrópica, introduzindo como arrastador, por exemplo, benzeno, tolueno ou tricloroetileno. Neste último caso, o resíduo contém apenas etanol e uma pequena fracção do arrastador, que é, em seguida, separado por uma destilação simples.

Na destilação extractiva, ao contrário da azeotrópica, a substância a adicionar não deve formar azeótropos com qualquer dos componentes da mistura, mas ser facilmente separável destes. Como exemplos de destilações extractivas, citam-se os casos da separação de aromáticos a partir de misturas parafínicas, usando diversos solventes (furfural, fenol, anilina) e a separação de butanos e butenos, com furfural.

## EFICIÊNCIAS

Para traduzir os pratos "ideais" numa coluna de destilação em pratos reais, é necessário conhecer a *eficiência* do prato. Usam-se três tipos de eficiência: (1) global, que corresponde à coluna no seu todo; (2) de Murphree, que se refere a um único prato; e (3) local, respeitante a um ponto específico num prato (que não referiremos).

A eficiência *global*,  $\eta_0$ , é fácil de usar mas é a menos fundamentada.

Define-se como a razão do número de pratos ideais necessários numa coluna para o número real de pratos. Por exemplo, se se prevêem 8 pratos ideais e se a eficiência de prato for 60 %, o número real de pratos é  $8/0,60 = 13,3$ , logo, 14 (porquanto 13 não cumpririam a separação pretendida).

A eficiência de Murphree,  $\eta_M$ , é definida por

$$\eta_M = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (11)$$

em que  $y_n$  é fracção molar efectiva do componente mais volátil na fase vapor que sai do prato  $n$ ,  $y_{n+1}$  é a fracção molar do componente mais volátil na fase vapor em equilíbrio com o líquido que sai (desce) do prato  $n$ .

Em colunas pequenas, o líquido num prato está suficientemente agitado pelo fluxo de vapor através das perfurações dos pratos para que não haja heterogeneidades na concentração do líquido à medida que atravessa o prato. A concentração do líquido que desce é a do líquido que está em todo o prato. Nestas condições de homogeneidade, a eficiência não ultrapassa 100%, como seria de esperar.

Em colunas maiores, o líquido não está completamente misturado, havendo heterogeneidade de concentração. Pode-se concluir teoricamente, sem dificuldade, com base nesta heterogeneidade, que a eficiência de Murphree pode chegar a ser superior a 100%, resultado que, de há muito, tem sido observado em colunas de grandes dimensões.

Embora se tenham feito estudos minuciosos sobre a eficiência de pratos, a sua estimativa é fortemente empírica. Conhecem-se, contudo, os factores mais influentes, que permitem atender às situações mais típicas.

A condição mais importante para obter eficiências satisfatórias é o bom funcionamento dos pratos. É essencial um contacto adequado e íntimo entre o vapor e o líquido. Perturbações como a excessiva formação de espuma ou arrastamento, má distribuição do vapor (devida a estabelecimento de caminhos prefe-

renciais), gotejamento, reduzem a eficiência.

A eficiência de prato é uma função da taxa de transferência de massa entre líquido e vapor. Os métodos de cálculo das eficiências de Murphree estão descritos [5], situando-se os valores típicos na gama de 0,60 a 0,75.

**DIMENSIONAMENTO DE COLUNAS**

A altura duma coluna de destilação é determinada pelo número real de pratos ou por uma altura de enchimento equivalente. No primeiro caso, encontram-se facilmente referenciados métodos de determinação do espaçamento entre pratos [7], sendo o valor típico cerca de 20 cm.

A resolução das equações dos balanços de massa, de energia e de equilíbrio ao longo da coluna permitem determinar o número de pratos, bem como os perfis de temperatura, composição, pressão e outras variáveis. Este sistema de equações é vulgarmente conhecido por equações MESH, de "Massa", "Equilíbrio", "Soma" (de relações de fracções molares) e "H" (para designar a entalpia). A sua resolução é bastante difícil por se tratar de equações implícitas e não-lineares, pelo que têm sido desenvolvidos vários métodos de resolução, mais ou menos rigorosos e com capacidade de convergência adequada às diferentes situações.

**M**, balanço de massa para o componente *i* no prato *n*:

$$L_{i-1} x_{ki-1} (V_k + W_k) y_{ki} - (L_i + U_i) x_{ki} + V_{i+1} y_{ki} + F_i z_{ki} = 0 \quad (12)$$

**E**, relações de equilíbrio:

$$K_{ki} = y_{ki} / x_{ki} \quad (13)$$

**S**, somas:

$$\sum_k y_{ki} = \sum_k x_{ki} = 1 \quad (14)$$

**H**, balanços entálpicos:

$$L_{i-1} h_{i-1} - (V_i + W_i) H_i - (L_i + U_i) h_i + V_{i+1} H_{i+1} + F_i H_{Fi} - q_i = 0 \quad (15)$$

em que  $L_n$  é o caudal molar do líquido que sai do prato *n*,  $V_n$  é o caudal molar do vapor que sai do prato *n*,  $F_n$  é o caudal molar da alimentação que entra no prato *n*,  $h_n$  é a entalpia específica do líquido que sai do prato *n*,  $H_n$  é a entalpia específica do vapor que sai do prato *n*,  $h'_{Fn}$  é a entalpia específica da alimentação que entra no prato *n*,  $q_n$  representa as perdas de calor do prato *n* para o exterior,  $x_{in}$  é a fracção molar do componente *i* no líquido que sai do prato *n*,  $y_{in}$  é a fracção molar do componente *i* no vapor que sai do prato *n* e  $z_{in}$  é a fracção molar do componente *i* na alimentação que entra no prato *n*.

A outra característica fundamental no projecto duma coluna de destilação, além da altura, é o seu diâmetro, que assume valores desde poucos centímetros na escala laboratorial até mais de 10 m nas grandes instalações, nomeadamente nas refinarias de produtos petroquímicos. O factor primordial no cálculo do diâmetro é o caudal de vapor que ascende na coluna.

Quanto ao caudal de vapor, ele não pode ser tão baixo que não molhe os pratos (ou o enchimento) — caso em que a transferência de massa seria incipiente — nem tão elevado que inunde a coluna — causando a o seu não funcionamento (eficiência nula). Estes caudais extremos denominam-se, respectivamente, *pontos de carga* e de *inundação*. Usam-se valores entre 60 e 90% do caudal de inundação, sendo o valor mais corrente o de 80%. Previnem-se, assim, perturbações de difícil controlo, umas endógenas, como, por exemplo, formação de espumas e arrastamento de líquido pelo vapor; outras exógenas, nomeadamente variação de composição da alimentação (como é o caso das ramas de petróleo provenientes dos vários continentes).

