

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
Publicação trimestral

91
Outubro - Dezembro 2003



Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
---------	---------	--------	--------	--------	--------	--------

Ne10

Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
----------	----------	----------	----------	---------	---------	----------

Ar18

Ca 20	Sc 21	22 to 31	Ge 32	As 33	Se 34	B 35
----------	----------	----------	----------	----------	----------	---------

Kr36

ENTREVISTA:
PROF. ALBERTO AMARAL

LIQUÍDOS IÓNICOS
PRÉMIO NOBEL DA MEDICINA:
IMAGEM POR RMN

IMAGENS DA QUÍMICA EM BD

Xe54

XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

15 - 17 Abril 2004 | **Coimbra**



Comissão Científica

- Björn Lindman (U. Coimbra/U. Lund)/Presidente
- João C.M. Bordado (I.S. Técnico)
- Hugh D. Burrows (U. Coimbra)
- A.M. D'A. Rocha Gonsalves (U. Coimbra)
- J.M. Gaspar Martinho (I.S. Técnico)
- João Rocha (U. Aveiro)

Comissão Organizadora

- J. Sérgio Seixas de Melo (U. Coimbra)/Presidente
- M. Ermelinda Eusébio (U. Coimbra)
- M. Helena M. Gil (U. Coimbra)
- Isabel S. Gonçalves (U. Aveiro)
- Jorge M.C. Marques (U. Coimbra)
- M. João Moreno (U. Coimbra)
- Fernando Pina (U. Nova Lisboa)
- Marta Pineiro (U. Coimbra)
- M. Elisa S. Serra (U. Coimbra)
- Artur J.M. Valente (U. Coimbra)

Colaboração

- Núcleo de Estudantes de Química – AAC

Lições Plenárias

- Jim T. Guthrie (Universidade de Leeds, Inglaterra)
- M. da Graça Miguel (Universidade de Coimbra)
- Andrew P. Monkman (Universidade de Durham, Inglaterra)
- José J. G. Moura (Universidade Nova de Lisboa)
- Bengt Norden (Chalmers Institute of Technology, Suécia)
- Carlos Pascoal Neto (Universidade de Aveiro)
- Rui L. G. Reis (Universidade do Minho)

Iniciativas previstas

- Sessão de homenagem ao Prof. Alves da Silva
- Sessão-debate "A Química tem soluções?"
- Lançamento do Livro "Química de Polímeros – Contribuições Portuguesas"



Boletim da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa: a partir de um desenho de R. Hayward in L. Pauling, R. Hayward, "The Architecture of Molecules", Freeman, 1964.

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 91, Outubro – Dezembro 2003

Redacção e Administração

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

Editor

Fernando Pina

Editores-Adjuntos

Jorge Gonçalves
Maria João Melo
A. Jorge Parola

Comissão Editorial

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

Colaboradores

João Paulo Leal
João Carlos Lima
Olivier Pellegrino

Publicidade

António Lopes
Marco Richter

Grafismo

sentido: designers / Nuno Gonçalves

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade
Rua Vitor Bastos, 10-A
1070 – 285 LISBOA
Tel. 213 829 792
Fax 213 829 794
mail@facsimile.pt

Tiragem

2700 exemplares

Preço avulso

€ 12,50 – 2.506\$00

Assinatura anual – quatro números

€ 45 – 9.022\$00

(Continente, Açores e Madeira)

Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

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

São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas.

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

Publicação subsidiada pela

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA

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

Editorial 2

Noticiário SPQ 2

Noticiário Geral

Actualidades Científicas 5

Prémio Nobel da Medicina ou Fisiologia 2003 6

Prémio Nobel da Física 2003 7

Links Recomendados 9

Ex-Libris

Theory and Interpretation of 11

Fluorescence and Phosphorescence – O Livro do Becker

João Sérgio Seixas de Melo

Entrevista

Prof. Alberto Amaral 13

Artigos

Emissão de Dioxinas, Dibenzofuranos, PAHs e PCBs
no fabrico de aço em forno de arco eléctrico 21

S. L. Figueira, J. F. P. Gomes

Mais que uma Moda? Líquidos Iónicos
à Temperatura Ambiente. 29

João M. Navarro y Rosa

Fibras de Carbono Activadas Produzidas a
partir de Precursores Acrílicos 37

João M. V. Nabais, Peter J. M. Carrott, Manuela L. R. Carrott

Imagem Através da Ressonância Magnética Nuclear (IRM) 47

Carlos F. G. C. Geraldes

Química e Sociedade

A nanotecnologia e o público 59

Pedro M. F. J. Costa

Actividades no laboratório

Refractometria na determinação do teor de açúcar
e de aspartame em bebidas comerciais 61

M. Barroso, M. Pineiro, M. E. Silva Serra, J. Seixas de Melo

Actividades na sala de aula 64a

Química e Ensino

Entrevista: Escola Secundária de Estarreja 67

Paulo Ribeiro Claro

Os novos programas de Física e Química A 71

Ana Tavares de Sousa

Na entrevista concedida pelo Professor Alberto Amaral ao nosso boletim, há muita matéria para pensar. Entre muitas das suas afirmações, o Professor Alberto Amaral confessa uma das coisas que mais o impressionou quando chegou a Inglaterra: assistir a debates onde havia sempre a possibilidade do contraditório. Creio ser esse um bom princípio. Na ciência esse princípio traduz-se pela dúvida sistemática. Pela tentativa de destruir as hipóteses que cada um formula, afim de lhe testar a solidez, sabendo que a publicação implica o juízo pelos pares e que não basta convencermos de algo, é também preciso que os outros se convençam da bondade daquilo que propomos. Tivesse a sociedade menos certezas e provavelmente a nossa vida seria melhor.