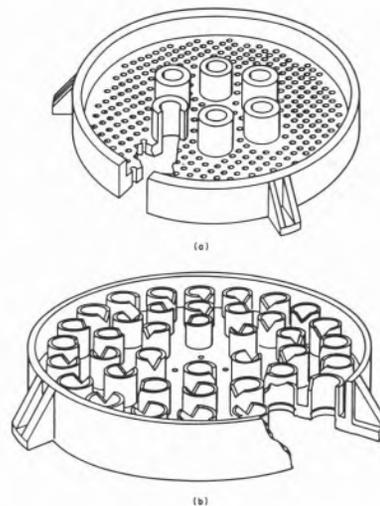


Fig. 7 - Exemplos de pratos

**EQUIPAMENTO PARA DESTILAÇÃO**

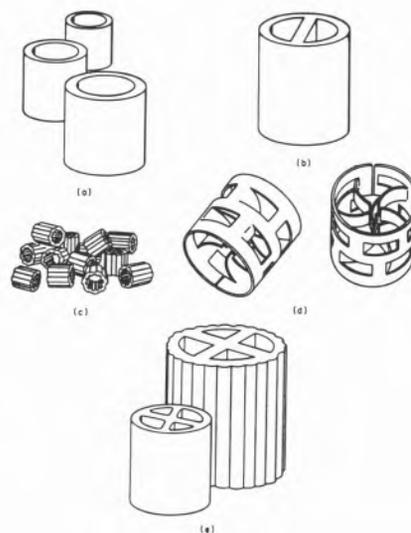


Fig. 8 - Enchimentos aleatórios, tipo anel

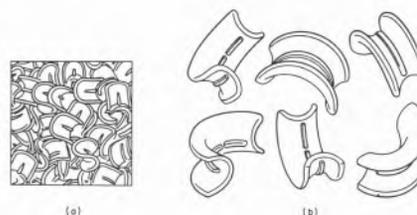


Fig. 9 - Enchimentos aleatórios, tipo sela

As colunas de destilação são, como se disse, constituídas por pratos ou por um enchimento, pretendendo-se com qualquer dos tipos de elementos promover um contacto interfásico intenso.

Nos primeiros tempos, as colunas eram todas constituídas por pratos (Figura 7). Em vez de pratos, verificou-se, entretanto, que um enchimento, devido à sua muito maior *área interfacial*, é bastante mais eficiente. Desenvolveram-se, assim, numerosos tipos de geometrias para os chamados *enchimentos aleatórios*, tais como anéis de "pall" e de Raschig ou selas de Berl (Figuras 8 e 9).

Modernamente, são cada vez

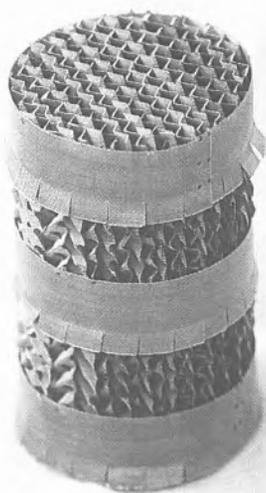


Fig. 10 - Elemento de enchimento Sulzer, tipo CY com 10 cm de diâmetro.



Fig. 11 - Elemento de enchimento Sulzer, tipo Mellapack para coluna de grande diâmetro (cortesia de Sulzer Portugal, Lda.).

mais utilizados os *enchimentos estruturados*, ainda mais eficientes, como os diversos enchimentos Sulzer ("Mellapack", BX, CY, etc.) (Figuras 10 e 11).

### ESCALA LABORATORIAL E ESCALA INDUSTRIAL

No laboratório, recorre-se com frequência à destilação, quer como operação de separação ou purificação de componentes para diversos fins, quer como meio de estudo para as aplicações industriais, das quais o equipamento laboratorial serve como primeiro modelo, sendo outros o semi-piloto, o piloto, o semi-industrial.

Toda a teoria exposta se aplica ao tratamento dos vários casos, no entanto, quando o objectivo é a aplicação industrial, para se transporem os resultados para grande escala, é necessário envolver conceitos do denominado "*scale-up*". De facto, a *analogia* ou *similitude*, perspectiva atraente e que pareceria resolver todas as questões de aumento de escala, está longe de ser totalmente aplicável, porque a extrapolação das conclusões à escala laboratorial é comprometida por dificuldades

como: condições de fronteira, efeitos de parede, relações diâmetro de coluna / diâmetro de enchimento, relações área / volume, perdas caloríficas, velocidades, caudais, deslocamentos radiais e axiais dos fluidos, entre outros.

Uma coluna de grande interesse no laboratório é a de Oldershaw (Figura 12). Permite a determinação de eficiências de pratos perfurados para misturas a separar industrialmente, com notável facilidade de extrapolação destes resultados.

Para consolidar os aspectos laboratorial e industrial, e a título exemplificativo, mostram-se nas Figuras 13 e 14, colunas de destilação por arrastamento com vapor de água (respectivamente, laboratorial e industrial). Têm sido utilizadas para a extracção de *óleos essenciais*, nomeadamente, aroma de alecrim e eucalipto (acompanhado de outros componentes) proveniente de folhas de eucalipto.

Uma coluna de rectificação com 2 m de altura de enchimento Sulzer CY de 3 cm de diâmetro e que tem sido usada no laboratório para separar e purificar componentes da aguarrás ( $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, limoneno, etc.) observa-se na Figura 15.

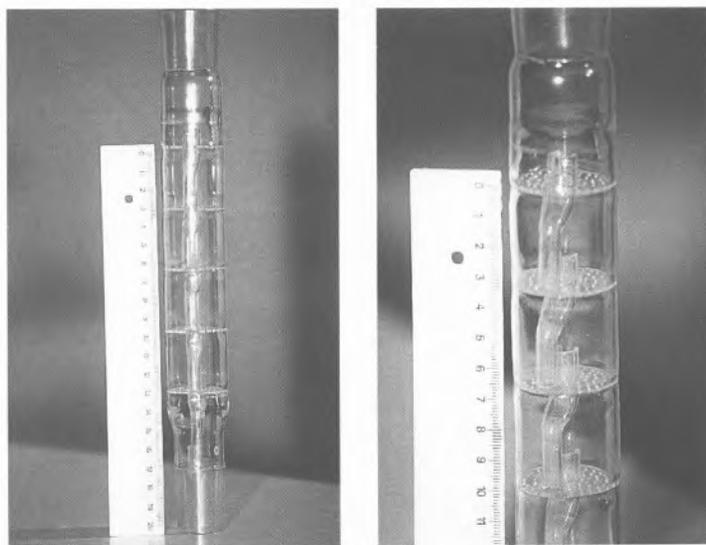


Fig. 12 - Coluna de Oldershaw com 3 cm de diâmetro e 5 pratos perfurados: a) aspecto geral, b) pormenor.

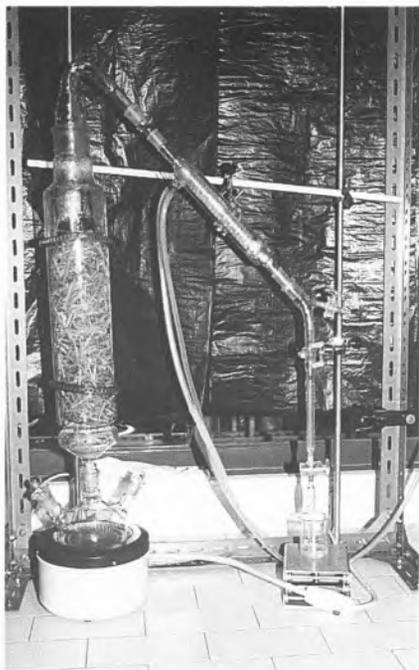


Fig. 13 – Equipamento laboratorial de destilação por arrastamento com vapor de água.



Fig. 14 – Equipamento industrial de destilação por arrastamento com vapor de água (cortesia de Socidestilda).

Na Figura 16, mostra-se uma coluna industrial de cerca de 20 m de altura com enchimento, na qual se rectifica habitualmente eucaliptol, que é também usada para a purificação do terpineol, entre outros componentes de produtos na sua maioria naturais.

## A EVOLUÇÃO DA DESTILAÇÃO

Do ponto de vista dos cálculos da destilação, embora excedam o âmbito deste texto, refere-se que existem modelos, alguns bastante rigorosos para a resolução das equações MESH e de toda a hidráulica da coluna, utilizando cálculos matemáticos bastante complexos. Assim, no intuito de obter resultados de uma forma expedita, durante muito tempo usaram-se métodos simplificados, alguns por via gráfica (como o método de McCabe-Thiele), outros por via analítica (por exemplo, os métodos de Colburn, de Underwood, de Fenske, ou de Gilliland). Naturalmente, existem programas, tanto de âmbito académico como de interesse industrial,

que resolvem os problemas citados, quer nas formas simplificadas, quer em versões rigorosas, incluindo,

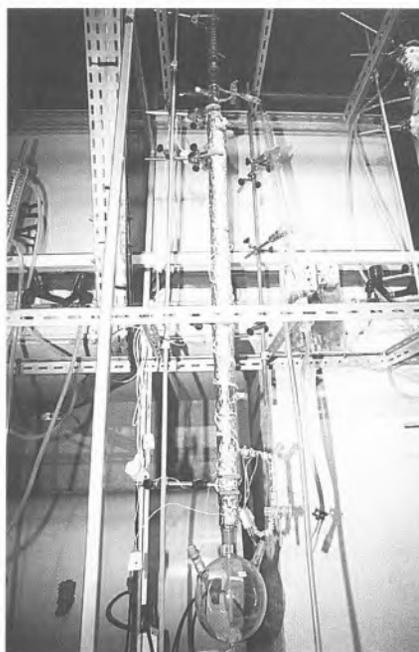
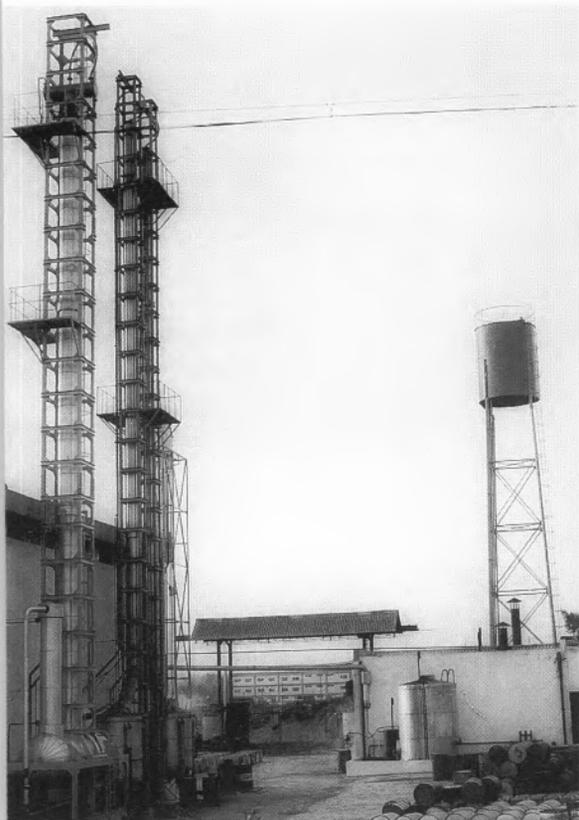


Fig. 15 – Equipamento laboratorial de rectificação com com 2 m de altura de enchimento Sulzer CY de 3 cm de diâmetro.

alguns casos, todo o projecto. Estão entre os mais divulgados os pioneiros *CHES* e o *FLOWTRAN* e, ultimamente, o *ASPEN* (com a versão académica *MAX*) e o *PROCESS*, em versões muito actualizadas, com facilidades interactivas e executáveis em computadores pessoais.

Os enchimentos das colunas de destilação representam um progresso notável em relação à versão inicial de andares de equilíbrio. O estado actual do conhecimento, sobretudo no que respeita a enchimentos estruturados, representa uma fase de exploração, acompanhada de confidencialidade, sendo esta uma área de investigação a prosseguir.

Para além do que se possa depreender do exposto, as colunas de destilação são frequentemente utilizadas não individualmente, mas integradas em sistemas de várias colunas, conjunto que, por sua vez, está inserido num processo industrial. O tratamento matemático destes casos é evidentemente mais complexo, o que, apesar da existência de “hardware” e “software” avançados (in-



cluindo o controlo automático) capazes de resolver muitas situações, deixa aberta uma via de estudo conducente a uma verdadeira *integração de processos*.

\* Departamento de Engenharia Química, IST, Av. Rovisco Pais, 1096 LISBOA Codex

#### REFERÊNCIAS

1. BOUBLIK, T., Fried, V., HALA, E., "The Vapour Pressures of Pure Substances", Elsevier, New York, 1973.
2. HALA, E., WICHTERLE, I., POLAK, J., BOUBLIK, T., "Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures", Pergamon Press, Oxford, 1968.

3. ELLIS, S. R. M., GARBETT, R. D., "A New Equilibrium Still for the Study of Partially Miscible Systems", *Industrial & Engineering Chemistry*, **52**, 385, 1960.

4. REID, Robert C., PRAUSNITZ, John M., SHERWOOD, Thomas K., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill Book Comp., New York, 1975.

5. McCABE, W. L., SMITH J. C., "Unit Operations in Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.

6. VAN WINKLE, M., "Distillation", McGraw-Hill Book Company, New York, 1967.

7. LUDWIG, E., E., "Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants", vol. 2, 2nd. ed., Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, TX, 1989.

Fig. 16 - Colunas de rectificação industriais (cortesia de Socidestilda).

## EN EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

Só com uma lupa poderá ver a verdadeira dimensão das grandes marcas que representamos!



**MMM** Estufas de Laboratório

// **Struers** Metalografia

⊕ **SHIMADZU** Ensaio Tracção / Dureza / Microdureza

⊕ **SPECTRO** Espectrometros de emissão óptica: ICP:CHISPA.RA/OS-X

**Retsch** Moinhos / Peneiros / Análise granulométrica laser

**KIKA** Equipamento de laboratório / Calorímetros / Reactores

**AND** Balanças de precisão / Instrumentação para controlo ambiental

**LaMOTTE** Kits análises de águas, solos e ar

**LISBOA**  
Tels. (01) 352 85 41 - 352 73 29 - 352 72 93 - Fax (01) 352 87 52

**PORTO**  
Tels. (02) 948 69 05 - 948 68 68 - 948 68 47 - Fax (02) 948 61 32

**A. DIAS DE SOUSA**



**A1. Novo detector Diode Array - Dionex**

O novo detector Diode Array PD40 da Dionex aumenta as capacidades analíticas dos sistemas de cromatografia iónica DX500.

Conjuntamente com o sistema DX500 permite a obtenção de óptimos resultados nas áreas da Indústria Farmacêutica, Biotecnologia, Química, Petroquímica e Ambiente.

A lâmpada de deutério de alta intensidade permite uma sensibilidade excelente na gama 195-600nm.

O controlo do detector bem como a aquisição e tratamento de dados são efectuados através do software específico EZ-CHOM.



**A2. Revolucionário - Novo Extractor de Solventes ASE 200 - Dionex**

O novo Extractor de Solventes acelerado ASE 200 lançado pela Dionex em Março de 95 é um novo e revolucionário equipamento para extracção de matrizes sólidas de forma rápida, simples e económica.

São utilizados solventes convencionais mas em quantidades significativamente inferiores às usadas nos métodos de extracção convencionais.

Uma amostra de 10 g requer apenas 13 a 15 ml de solvente e a extracção é completada em cerca de 12 minutos. Assim, os custos de operação do ASE 200 são mínimos quando comparados com outros métodos.

Automatização completa até 24 amostras. Todas as operações são programáveis através do painel de controlo frontal.

O ASE 200, foi concebido, desenvolvido e fabricado de acordo com a ISO 9001.