Cada vez mais o fosso entre as ciências ditas exactas e as ditas sociais, se vai alargando malgrado as tentativas de alguns no sentido oposto. Começa a fazer escola e a ser *bem* confessar que não se percebe nada de matemática, de física ou de química, ou que a *internet* é algo misterioso. As sociedades científicas, como a nossa, têm de fazer um esforço adicional, para contrapor este movimento subtil de certos intelectuais, que tendo acesso privilegiado aos meios de comunicação de massas, alastram a sua visão redutora do mundo, fazendo dela uma moda e uma manifestação de superioridade.

Gostariamos de aproveitar este espaço para recordar o Prof. João Cabral, recentemente falecido, e chamar a aten-

ção para a entrevista que, há cerca de dois anos, concedeu a este boletim. Nessa entrevista ele afirmou que, em vez de colocar toda a gente a fazer o que ele fazia, em palavras pobres, a trabalhar para ele, preferiu preparar um grupo de professores com interesses diversificados de modo a construir um Departamento de Química. Foi uma atitude inteligente e a Faculdade de Ciências do Porto, e o País em geral, decerto que lhe estão gratos por isso.

Neste canto da humanidade, estamos no Natal, e por tal aqui ficam os nossos desejos de que a Química possa contribuir para o bem estar e a paz da humanidade.

NOTICIÁRIO SPO



Prof. Doutor João Luiz Leão Cabreira de Oliveira Cabral (1921 – 2003)

João de Oliveira Cabral nasceu em 14 de Julho de 1921, no Porto. Licenciou-se

em Engenharia Químico-Industrial (1945) pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, tendo-se doutorado em Engenharia Químico-Industrial (1951) pela mesma Faculdade. Iniciou a sua carreira docente na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto tendo sido, sucessivamente, nomeado 2.º Assistente do 2.º Grupo (Química) da 2.ª Secção (Ciências Físico-Químicas) em 1946, e 1.º Assistente em 1951. Após concursos de provas públicas foi nomeado, Professor Extraordinário do 2.º Grupo da 2.ª Secção, em 1965, e Professor Catedrático em 1967. Exerceu funções de Director do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto (1968 a 1970), Professor Secretário da Faculdade de Ciências do Porto (1968 a 1971), Director da Biblioteca da Faculdade de Ciências do Porto (1971 a 1974) e Presiden-

te do Conselho Científico da Faculdade de Ciências do Porto (1980). Jubilou-se em 14 de Julho de 1991.

Ao longo dos 45 anos da sua actividade de docente, sempre em dedicação exclusiva à Universidade, regeu um grande número de cadeiras de diversas áreas da Química, tendo sido Mestre de referência para várias gerações de Químicos e de Engenheiros Químicos da Universidade do Porto. Grande parte dos membros do actual corpo docente do Departamento de Química da Universidade do Porto foram seus alunos, tendo sido profundamente marcados pelas suas qualidades humanas e de professor.

Efectuou e orientou investigação nas áreas da Química Analítica e da Química Inorgânica de Compostos de Coordenação. Publicou um livro, diversos textos didácticos e cerca de meia centena

de artigos científicos, a maioria em revistas internacionais da especialidade. A acção do Professor João Cabral no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, fica marcada pela sua visão estratégica de futuro, nas décadas de 60 e 70, ao entusiasmar e criar condições para que alguns dos membros mais jovens do Departamento fossem realizar os seus doutoramentos em novas áreas da Química, em Universidades estrangeiras de reconhecida qualidade, na maioria dos casos no Reino Unido.

Assim, o Departamento passou a ter docentes especializados em diversas áreas da Química, que iniciaram novas linhas de investigação, hoje independentes e bem estabelecidas. A esta modernização e expansão científica do Departamento ficam para sempre ligados o nome e a acção do Prof. João Cabral, um dos seus grandes obreiros e, sem dúvida, o seu principal responsável.

Ao longo da sua carreira científica, o Prof. João Cabral trabalhou na Faculty of Technology da Universidade de Manchester (mais tarde UMIST) como bolseiro do British Council (1949 e 1950), em polarografia de corantes azóicos sob orientação do Dr. H. A. Turner, no Departamento de Química Analítica do M.I.T. (1953), com o Prof. David Hume em técnicas polarográficas para a determinação de constantes de dissociação do cianeto de mercúrio(II) e, no Departamento de Química da Queen's University, Belfast, Irlanda do Norte, como bols-

seiro da Fundação Calouste Gulbenkian (1963 e 1964), com o Dr. S. Martin Nelson, em Química de Coordenação de complexos moleculares mistos de cobalto(II) com halogéneos e aminopiridinas.

O Prof. Cabral foi Membro Correspondente da Academia das Ciências de Lisboa (desde 1990), Membro da Comissão de Química do Conselho Científico das Ciências Exactas do Instituto Nacional de Investigação Científica (de 1982 até à extinção do INIC em 1992), Representante Nacional (1992 a 1994) e, posteriormente Membro Associado da Comissão II.2 – Nomenclatura de Química Inorgânica – da IUPAC (1995 a 1999), Fellow da IUPAC (desde 2000), Membro do Planning Committee das International Conferences on Coordination Chemistry (desde 1972), Chairman da 26th International Conference on Coordination Chemistry (Porto, 1988) e Membro do Conselho Médico-Legal, por inerência, desde 1968 até à sua extinção. Foi Membro, durante mais de 50 anos, da Sociedade Portuguesa de Química, Sócio Emeritus da American Chemical Society e da Royal Society of Chemistry, Sócio Fundador (1983) da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, da qual foi Presidente (1986/87 e 1992/93) e Vice-Presidente (1984/85). Foi Vereador da Câmara Municipal do Porto (de 1968 a 1974) e nomeado Gestor da mesma Câmara Municipal (de 27 de Maio a 15 de Julho de 1974). Exerceu várias funções na Direcção da

Associação Luso-Britânica do Porto: Vogal (de 1969 a 1978), Secretário (1979 a 1992) e Presidente (desde 1993).