**A3. Coluna Megabore J&W - Cada vez mais rápida**

A J&W Scientific acaba de lançar uma nova coluna Megabore 0.45, de alta velocidade, que permite um maior fluxo de amostra em menos tempo.

Esta nova coluna está disponível em todas as fases J&W e permite ao cromatografista, habituado a usar colunas de 0.53 mm, aumentar a resolução das suas análises e diminuir o tempo de algumas análises até 45%.

Para análise em que a escolha incida na coluna dupla de 0.53 mm, esta nova coluna Megabore de alta velocidade é a opção ideal.



**A4. Novo Criostato KT 90W - Haake**

Este novo modelo é o sucessor do antigo N3 - KT90 e foi desenvolvido de acordo com as últimas descobertas das tecnologias do frio.

Este novo modelo apresenta um circuito de arrefecimento de 2 estádios e o refrigerante é isento de CFC.

A temperatura máxima é de 100°C.

**A5 - Novo Espectrómetro ICP HORIZON - "Fisons/ARL"**

O espectrómetro ICP- HORIZON da ARL é um instrumento completamente automático sequencial de bancada com o novo software EVOLUTION em ambiente Windows, que inclui um inovador sistema de introdução da amostra e está disponível com vários acessórios de instalação simples tal como gerador de hidretos e



nebulizador ultrassónico. A sua distância focal de 1 metro, permite a obtenção simultânea de uma alta resolução e elevada performance óptica.

O HORIZON foi concebido para ser o ICP sequencial com a mais elevada estabilidade e os mais baixos custos de operação disponível no mercado, apresentando resultados correctos durante todo o dia de trabalho sem necessidade de recalibrações, correcção de desvios e repetição de análises devido a falhas no controle de qualidade. O consumo de Argon é minimizado através da utilização da mini-tocha TM de alta performance e de características únicas. Todos os parâmetros do instrumento são controlados pelo computador.

Acreditado - Certificado pela Norma ISO 9001.



**A6 - Novo Espectrómetro FT-IR Vector 22 "BRUKER"**

Finalmente as análises de rotina por FT-IR não têm necessariamente de significar o sacrifício da performance. O novo VECTOR 22 da BRUKER é um espectrómetro compacto e robusto adequado às medições mais sensíveis na gama médio - IR.

Principais características: Concepção compacta e robusta com alinhamento permanente do Interferómetro ROCK SOLID; Computador NOTE- BOOKE e software OPUS/LT; Possibilidade de 4 portas de feixe com o BEAMBENDER, para instalação de acessórios externos; Gama espectral 7500- 370 cm<sup>-1</sup>; Resolução superior a 1 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>(em opção 0,5 cm<sup>-1</sup>); Compartimento de amostragem de grande volume.

A óptica do VECTOR 22 é selada e excitada e todos os componentes consumíveis, por exemplo fontes, são facilmente substituídas pelo operador.



**A7 - Moritex - Pico- Scopeman**

Novo microscópio portátil, de reduzidas dimensões, permitindo ampliações até 600X, modelo Pico-Scopman.

Não destrua a sua amostra. Leve o microscópio à amostra e não a amostra ao microscópio.

**A8 - Colunas Duplas para Análise de Voláteis**

A JW introduziu duas novas colunas para análise de compostos voláteis (EPA). Concebidas para os analistas de GC que pretendem confirmação simultânea usando duas colunas analíticas. Com as novas duplas colunas, a JW reduz o tempo de análise em mais de 50%, quando se compara com as colunas comercialmente disponíveis de 105 metros para análise de voláteis.

As duplas colunas de JW têm uma configuração de 75 m 0,45 mm I.d..

As duas colunas são ligadas a uma união de 3 vias e uma pré-coluna megabore (0,53 mmI.d.) de 1 metro deve ser instalada para assegurar um maior tempo de vida às mesmas.

**B. EMÍLIO AZEVEDO CAMPOS**

**B1. O Famoso 'SPECTRONIC 20' tem Agora uma Maior Gama de Comprimento de Onda**

O espectrofotómetro que formou os técnicos de todo o mundo, o célebre 'SPECTRONIC 20', tem agora uma gama de comprimentos de onda



entre 340-950 nm; esta alteração permite melhorar as características deste aparelho, verdadeiro campeão de precisão, reproductibilidade e resistência, e aumentar ainda mais as suas possibilidades de utilização. Disponível em modelo analógico (com o tradicional ecrã de grande visibilidade) ou em modelo digital.



### B2. Novo Sistema para Cromatografia Líquida Gradiente

No novo sistema da ISCO, o 'ProTeam LC', o colector de fracções programável, permite um controlo dos protocolos dos eluentes e das recolhas. Este sistema aumenta a eficiência e a reproductibilidade, pois permite aos operadores rapidamente introduzirem, guardarem em memória e chamarem os métodos de separação, através de menus indicados no ecrã LCD. Os parâmetros programáveis incluem o fluxo da bomba, gradientes de até 40 segmentos e o fraccionamento por tempo, gota ou forma do pico. O módulo gradiente e a bomba peristáltica, operando para fluxos até 25 ml/min e pressões até 2 bar, tornam o 'ProTeam LC' apropriado para quase todas as técnicas de separação e uma larga gama de escalas de purificação. As fracções são colhidas em tubos de 10 a 25 mm de diâmetro, em tubos de microcentrífuga, em placas de 96 cavidades ou em frascos ou funis para volumes

maiores. O detector UV/VIS inclui um registador gráfico, filtros para 254 e 280 nm (outro comprimentos de onda entre 214 e 660 nm são possíveis de utilizar) e um conjunto de células de fluxo. Uma prateleira de metal, organiza o sistema de tal forma, que ele não ocupa mais de 47 cm da sua bancada laboratorial.



### B3. Novo Medidor de Oxigénio Dissolvido

A 'YELLOW SPRINGS', empresa líder neste tipo de equipamento, apresentou em Junho passado, o modelo YSI 52, aparelho que se posiciona entre o barato e o versátil modelo YSI 50B e o sofisticado YSI 59. É um aparelho controlado por microprocessador, com compensação da temperatura e a salidade e saída RS232C. Com função 'Autostable' e a memória não volátil para 70 leituras, pode utilizar diversas sondas, cabos e outros acessórios.



### B4. Hottes para Extracção de Fumos 'LABCAIRE'

As hottes para extracção de fumos da marca 'LABCAIRE', embora só agora comercializadas em Portugal, são conhecidas internacionalmente pela sua robustez e pelas garantias que fornecem ao operador em termos de segurança. São modelos para uso em cima da bancada laboratorial, composto por uma base com painéis em acrílico e com o tabuleiro de trabalho, e por uma parte superior com pré-filtro, o filtro de carbono, a ventoinha, o alarme e as luzes. Os modelos com sistema de monitorização 'Eversafe', fazem o controlo contínuo do fluxo de ar e da eficiência do filtro; existem

diversas variedades de filtros de carbono activado, para serem utilizados conforme a necessidade do operador.



### B5. Diga 'Não' aos Solventes. Diga 'Sim' à Micro-Extracção de Fase Sólida para GC

Esqueça os problemas de compra, manusear e dispor de solventes usando o sistema automático VariamSPME (Solid Phase Micro-Extraction), um sistema de preparação de amostra fácil de usar que pode por vezes cortar em 50% o tempo total de uma análise. Veja estas vantagens:

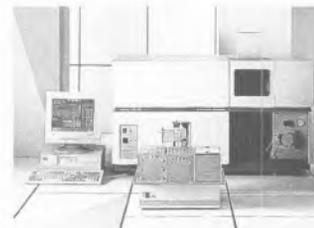
- Uma alternativa económica a muitos métodos mais dispendiosos de 'headspace' e 'purg and trap'.
- Opções em 'vials' de grande capacidade aumenta a sensibilidade e facilita o manuseamento de sólidos pastosos.
- Um software simples proporciona métodos fáceis de optimização e documentação.
- Conversão rápida entre amostragem líquida e SPME e retorno.

Mais de 3000 técnicos de cromatografia em todo o mundo já disseram 'não' aos solventes e 'sim' a uma melhor produtividade. Funciona com os amostradores automáticos de qualquer sistema Variam GC ou GC/MS.

### B6. Limites de detecção em IPC 10 Vezes Melhores

O novo Variam Axial Liberty 150 AX Turbo proporciona 10 vezes melhores limites de detecção, permitindo-lhe uma análise fácil de amostras difíceis.

O novo Liberty também proporciona maior sensibilidade e uma resolução de 0.006 µm combinada com as vantagens



que espera encontrar nos Liberty ICP-AES da Varian, como realizar uma análise automática e flexível, software de uso fácil e um preço muito atractivo.



### B7. Com os Aparelho de Absorção Atómica VARIAN SpectrAA-100 e 200 Nunca a AA foi tão Fácil

Varian construiu um espectrómetro de Absorção Atómica de uso muito fácil sem comprometer a precisão e flexibilidade... as novas séries SpectrAA - 100/200.

O software do sistema orientado para a amostra apresenta no ecrã todos os resultados em colunas de fácil leitura tipo livro e armazena todos os dados numa simples folha. Usando em conjunto, o dispositivo revolucionário designado por SIPS (Sample Introduction Pump System) elimina a tarefa de múltiplas preparações de padrão e proporciona uma rápida e precisa diluição de todas as amostras. Realmente AA nunca foi tão fácil.

C. E.N.

### C1. 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.



**C2. Espectrómetro de Fluorescência de Energia Dispersiva de Raio-X**

A fluorescência de raio-x é um método seguro, rápido e preciso para a determinação de elementos em amostras sólidas e líquidas. É baseada em processos físicos caracterizados pela emissão de raio-x: depois do material a analisar ser excitado com elevada energia de raio-x, a energia e a intensidade da radiação emitidas permitem a identificação e a análise quantitativa dos elementos na amostra. Pela primeira vez, a energia polarizada de raios-x é usada para excitação de fluorescência em ligação com a detecção de energia dispersiva. Este novo método significa melhoramento nas capacidades analíticas comparativamente com os métodos convencionais.

O **Spectro X-Lab** permite análises num número elevado de elementos desde Z=9 (F) até Z=92 (U). É de simples utilização e totalmente operável por computador em ambiente Windows. Conseguem-se óptimos resultados (limites de detecção na gama dos sub-ppm) em apenas alguns segundos.



**C3. Calorímetro de Combustão - C 7000 "Doppeltrocken"**

Como alternativa aos métodos clássicos de determinação de capacidades caloríficas, o calorímetro C 7000 "Doppeltrocken"\* com um novo método de medição foi desenvolvido usando novas tecnologias.

\* "Doppeltrocken" significa que, contrariamente aos outros métodos, o componente "húmido" do interior e do exterior do vaso é omitido. A alteração rápida da temperatura no vaso de decomposição e a previsão da temperatura máxima permite tempos de medição curtos.

Os calorímetros **IKA** podem operar automaticamente e são de simples manuseamento, rápidos (análises em aprox. 2 min.), precisos e de elevada reprodutibilidade.



**C4. 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.



**C5. Mini Agitador MS-1 (Vortex) IKA**

Disponível em Portugal desde o início de 1995 este mini agitador MS-1, da nossa representada IKA - Alemanha, per-

mite 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) \*



**C6. Agitador Magnético com Aquecimento IKA Programável**

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

Visor com indicação digital de temperatura/ velocidade de agitação/ erros de utilização etc., auto teste, indicação da variação (%) da viscosidade, luz avisadora de aquecimento (Temp. > 50°C), memorização da temperatura máx. entre 100-300°C, temperatura e velocidade de agitação programáveis, possibilidade de ligação de termómetro, capacidade até 20 l (H<sub>2</sub>O), interface RS232 Standard.



**C7. Homogeneizadores Modelos T8 e T20 Basic**

"IKA" lançou recentemente mais um modelo de homogeneizador - T8 - para trabalhar em capacidades de 0.1 ml a 50 ml, bem como dois novos modelos de hastes para homogeneização, tipos: S8N-5G (gama de 0.1 a 5 ml) e S8N-8G (gama de 1 a 50 ml).

A juntar ao já tradicional T25, aparelho de alto rendimento, salientamos também o novo produto, Euro-Turrax T20 Basic, no programa "IKA", a preço mais económico, com

velocidade fixa de 27 000 rpm e capacidade de trabalho de 25 a 3000 ml.



**C8. Balanças Humidade AND - Japão**

A AND possui na sua gama de balanças electrónicas para determinação de humidades, o modelo AD-4713 (topo de gama) com as seguintes aplicações:

Investigação, cerâmicas, ind. alimentar, farmacêutica, vidreira, materiais arboríferos e outras áreas com produtos não inflamáveis.

**Características:** Amostras entre 1 e 300 g, resolução de 0.001 g, resolução de leitura de 0.01%, temperatura (na amostra) entre 50 e 200 °C, programação da balança em minutos, auto-stop, contínuo (paragem manual) e precisão de leitura (5 min.), sistema para previsão do resultado final em 5 min. com memórias para 7 amostras, Interface RS232C e controlo remoto standard, tipo de medição: 0-100% (base húmida), 0-500% (base seca) e 0-100% (base sólida).



**C9. RETSCH - AND**

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

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

dor através do computador. Peça uma demonstração.

**C9a. Jornal RETSCH - "The Sample"**

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

**D. ILC**



**D1 - Lambda 900 o Novo Conceito, Modular para a Reflectometria no UV/VIS/NIR**

O novo espectrofotómetro Lambda 900 foi concebido de forma a satisfazer as necessidades do utilizador em todas as áreas da espectroscopia UV-VIS-NIR.

A grande resolução do monocromador garante a exatidão dos resultados em toda a gama de comprimento de onda.

O novo rodar do monocromador permite resultados exatos mesmo a elevadas velocidades de varrimento.

O Lambda 900 é um sistema para reflectometria com acessórios nunca antes comercializados. O Lambda 900 permite medições com diferentes geometrias de iluminação e captura de luz.

Com um só acessório é possível medir reflexão difusa, reflexão total hemisférica, cor (com e sem o componente especular), reflexão difusa com ângulo de incidência variável e transmitância difusa.

Outros acessórios permitem a medição de transmitância de objectos grandes ou longos, "gloss" a vários ângulos, a reflexão especular em plano que não o da luz incidente para objectos não planares e a transmitância difusa de amos-

tras com elevada absorvidade e "scattering".

Um acessório novo e interessante é a bancada óptima, a qual permite medir amostras como monofibras, medir a reflexão especular de amostras com forma irregular e amostras com percurso óptico até 40 cm.

Qualquer acessório específico poderá ser produzido pelos cientistas e engenheiros da Perkin Elmer.

**D2 - Montec - Amostradores Água e Lamas - Datalogger - Medidores de Fluxo**

Da Montec Internacional, a ILC tem amostradores de águas residuais e lamas, portáteis e com várias capacidades e possibilidades de programação.

Igualmente fazem parte da gama de produtos, equipamentos para medida de fluxo, dataloggers, analisadores online de líquidos e gases.