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

João Cabral faleceu no Porto em 11 de Outubro de 2003.

O Prof. João Cabral foi, na Universidade do Porto, o último dos Químicos com uma verdadeira cultura química: reunia um conhecimento vasto e generalizado em Química, o que nenhum dos seus discípulos conseguirá igualar na actualidade. Fica a memória de um grande Químico, de um grande Professor, de um visionário que um dia sonhou o Departamento de Química da Universidade do Porto e que soube, com o seu entusiasmo, perseverança e dedicação, fazer do sonho realidade. Que a sua memória e ensinamentos continuem a nortear o Departamento de Química da Universidade do Porto.

Descanse em Paz.

Manuel A. V. Ribeiro da Silva
Departamento de Química
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto

Concurso Eureka!

As escolas secundárias Avelar Brotero e Infanta D. Maria, de Coimbra, organizaram mais uma vez o Concurso Eureka! – uma competição inter-turmas em torno de questões de química e física. Este

concurso, que envolve as turmas do 10.º ano de ambas as escolas e tem registado um enorme entusiasmo dos participantes, vai já na sua 3.ª edição. O que houve de diferente este ano é que a SPQ teve conhecimento da iniciativa.

Assim, teve oportunidade de contribuir com prémios para as equipas vencedoras (CD's "Tabela Periódica / 90 anos SPQ"). E de noticiar aqui o evento, com parabéns aos participantes! Ficamos a aguardar pela edição deste ano lectivo.

Conclusões do 6.º Encontro Nacional de Química-Física

O 6.º ENQF, organizado pela Divisão de Química-Física da SPQ, decorreu na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa de 31 de Agosto a 3 de Setembro de 2003.

O tema unificador do Encontro foi a *Química-Física no seio da Complexidade. Inteligência Artificial e Ambiente*. Contou com a participação de 108 colegas, 19 dos quais foram oradores convidados. Foram apresentadas 63 comunicações (8 orais e 55 em painél) e realizadas duas mesas-redondas: uma sobre o

ensino da Química-Física e a outra sobre Inteligência Artificial e Ambiente.

Apraz-nos registar a notável participação de jovens investigadores quer nas lições convidadas quer nas comunicações.

Os objectivos do Encontro foram amplamente cumpridos, tendo-se estabelecido contactos científicos entre os participantes e dado a conhecer resultados originais da investigação em variadas áreas da Química-Física.

Durante o Encontro, realizou-se uma reunião da Divisão de Química-Física onde foi eleito, como Presidente da Divi-

são para o próximo biénio 2004–2006, o nosso colega Prof. Alexandre Magalhães do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. A ele cabe a responsabilidade de organizar o 7.º Encontro Nacional de Química-Física em 2005. Desejamos-lhe, sinceramente, o maior sucesso no desempenho da sua missão.

Fernando M.S. Silva Fernandes
Presidente da Divisão de Química-Física
(2002-2004)



Participação portuguesa na VIII Olimpíada Ibero-americana de Química

A equipa portuguesa obteve duas medalhas de bronze na Olimpíada Ibero-Americana de Química 2003

A VIII Olimpíada Ibero-americana de Química que se realizou no México, em Cuernavaca de 2 a 9 de Outubro teve a participação de estudantes de ensino secundário de 13 países ibero-americanos (Argentina, Bolívia, Brasil, Colômbia,

Costa Rica, Cuba, Chile, Espanha, México, Peru, Portugal, Uruguai e Venezuela). A equipa Portuguesa concorrente foi constituída por quatro alunos – André Ramos, Ana Filipa Regalo, Carlos Alberto Oliveira e Ana Filipa Vieira – seleccionados nas Olimpíadas de Química 2003, cuja final se realizou na Universidade de Aveiro. Estes estudantes foram acompanhados por dois docentes da Universidade de Aveiro – Clara Magalhães e Diana Cláudia Pinto.

Mais uma vez a equipa portuguesa está de parabéns. Conseguimos obter duas medalhas de bronze, conquistadas pelos estudantes portugueses Carlos Oliveira (ES José Estêvão, Aveiro) e Ana Filipa Vieira (ES Dr. Manuel Laranjeira, Espinho).

Pela primeira vez, os alunos seleccionados para integrar esta equipa receberam formação específica sobre alguns dos tópicos do programa das referidas Olimpíadas. Esta formação, com a duração de cinco dias, decorreu no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, com o apoio dos professores Paulo Ribeiro Claro, Maria da Graça Marques, Maria Clara Magalhães, Diana

Pinto e Jorge Saraiva. É indiscutível que o mérito é dos estudantes, mas pensamos que todos os docentes que contribuíram para que estes estudantes pudessem ter adquirido formas correctas de pensar, além dos conhecimentos científicos necessários para o sucesso nestas provas, estão também de parabéns. O apoio prestado pelos docentes da UA deve ter contribuído para este resultado mas toda a formação anteriormente adquirida foi imprescindível. Como já tínhamos constatado no ano passado, o sucesso dos estudantes portugueses deve-se em grande parte à sua prestação na prova experimental, pelo que esperamos que esta componente importante do ensino da Química não seja descuidada nos programas futuros.