**D3 - Acessórios de Cromatografia Gasosa**

Se o seu cromatógrafo de gases (GC) é HP, Shimadzu, Varian, PE ou Fisons e necessita de liners de injeção, seringas de agulha fixa ou removível com diferentes tipos de ponta, colunas capilares, vials de várias capacidades e tampas e septos, a ILC tem a resposta para as suas solicitações.

As nossas representadas SGE e La Pha Pack têm introduzido novos produtos que são solução para o seu caso.



**D4 - A melhor Solução para Todas as Aplicações - A Nova Colecção de Eléctrodos InLab da METTLER TOLEDO**

A METTLER TOLEDO produz uma gama muito grande de eléctrodos de laboratório, processo e escala piloto. Existem sete razões para adquirir eléctrodos METTLER TOLEDO:

- **Experiência**- mais de 40 anos

na produção de eléctrodos.

- **Qualidade certificada**- cada eléctrodo é testado individualmente e registado.
- **Sensor de temperatura integrado**- agora não necessita de uma sonda extra de temperatura!
- **Flexibilidade**- existem uma variedade muito grande de opções.
- **Seleção**
- **Facilidade de utilização**- é fácil utilizar e manter os eléctrodos.
- **Excelente duração**.

**D5 - Material de Referência, Padrões Certificados, Kits de Calibração de Equipamentos (IR/FTIR, UV/VIS, ...).**

Do conjunto de produtos que a ILC pode fornecer destacam-se os oriundos da PROMOCHEM, NPL, LGC, NIST, BCR onde pode encontrar resposta para os seus problemas de certificação de resultados e métodos, bem como calibração de equipamentos.

Neste momento temos disponíveis padrões secundários, universais, para a verificação/calibração de comprimento de onda e intensidade de espectrofotómetros de UV/VIS e de espectrômetros de IR e FTIR, sem necessitar de adquirir os kits dos fabricantes.

**D6 - ELAN 6000 Espectrômetro de ICP-MS Resposta que Funciona no Mundo Real**

O ELAN 6000 é a quarta geração de ICP-MS da Perkin Elmer Sciex e é o maior melhoramento na instrumentação automática de um laboratório. Agora, qualquer um, mesmo sem grande experiência de laboratório, pode realizar análises complexas.

Desenhado e produzido pelo líder mundial em análise inorgânica e em tecnologia ICP-MS o ELAN 6000 é o culminar de anos de investigação, desenvolvimento e experiência de vários equipamentos vendidos em todo o mundo...

**D7 - Instrumentação de DSC e FTIR - Finalmente, Soluções Confortáveis para a Caracterização de Materiais para Indústria de Plásticos, Polímeros e Farmacêutica**

O DSC 6- Calorímetro Diferencial de Varrimento- e o



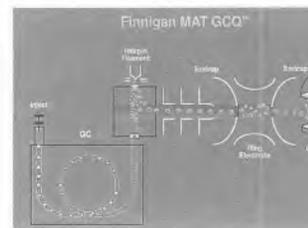
FTIR Paragon 1000 foram desenhados para garantir uma rápida e precisa verificação da qualidade dos materiais com pouca ou nenhuma preparação.

DSC 6 uma adição importante ao laboratório de DC/QA.

Compacto, ocupa pouco espaço; forno de baixa massa resistente à corrosão e com sensor de Ni/Cr; software de fácil operação em ambiente windows; rotinas de calibração acessíveis; inclui aplicações: temperatura de fusão, cristalinidade, pureza, polimorfismo e Tg (transição vítrea).

O FTIR PARAGON 1000 é a solução total para o seu laboratório.

Verificação rápida de materiais: QA COMPARE; análise do produto final; identificação de desconhecidos; confiança: inclui diagnósticos e validação; MDV- Multi-level validação de resultados.



**D8 - Tecnologia de Ion Trap Quadropolo - Ionização Externa nos Espectrômetros de Massa GCQ**

A Finnigan Mat incorporou no mesmo aparelho GC/MS a melhor tecnologia de quadropolo e de ion trap.

O novo GCQ combina a fonte de iões e o sistema de detecção bem provado dos espectrômetros TSQ e SSQ com a elevada sensibilidade de um analisador ion trap.

Em adição a estas características, a ionização externa no GCQ dá acesso a uma gama

alargada de opções de ionização, incluindo EI e CI de ião positivo, e CI de ião negativo. Espectro de massa clássico; gama dinâmica estendida; decomposição térmica reduzida; sistema cromatográfico integrado; ionização química alta pressão; ionização positiva e negativa; volumes de iões intercambiável; upgrade para MS/MS.

### D9 - Atomic Spectroscopy

É uma revista, criada em 1962, que serve de meio de divulgação de informação geral e de novas aplicações e resultados em espectroscopia atômica e nas disciplinas relacionadas de fluorescência atômica, emissão óptica e espectrometria de ICP-MS.

As páginas do *Atomic Spectroscopy* estão abertas a todos os trabalhos em espectroscopia atômica. Todos os trabalhos são enviados para dois revisores e existe uma licença de copyright para autorização da publicação. A publicação não tem custos.

O preço para uma subscrição anual é: (sem IVA) 15.000\$00 (envio por correio normal) e 20.000\$00 (envio por correio aéreo).

### E. LABNORMA



#### E1. Auto Calibração 'SCS'

As novas séries de balanças PRECISA são dotadas de 'SCS' (Self Calibration System), por peso incorporado na mecânica da balança e relógio data-hora programável.

Para calibrações externas, a PRECISA concebeu também um sistema inovador 'ICM' (Intelligent Calibration Mode), que aceita massas segundo o critério do utilizador, com ajuste de função para reconhecimento automático dos pesos utilizados e

precisão superior em um dígito à sensibilidade da própria balança; um desafio às normas oficiais de calibração, no seguimento da aprovação obtida segundo ISO 9000/ EN 29000 e à certificação das balanças PRECISA pela OIML. O software residente inclui ainda a compensação automática da pesagem em função da temperatura ambiente, o 'stand-by' automático, o código de protecção anti-roubo e os tradicionais programas de contagem de peças, conversão de padrões, cálculo de percentagens, etc. 2 anos de garantia.



#### E2. Turbidímetro de Laboratório e Portátil

O novo turbidímetro DR. LANGE foi concebido segundo as normas DIN 38404 e ISO 7027, o que o torna, provavelmente, o único no mercado que respeita as Normas Portuguesas: actuando na banda do espectro de 860 nm, possuindo uma fonte de luz monocromática de infravermelhos, um ângulo de medida de 90° ( $\pm 2.5^\circ$ ) entre o eixo óptico de radiação incidente e o de radiação difusa, um ângulo de abertura sobre a amostra entre 20° e 30°, etc.

O sensor de medida é uma fotocélula de alta sensibilidade, com fotodetector de referência para compensar os fenómenos de dispersão da luz, o que permite medir turbações entre 0.001 e 1000 NTU com alta resolução mesmo em líquidos ultra límpidos e sem necessidade de recurso a filtros externos. O NEPHLA é semi-portátil, sendo alimentado a acumuladores e corrente alterna, possuindo mesmo dois compartimentos para a cuvete, um para laboratório e outro para trabalho de campo.

O funcionamento é gerido por microprocessador, para reconhecimento automático

da cuvete, selecção automática de escala, desligar automático após dois minutos sem leituras, mensagens de erro e calibração automática permanente. 3 anos de garantia.



#### E3. Nova Linha de Muflas

A LENTON acaba de lançar um novo catálogo onde merece particular realce a nova linha económica de laboratório, para temperaturas até 1100°C, com capacidades de 8-9 litros, quer para uso geral quer para cinzas.