Por fim é importante referir o apoio da Universidade de Aveiro a esta iniciativa e o agrado com que os participantes receberam as lembranças oferecidas.

Maria Clara Magalhães
Diana Pinto

Actualidades Científicas

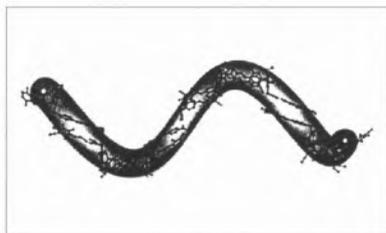
1.

Os minerais carbonatados formam-se mais frequentemente em ambientes hidrotermais e sedimentários, onde precipitam em condições ricas em água e extraem dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera. Os meteoritos marcianos contêm carbonatos, sugerindo não somente a presença de água mas também de uma "ratoeira" para o CO_2 em Marte. Precedentes detecções à distância e medições in situ da superfície de Marte não detectaram carbonatos. Bandfield *et al.* [1] relatam uma evidência espectroscópica de pequenas concentrações de cerca de 3% em massa de **carbonato** rico em magnésio (a magnetite) **na poeira de Marte** com dados do Observador Global de Marte. Embora as concentrações sejam pequenas, os espectros sugerem uma distribuição relativamente larga, o que poderia fazer da magnetite um escoamento potencialmente importante para o CO_2 da atmosfera de Marte.

2.

Uma **ferramenta prometedora** para a procura de mais dispositivos de **miniaturização** é a **auto-montagem (auto-assembly)** – a capacidade de moléculas apropriadamente escolhidas para formarem espontaneamente estruturas mais complexas. Com este objectivo, Theobald *et al.* [2] desenvolveram uma estratégia para construir um padrão de superfície supramolecular com vários componentes. Primeiro, forma-se, sobre uma superfície de prata, uma estrutura aberta em favo de mel através de moléculas lineares em forma de bastão e de moléculas triangulares que se ligam entre si por pontes de hidrogénio. Esta camada conduz então a uma organização molecular suplementar levando ao depósito de espécies secundárias (moléculas de fulereno C_{60}) nos poros da rede; o depósito suplementar de C_{60}

conduz então a uma nova fase que replica a topografia da rede subjacente. O método consegue a formação e a transferência de um padrão em grande escala com controlo molecular.



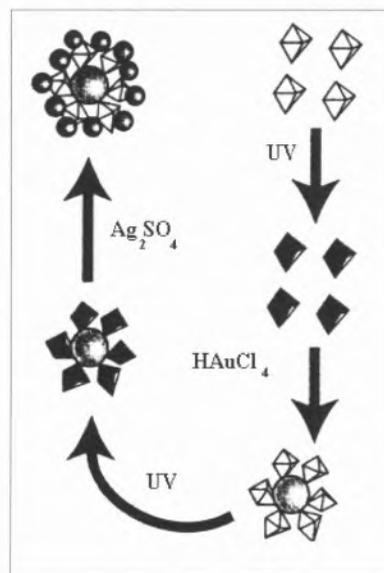
3.

A fotossíntese natural baseia-se na absorção de energia luminosa e na sua conversão em separação de cargas levada a cabo por grupos de moléculas de corante organizados com precisão. Seria desejável poder utilizar estes tipos de agrupamento nos dispositivos electrónicos construídos com moléculas orgânicas, mas é difícil fabricar o género de estruturas complexas observadas na natureza. Würthner *et al.* [3] descrevem uma **estrutura baseada em corantes** merocianina altamente polarizáveis. Ligando substituintes apolares aos corantes, os autores aumentaram a solubilidade dos corantes em solventes de fraca polaridade; nestes solventes, as interacções electrostáticas entre as partes corantes das moléculas são favorecidas, conduzindo à formação de dímeros. Juntando duas metades corantes através de um substituinte em ponte conduz à formação de agregados poliméricos estáveis. À medida que a concentração em corante aumenta, forma-se um agrupamento progressivamente mais complexo. Primeiro, o polímero supramolecular adopta uma forma helicoidal. Em segundo lugar, estes polímeros agregam-se em feixes em forma de bastão com seis ramos. Finalmente, em concentrações elevadas, estes bastões, ou colunas, formam um arranjo hexago-

nal, **semelhante ao das moléculas corantes da clorofila** em certas bactérias.

4.

As nitrogenases reduzem o **azoto a amoníaco**, em condições ambiente e os químicos tentaram, com sucesso limitado, imitar esta reacção com complexos de metais simples. A **reacção é difícil** mesmo para as enzimas – as melhores nitrogenases têm uma eficiência de apenas 75 % porque alguns dos agentes redutores fornecidos pela célula são gastos na libertação improdutiva do hidrogénio. Yandulov e Schrock [4] reexaminaram uma classe de complexos do molibdénio que podem reagir para formar o amoníaco, tendo ligandos volumosos que protegem os centros metálicos. Os autores encontraram condições que tornam este sistema não-aquoso catalítico e mostram que a adição lenta de prótons e de agentes redutores conduzem a rendimentos de 66 % em termos de agentes redutores.



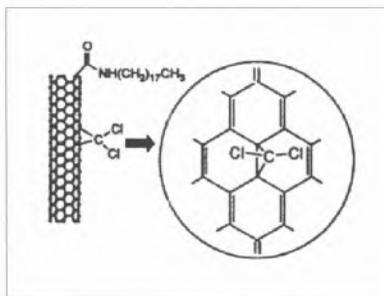
5.

As **nanopartículas** com dois componentes, que consistem num **núcleo de um dado metal rodeado por uma camada de um segundo metal**, têm numerosas

aplicações potenciais em óptica e em catálise. Infelizmente, a etapa de redução normalmente utilizada para criar a camada exterior pode introduzir posições de nucleação que permitem a formação de nanopartículas do segundo metal. Mandal *et al.* [5] evitam este problema explorando o comportamento reductor fotocondicionado dos iões Keggin, neste caso o ácido fosfotungsténico [PTA: $H_3(PW_{12}O_{40})$], para sintetizar quer o núcleo quer a camada exterior. A activação do PTA por luz ultra-violeta (UV) conduz à sua redução monoelctrónica. A adição de $H AuCl_4$ inicia a reacção onde o PTA é re-oxidado enquanto o ouro é reduzido para dar uma nanopartícula com iões de Keggin ligados à superfície. Uma segunda série de activação UV e adição de Ag_2SO_4 produz a camada externa de prata.

6.

Os **nanotubos de carbono com uma única parede** (SWCN) podem formar en-



tidades quer metálicas quer semicondutoras. A dopagem iónica pode criar novas bandas metálicas nos tubos semicondutores. Dois grupos mostram agora como a química covalente pode converter os tubos metálicos em semicondutores e pode conduzir a processos de separação eficaz. Kamaras *et al.* [6a] mostram que as recções com dicloro-carbeno abrem rapidamente um hiato próximo do nível de Fermi dos nanotubos metálicos. Strano *et al.* [6b] mostram que os reagentes diazónio são particularmente selectivos para reagir com os tubos metálicos e mostram um efeito

auto-catalítico que funcionaliza o tubo inteiro. A reacção de derivatização pode ser termicamente invertida.

Referências

- [1] J.L. Bandfield, T.D. Glotch, P.R. Christensen, *Science* **301** (2003) 1084.
 [2] J.A. Theobald, N.S. Oxtoby, M.A. Phillips, N.R. Champness, P.H. Beton, *Nature* **424** (2003) 1029.
 [3] F. Würthner, S. Yao, U. Beginn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3247.
 [4] D.V. Yandulov, R.R. Schrock *Science* **301** (2003) 76.
 [5] S. Mandal, P.R. Selvakannan, R. Pasricha, M. Sastry, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 8440.
 [6a] K. Kamaras, M.E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R.C. Haddon, *Science* **301** (2003) 1501;
 [6b] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, R.E. Smalley, *Science* **301** (2003) 1519.

Prémio Nobel de Fisiologia ou Medicina de 2003

O Prémio Nobel de Fisiologia ou Medicina deste ano foi atribuído a dois físicos, o americano Prof. Paul Lauterbur e o inglês Prof. Sir Peter Mansfield, pelas suas descobertas relativas à utilização da Ressonância Magnética na visualização das diferentes estruturas internas do corpo humano. Esta investigação levou ao desenvolvimento dos modernos aparelhos de Imagem por Ressonância Magnética em Medicina, que permitiram importantes avanços no diagnóstico médico e na investigação.

O prémio vem na linha do Prémio de Física atribuído em 1901 a Röntgen pelos Raios-X e do Prémio de Fisiologia ou Medicina atribuído em 1979 a Hounsfield pela Tomografia Computorizada, demonstrando o forte impacto da imagem na Medicina. Esta atribuição vem

realçar a grande importância da Engenharia Biomédica na Medicina actual, com a sua vertente Física e de Engenharia, mostrando a pertinência das recém criadas Licenciaturas em Engenharia Biomédica.

Na área da Ressonância Magnética (RM) já tinham sido atribuídos dois Prémios de Física, em 1944 a Rabi e em 1952 a Bloch e Purcell, e dois Prémios de Química, em 1991 a Ernst e em 2002 a Wüthrich, sendo corrente dizer-se nos últimos anos, no meio da Ressonância Magnética, que apenas faltava um prémio em Medicina, o que aconteceu este ano, apesar do trabalho merecedor da atribuição ter sido desenvolvido há mais de vinte anos.

Como sou membro da Sociedade Internacional de Ressonância Magnética em Medicina e da Sociedade Europeia de Ressonância Magnética em Medicina e

Biologia dos quais são membros tanto Paul Lauterbur como Sir Peter Mansfield tenho visto os dois Professores regularmente e assistido a várias palestras por eles proferidas, sendo visível o prestígio que gozam nessas Sociedades como pioneiros da imagem por RM.

O impacto da imagem por RM na Medicina é na realidade espantoso. Ao longo do meu envolvimento com a Sociedade nos últimos dez anos tenho assistido a inovações e desenvolvimentos constantes a um ritmo ainda longe do abrandamento. Em particular no que diz respeito à angiografia por RM, à imagem funcional, à espectroscopia *in vivo*, à imagem cardíaca, à imagem de fetos, à imagem de perfusão, à imagem de difusão, aos agentes de contraste endógenos, à imagem molecular e ao traçar da fibras brancas. Muitas destas técnicas

há alguns anos atrás eram consideradas impensáveis.

Tanto a imagem base de RM como todos estes desenvolvimentos trouxeram à Medicina uma capacidade de diagnóstico incomparável e abriram as fronteiras

de investigação para novos horizontes, com o aliciante extra de ser uma técnica não invasiva e sem a utilização de radiações ionizantes.

Tendo feito o meu Doutoramento em aplicações físicas da RM e trabalhando

desde 1988 em Imagem Médica por RM e Engenharia Biomédica, tanto em investigação como em clínica, sinto-me particularmente feliz pela escolha do Prémio de Medicina deste ano.