Estes, vêm equipados com chaminé de grande tiragem, com vista a criar suficiente troca de ar com o exterior e permitir uma combustão mais completa e rápida das amostras.

A linha de fornos de câmara LENTON cobre gamas de temperatura até 2000°C, inclui versões com recirculação de ar e para vácuo, bem como fornos de câmara dupla, fornos tubulares, fornos com sistemas elevatórios e rotativos, para as aplicações mais diversas e exigentes em laboratório e na Indústria.

As opções LENTON no que respeita ao controlo de temperatura são em número de 6, abrangendo desde a simples regulação proporcional, ao controlador PID e aos programadores para rampas de temperatura.



#### E4. Calorímetro Automático '1271'

O calorímetro de bomba de oxigénio para combustíveis sólidos e líquidos, modelo

'1271' da PARR é o primeiro aparelho totalmente automático no mercado mundial.

Após introdução da amostra, o ciclo de operação do aparelho dispensa a intervenção do operador, já que procede ao fecho e selagem da bomba de oxigénio, à sua pressurização, ao enchimento da baíña e ao retorno ao equilíbrio inicial. A ignição é também automática e logo que o aparelho a confirma, monitoriza o aumento de temperatura e controla os parâmetros seleccionados.

Terminada a combustão, também o escape da pressão residual e lavagem da bomba, a drenagem da baíña e a própria recuperação dos resíduos, abertura da bomba e sua preparação para o ensaio seguinte se processam de forma automática.

A 'inteligência' deste PARR '1271', permite-lhe a recolha e memorização do peso da amostra, a memória de dados para 500 ensaios, a selecção de 4 diferentes unidades de medida, a escolha entre modos de operação isoperibol/ equilíbrio ou isoperibol/ dinâmico, a aceitação de tolerâncias, a introdução de factores de correcção e o estabelecimento de padrões de referência, com cálculo estatístico automático ou introdução manual de valores.

Finalmente, transmite os dados à impressora, computador ou a outra instrumentação em rede 'PARR SMART LINK'.

Tudo isto em 6-8 minutos de tempo médio por ensaio, possibilitando a realização de 8-10 ensaios por hora.

### F. MERCK

#### F1 - Detector de Fluorescência Programável LaChrom L-7480



O novo detector de Fluorescência Programável da linha LaChrom preenche os requisitos máximos exigidos em qualquer laboratório analítico. Ele é: **Selectivo** - Os comprimentos de onda de excitação e emissão podem ser modificados automaticamente durante a análise (200-850 nm). Uma função programável de auto-zero evita que haja alteração da linha de base durante a mudança. **Extremamente sensível** - Taxa sinal ruído superior a 200 para a banda de Raman da água. Uma lâmpada de Xenon de elevada eficiência permite um elevado rendimento. Todo o ozono gerado é destruído no compartimento da lâmpada. **Mais um Membro da família LaChrom** - com tal possui comunicação D-line que assegura uma ótima transferência de informação entre os módulos LaChrom bem como o controlo através do HPLC System Manager Software. Pode também ser utilizado com equipamentos de outra linha, visto ter também saída analógica.

### F2 - Varispensers / Varispensers plus Dispensadores extra seguros e económicos da Eppendorf.

Os novos dispensadores da Eppendorf, **Varispenser plus** e **Varispenser** caracterizam-se pelo seu carácter inovador no campo da segurança e da economia. O sistema único da válvula de segurança do **Varispenser plus** permite a remoção do ar num sistema fechado sem perda de reagente. É possível dispensar de imediato visto que não existem bolhas de ar. Uma válvula multicanal colocada no fim do tubo de descarga elimina o gotejamento evitando assim o desperdício dos reagentes.

**Varispenser plus** e **Varispenser** são dispensadores autoclaváveis que permitem dispensar entre 0,5 e 50 ml com um máximo de reprodutibilidade. A sua construção modular facilita a limpeza e manutenção.

**Varispenser plus** e **Varispenser** ... a solução da Eppendorf para os problemas no manuseamento de reagentes em rotina ou em investigação.

### F3 - "Simulated Moving Bed"

Para o fraccionamento em larga escala de açúcares e isómeros de Xileno, a tecnologia de "Simulated Moving Bed" (SMB) ou processo de adsorção em contra corrente, tem vindo a ser usada há mais de 30 anos. Devido à sua complexidade e exigência de bombas de elevada exactidão, a SMB foi muitas vezes ignorada no campo da Química Fina e da pesquisa e produção Farmacêuticas ou Agrícolas. Agora esta tecnologia está em renascimento através da cooperação entre dois parceiros de elevada competência: E. Merck e Separex. Um grande potencial da tecnologia SMB é o campo das separações enantioméricas. A sua grande vantagem é a elevada economia face a outras técnicas, possibilitando uma maior pureza óptica e maior produtividade, resultados estes só possíveis de conseguir através de um equipamento e software adequados.

### F4 - Licosep 12-26; Licosep 12-50 e Licosep 8-200

LICOSEP é o produto da associação da E. Merck com a Separex para a técnica de "Simulated Moving Bed" (SMB).

LICOSEP 12-26 - Escala Laboratorial (não ex-proof):-Para produção de 0,1 a 10 Kg/mês. LICOSEP 12-50 - Escala Produtiva (ex-proof):-Para produção até 100 Kg/mês. LICOSEP 8-200 - Escala Produtiva (ex-proof):-Para produção até 1000 Kg/mês. O software LICO-SOFT com simulador HELP faz parte de qualquer equipamento LICOSEP e permite modelar um processo de SMB, de modo a produzir enantiómeros com pureza superior a 99,5%, mesmo com baixa enantioselectividade da fase estacionária e largos diâmetros de partícula. O volume reduzido de fase estacionária, a economia de solvente e o pouco espaço requerido, são vantagens da tecnologia de SMB face à comum Cromatografia Preparativa. O investimento necessário é significativamente reduzido sendo mantido o mesmo nível de produção.

### F5 - TOM-POWERVAP - Evaporador Rotativo Automático

A Merck, em cooperação com a Fa. Genser, dispõem de um evaporador rotativo totalmente automático para uso em Cromatografia Preparativa, para: Pré-purificação de solventes de grau técnico; Reciclagem em linha dos eluentes; Concentração de amostras; Destilação de solventes. O TOM-POWERVAP tem um controlador incorporado que permite operação 24h/dia. Tem capacidade para destilar 10, 20 ou 50 l com alimentação automática, dispendo de sistemas de segurança (vácuo e temperatura)

Existe uma versão ex-proof e uma versão não ex-proof.

## G. SOQUÍMICA

### G1 - Mettler Toledo-ISO 9001 - Freeweigh 9001

Sistema de controlo estatístico de pré-embalados; Controlo central e monitorização dos processos de enchimento e produção; Base de dados central para os atributos de qualidade; Processos tracejáveis às especificações GLP/GMP; o caminho directo para a qualidade ISO; Capacidade para 30 balanças.

### G2 - Fluka-ISO 9001

Produtos químicos com especificações claramente definidas e garantidas por um cuidadoso e sofisticado sistema de controlo de qualidade.

Principais áreas de aplicação:

**Química**- Química chiral; Reagentes para "phase transfer"; Silylating agents; Terpenos

**Bioquímica**-Produtos de alta qualidade para bioquímica com 2 linhas: Microselect; Microselect para biologia molecular.

Outras linhas: Enzimas; Básicos para biologia molecular; Meios e reagentes para microbiologia.