Mário Secca

Prémio Nobel de Física de 2003

O Prémio Nobel de Física deste ano foi atribuído a três físicos, os russos Alexei Abrikosov e Vitaly Ginzburg e o inglês Anthony Leggett, pelas suas contribuições pioneiras para a teoria dos superconductores e dos superfluidos.

Os fenómenos da superconductividade e da superfluidez têm uma importância tão grande na Física que o seu estudo já valeu vários Prémios Nobel em Física ao longo dos anos, desde 1913 a Onnes, passando pelo de 1972 a Bardeen, Cooper e Schrieffer, o de 1972 a Landau, o de 1978 a Kapitsa, o de 1987 a Bednorz e Müller, o de 1996 a Lee, Osheroff e Richardson, até ao Prémio deste ano.

Este fenómeno trazem para o domínio macroscópico características da matéria antes apenas presenciadas no domínio microscópico.

O Prof. Anthony Leggett foi professor de Física na Universidade de Sussex de

1968 a 1983. Ora eu estive nessa Universidade de 1974 a 1985, tendo lá obtido o meu B.Sc. em Física com Matemática, o meu Doutoramento em Física do Estado Sólido (especialidade de Baixas Temperaturas) e feitos alguns anos de pós-doutoramento. Durante esse período tive a honra de ser aluno "undergraduate" e "postgraduate" de Tony Leggett, como era conhecido por todos, e de pertencer ao grande grupo que estudava superconductores e superfluidos e no qual ele era o principal teórico. Como professor não era nada famoso, porque era extremamente tímido e nervoso, falando demasiado rápido nas aulas e escrevendo no quadro com uma letra quase microscópica. No entanto era uma pessoa muito afável e aberta com os alunos.

Uma das coisas que mais me marcou, e que ainda hoje me lembro com regularidade, foi a explicação que nos deu para leccionar a disciplina de Física de Partículas. Disse que não sabia nada de Par-

tículas e como queria aprender pediu no Departamento para dar essa disciplina porque achava que a melhor maneira de aprender um assunto era tentando ensiná-lo!

Na Universidade de Sussex Anthony Leggett era conhecido como o génio do Departamento de Física, tendo ainda nessa altura ganho dois importantíssimos prémios de Física: o Fritz-London Memorial Award em 1981 e o Simon Memorial Prize em 1981. Todos os colegas do Departamento diziam que ele já tinha ganho todos os prémios que havia só faltava o Nobel. Teve de esperar até 2003, mas não sem antes ganhar o Paul Dirac Prize em 1992, o John Bardeen Prize em 1994 e o Wolff Prize em 2003!

Mário Secca

Departamento de Física

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

Errata

No artigo intitulado "Síntese e caracterização de pigmentos – um projecto laboratorial de Química na Arte", por T. Ferreira, R. Cristovão e A. Estêvão Candeias, publicado na Secção de Actividades no Laboratório no QUÍMICA n.º 90, deve ter-se em conta a seguinte errata:

- na Fig. 1, eixo das abcissas, deve ler-se n.º de onda/cm⁻¹ e, no eixo das ordenadas, deve ler-se Transmitância/%
- na Fig. 2, falta o difractograma b, sendo a figura completa a que se segue:

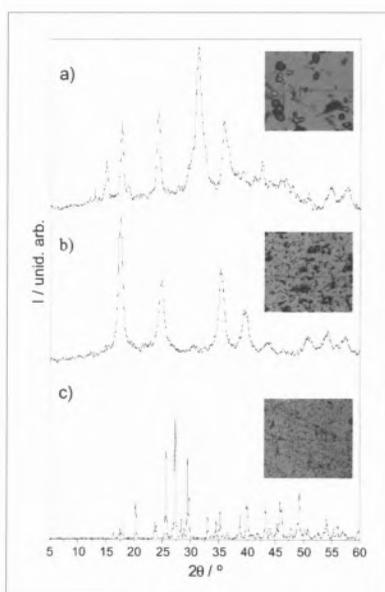


figura 2 Difractogramas de raio X e fotografias obtidas num microscópio óptico com ampliação de 50X dos pigmentos preparados. a) verditer verde b) azul da Prússia c) amarelo de crómio

EurJIC

European Journal of
Inorganic Chemistry

Your Journal

- First Impact Factor: 2.222
- Rapid publication times especially for short communications
- Now supported by ten national chemical societies (Belgium, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences, Italy, The Netherlands, Portugal, Spain)
- Authors' work exhibited on the cover
- Attractive personal member subscription rates available; see: www.EurJIC.com
- More color

European Journal of Inorganic Chemistry



Wiley-VCH
2002 12 issues
ISSN Print 1434-1948
ISSN Electronic 1099-0682

The *European Journal of Inorganic Chemistry* publishes full papers and short communications on the entire spectrum of inorganic and organometallic chemistry. These contributions are supplemented by microreviews – introducing readers to one specific area of an author's research by means of a detailed overview of one selected topic.

Senior Editor: Ivano Bertini (Italy)

FREE SAMPLE COPY

The *European Journal of Inorganic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details and see the FREE full text virtual sample copy.

Order Your Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49(0)6201/606-172

- Please send me a free sample print copy
- Please enter our/my 2002 subscription to:
European Journal of Inorganic Chemistry
2002, ISSN Print 1434-1948
2002, ISSN Electronic 1099-0682
at the institutional rate*:
- | | | |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|
| | print | electronic |
| <input type="checkbox"/> Europe | <input type="checkbox"/> € 1868 | <input type="checkbox"/> € 1868 |
| <input type="checkbox"/> Switzerland | <input type="checkbox"/> sFr 3258 | <input type="checkbox"/> sFr 3258 |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 2308 | <input type="checkbox"/> US\$ 230 |
- * For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

For members of the owner societies from Belgium, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain, at the personal rate:

- | | | |
|--|-----------------------------------|--|
| | print | |
| <input type="checkbox"/> Europe | <input type="checkbox"/> € 218 | |
| <input type="checkbox"/> Switzerland | <input type="checkbox"/> sFr 458 | |
| <input type="checkbox"/> All other countries | <input type="checkbox"/> US\$ 248 | |

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 **WILEY-VCH**



Chemical Heritage Foundation

www.chemheritage.org

Por vezes, há necessidade de se olhar para o passado para perceber a importância da Química na vida quotidiana. Daí a utilidade de instituições como a Chemical Heritage Foundation. Neste sítio pode-se ter uma ideia do trabalho que é realizado no sentido de preservar a história da Química. Pode ser utilizado por professores, estudantes ou investigadores, já que a informação disponível é extraordinariamente vasta. Assim, é possível explorar a história desde os alquimistas até ao desenvolvimento de polímeros, aceder a exposições virtuais, usar conteúdos especialmente preparados para professores. Para estudantes é inclusivamente disponibilizada a possibilidade de concorrer a variadas bolsas de estudo.

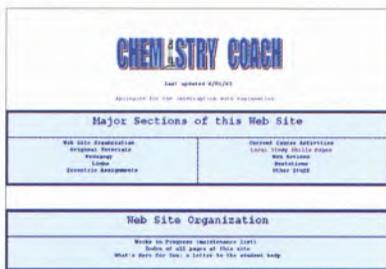


Química 12

quimica12mp.no.sapo.pt

Química 12 é um sítio construído por Marília Peres, professora na Escola Secundária de Leal da Câmara, Rio de Mouro, para apoio das aulas de 12.º ano de Química. Com uma organização exemplar e uma navegação muito fácil, disponibiliza o programa da disciplina, materiais de apoio, exercícios com a respectiva resolução, enunciados dos exames nacionais e provas modelo

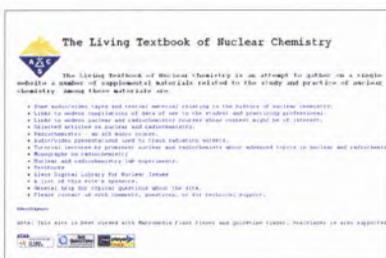
desde 1998. A autora apresenta ainda uma selecção de links para sítios com interesse. Sem dúvida que este sítio deve ser visitado pelos alunos (e por professores) do 12.º ano de Química.



Chemistry Coach

www.chemistrycoach.com

Chemistry Coach é outro exemplo de um sítio criado por um professor, Bob Jacobs da Wilton High School, para funcionar como apoio para as suas aulas. O autor usa extensivamente o sítio para interagir com os seus alunos e por isso grande parte do conteúdo interessará apenas a eles. No entanto, a quantidade de informação é tal que qualquer professor ou aluno de Química encontrará aqui algo que lhe interesse: tutoriais sobre as mais variadas matérias, tópicos sobre pedagogia, uma interessantíssima colecção de links, actividades para os alunos e muito outros assuntos difíceis de catalogar. Qualquer descrição pecará sempre por defeito pelo que se recomenda uma visita a esta página extraordinária.



The Living Textbook of Nuclear Chemistry

livingtextbook.oregonstate.edu

Reunir num único local vários recursos para o estudo e a prática de Química

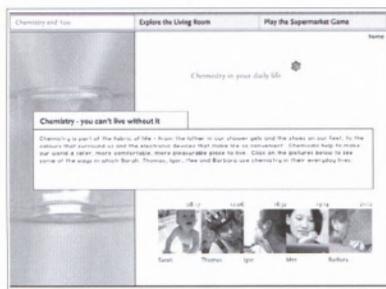
Nuclear. Este é o objectivo deste projecto da Oregon State University. Neste sítio é possível encontrar pequenos filmes sobre a história da Química Nuclear, endereços de compilações de valores com interesse para esta área, artigos científicos, descrições de experiências de laboratório e diversos livros e monografias. Este sítio utiliza intensivamente recursos áudio e vídeo pelo que é aconselhável uma ligação rápida bem como todos os plug-in que são indicados na página.



MIT OpenCourseWare

ocw.mit.edu/OcwWeb/Chemistry/index.htm

Numa iniciativa a todos os títulos notável, o Massachusetts Institute of Technology (MIT) decidiu colocar online o conteúdo das disciplinas de todos os seus cursos. Este projecto começou há pouco mas conta já com um número significativo de disciplinas que podem ser consultadas. O endereço que aqui se apresenta refere-se ao curso de Química mas muitos outros estão também disponíveis (curiosamente Química e Engenharia Química estão entre os cursos com menos disciplinas disponíveis). Uma lista completa dos cursos e disciplinas actualmente disponíveis pode ser encontrada em ocw.mit.edu/OcwWeb/Global/all-courses.htm. Dirigido a alunos, professores e autodidactas, o acesso aos conteúdos é absolutamente livre e não requer nenhum tipo de registo. O sucesso desta iniciativa obrigará, certamente, outras Universidades a imitá-la, caminhando no sentido da globalização do Conhecimento.