**Análítica**-A linha analítica tem produtos para as seguintes aplicações: Análise de traços; Química líquida; Cromatografia; Electroforese e focagem isoelectrica.

### G3 - Grant-ISO 9002

Fabricante de equipamento de temperatura controlada

para laboratório, data loggers, registadores e monitorização ambiental para aplicações industriais e investigação. Banhos de água universais; Banhos de ebulição; Banhos sem agitação; Banhos de alta precisão com bomba de circulação; Sistemas de arrefecimento; Termostatos de imersão; Circuladores; Blocos de aquecimento; Banhos de ultrasons; Banhos para calibração.

### G4. Metrohm-ISO 9001 Electrodo "Metrosensor"

Electrodos de pH de longa duração: Os novos electrodos combinados de pH têm um sistema de referência Ag/HgCl tipo "cartridge" que apresenta as seguintes vantagens: Menos problemas com o diafragma; Um "drift" menor depois de uma mudança de temperatura o que quer dizer uma resposta mais rápida e uma maior precisão dos valores medidos.

**Titrodes** - Os "Titrodes" de Ag e Pt são electrodos combinados que consistem num electrodo de pH com um electrodo de Ag ou de Pt. Este novo tipo de electrodo tem diversas aplicações e não tem diafragma.

**Requisitos adicionais** - O novo buffer interno usado em todos os electrodos, melhora a compensação da temperatura e portanto a precisão das medidas efectuadas com mudanças de temperatura. Todos os novos electrodos trazem um diafragma alcali-resistente e portanto as soluções fortemente alcalinas não afectam o diafragma, são sugeitos a um rigoroso sistema de controlo de qualidade e são entregues com o seu certificado de teste individual efectuado por computador.

### G5. JOALCA - Fabrica de Bancadas Metálicas e de Madeira

Execução por medida de bancadas com estrutura metálica e com armários encastráveis amovíveis. Escolha variada de tampos para as bancadas: mosaico anti-ácido, termo laminado, posforming, aço inox, etc. Execução por medida de armários de laboratório metálicos ou de madeira. Execução por medida de hottes de extracção com e sem cortina de água, e com exaustor anticorrosivo em polipropileno.

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

**DIAS DE SOUSA, Lda**

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

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

- A.1
- A.2
- A.3
- A.4
- A.5
- A.6
- A.7
- A.8

**EMÍLIO AZEVEDO CAMPOS**

Rua Antero de Quental, 17, 1º  
1150 LISBOA  
Tel. (01) 885 01 94  
Fax (01) 885 13 97

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

- B.1
- B.2
- B.3
- B.4
- B.5
- B.6
- B.7

**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

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

- C.1
- C.2
- C.3
- C.4
- C.5
- C.6
- C.7
- C.8
- C.9
- C.9A

**ILC  
Instrumentos de Laboratório  
e Científicos, Lda.**

Rua Dr. Álvaro de Castro, 77  
1600 Lisboa  
Tel. (01)7962172  
Fax (01)7937035

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

- D.1
- D.2
- D.3
- D.4
- D.5
- D.6
- D.7
- D.8
- D.9

**LABNORMA  
Equipamento de Controlo  
de Qualidade e Investigação, Lda.**

Rua Infantaria, 16 - 41-2º  
1250 LISBOA  
Tel. (01) 3840126/7  
Fax (01) 3856262

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

- E.1
- E.2
- E.3
- E.4

**MERCK Portuguesa, Lda.**

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

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

- F.1
- F.2
- F.3
- F.4
- F.5

**SOQUÍMICA**

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

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

- G.1
- G.2
- G.3
- G.4
- G.5

Nome \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Morada \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Telefone \_\_\_\_\_  
Fax \_\_\_\_\_

Nome \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Morada \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Telefone \_\_\_\_\_  
Fax \_\_\_\_\_

Nome \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Morada \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Telefone \_\_\_\_\_  
Fax \_\_\_\_\_

Nome \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Morada \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Telefone \_\_\_\_\_  
Fax \_\_\_\_\_

Nome \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Morada \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Telefone \_\_\_\_\_  
Fax \_\_\_\_\_

Nome \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Morada \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Telefone \_\_\_\_\_  
Fax \_\_\_\_\_

Nome \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Morada \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
  
Telefone \_\_\_\_\_  
Fax \_\_\_\_\_

# Isco SFX<sup>®</sup> replaces dozens of Soxhlets

**P**ut an end to slow sample prep and hazardous solvent headaches – supercritical fluid extraction with Isco SFX<sup>®</sup> is the answer to Soxhlet problems.

The SFX line includes three extractor modules, from low-cost manual to fully automated. All SFX systems feature drop-in sample cartridges and superior extraction conditions – up to 10,000 psi, 40 ml/min, 150 °C, and precision modifier addition.

If you need walkaway automation, an SFX 3560 extractor lets you load up to 24 samples, extract overnight, and get a printed report, with only an hour's labor.



The all-new, automatic restrictor gives you highest reproducibility. We haven't plugged one yet, even on difficult samples with high sulfur content.

Find out how an Isco SFX system can revolutionize your sample prep. Phone or fax today for literature and a free 16-minute SFE video.

*Representantes:*

**EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & CA, LDA.**

NO PORTO • Rua Senhora da Penha, 110-114

4460 Senhora da Hora • Telef.: (02) 953 11 83 • Fax: (02) 953 14 30

EM LISBOA • Rua Antero de Quental, 17-1°

1150 Lisboa • Telef.: (01) 885 01 94 • Fax: (01) 885 13 97



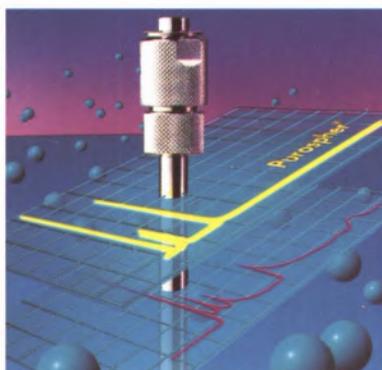
Se o seu problema é a *Cromatografia Líquida...*

... a **MERCK** tem a resposta

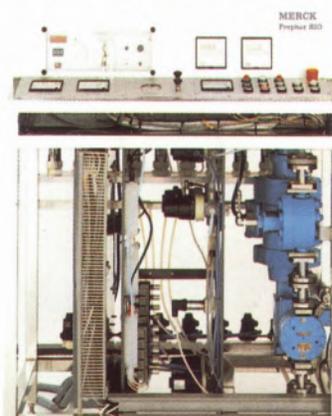
### HPLC LaChrom



### Colunas de elevada selectividade



### Prepbar Cromatografia Preparativa



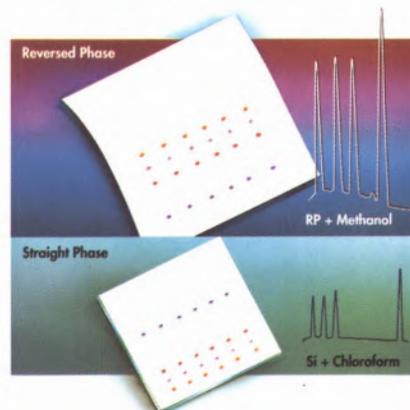
### NovaPrep- Cromatografia Semi-preparativa



### LiChrosolv Solventes para HPLC



### Placas TLC e HPTLC



Cromatografia

**MERCK** ..... o contributo decisivo para o sucesso da sua empresa

**MERCK** Portuguesa, Lda.

R. Alfredo da Silva, nº 3 - C

1300 LISBOA

Telef.: 3621434

Fax: 3621827