Chemistry and You
www.chemistryandyou.org

Para assinalar a Semana de Ciência e Tecnologia Europeia, que decorreu entre 3 e 9 de Novembro, a Federação das Associações Europeias de Indústria Química (Cefic) lançou este sítio para demonstrar os benefícios da Química na vida quotidiana. Numa altura em que, frequentemente, a Química é apenas associada a aspectos negativos, iniciativas como esta devem ser louvadas. Desenvolvido em tecnologia Flash, este sítio é muito agradável e pode ser usado

por professores para interessar os alunos por esta área da Ciência, mostrando como a Química está presente mesmo nos objectos e gestos mais rotineiros do dia-a-dia.

Jorge Marques Gonçalves
FCUP
jgoncalv@fc.up.pt

Retsch



Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática
CAMSIZER / CRYSTALSIZER



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

21-352 72 93

22-618 42 32

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua do Vilarinho, 1235 • 4100-517, Porto

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

Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence

O livro do Becker

JOÃO SÉRGIO SEIXAS DE MELO*

O "livro do Becker" confunde-se, para muitos dos fotoquímicos portugueses, com a convivência (pessoal e científica) que com o autor tiveram. No meu caso pessoal, a história do "livro do Becker" inicia-se com a sua passagem pelo ITQB durante a década de 90 do século passado. Conheci o professor Becker em 1989, precisamente no ITQB. Tinha começado, naquele ano, a tornar-se uma visita regular do laboratório de fotoquímica dirigido pelo Prof. António Maçanita. Porém, o Prof. Becker era já conhecido de muitos dos fotoquímicos portugueses. Tinha estado, anteriormente em Portugal, não só no CQE, no grupo da Prof. Sílvia Costa, mas também em Coimbra, com a Dra. Graça Miguel. Foi devido a este triângulo (Becker, Coimbra, ITQB) que eu vim parar a Coimbra. Só por isto o livro já teria um valor acrescentado! Nos anos seguintes, o convívio com o professor Becker tornou-se mais do que uma relação entre professor e aluno. Um convívio que se mantém até hoje. Tenho na minha memória um infindável número de histórias que, à medida que escrevo este texto, me assaltam o espírito. Obviamente que não cabe nesta secção tal relembrar nostálgico. O meu primeiro contacto com o livro, foi no entanto na cadeira de Fotoquímica da FCT-UNL, então leccionada pelo Prof. Fernando Pina. No entanto, foi o privar cientificamente com o Prof. Becker que me fez ler o "livro do Becker" com a dimensão adequada. Foi também por essa altura que o original do "livro do Becker", pertença do Prof. Pina, gerou múltiplas cópias que circulavam (melhor ou pior encadernadas)

To the future generation...

Mark, Sherry, Janet, and Scott

Sergio -
It is with the
greatest pleasure
I write to you in
this book and
this way
I hope other
people grow with
good insight and
support from
the early days of
photochemistry
Ralph Becker
3/89

no ITQB. O livro já se encontrava fora de circulação e nem o próprio Becker tinha consigo a sua cópia pessoal. Mas mais do que o próprio livro, o que fica do Prof. Becker foi o ter privado com alguém que é um "dinossauro" da fotoquímica; alguém que passou pelo nascimento e desenvolvimento da fotoquímica e que ainda hoje se encontra activo. Ter tal percurso é privilégio de muito poucos. O Professor Becker foi homenageado pela comunidade fotoquímica portuguesa no célebre congresso "Photochemistry and Photophysics 2000". Um congresso onde foi possível evocar a ciência fotoquímica ao mais alto nível.

Devo dizer que quando me instalei em Coimbra, e comecei a leccionar a disciplina de fotoquímica, juntamente com o Prof. Hugh Burrows e a Prof. Graça Mi-

28 Absorption and Emission Processes

transition probabilities; therefore, these are relatively highly forbidden transitions.

For a one-electron excitation in a homonuclear diatomic molecule, $R = (x_1 M_1 x_2)$ where the electric dipole can be thought of as arising from the electronic charge times the length of the molecule which gives the dipole moment at the end of an oscillation of charge. Thus it can be seen that the dipole moment is not a permanent one but a transient one. The transition depends on the interaction of M with E , the electric vector of the incident radiation. The conceptualization of the integration and qualitative evaluation of R ($\neq 0, \neq 0$) can be seen in the following way. First consider an isotropic atomic case where we wish to see if the transition $2p \rightarrow 1s$ is allowed or forbidden.

$$R_{2p \rightarrow 1s} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} M_1 \psi_{1s} \psi_{2p} \, d\tau$$

Although only two dimensions are shown it will not alter the conclusions. We now take the products in all quadrants as follows:

1. + - - +
 2. + + - +
 3. + + + -
 4. + - - -
- Total +

Thus R has some plus (+) value and does not equal zero ($\neq 0$) and therefore the transition is allowed. A similar procedure can be followed for $(R_{2p \rightarrow 1s})$ with M_2 . Note that a negative (-) value would make no difference since $F \propto |R|^2$.

A more difficult situation arises for an anisotropic case such as ethylene (in a crystal where the carbon-carbon axis is parallel to the x direction).

$$R_{2p \rightarrow 1s} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} M_1 \psi_{1s} \psi_{2p} \, d\tau \neq 0$$

$$R_{2p \rightarrow 1s} = 0$$

$$R_{2p \rightarrow 1s} = 0$$

guel, tive o privilégio de conseguir adquirir um original, fora de circulação, do livro. O livro consta da bibliografia da disciplina. Numa das suas posteriores visitas a Coimbra, tive o privilégio de obter, do Prof. Becker, uma sua dedicatória (ver em cima). Esta traduz, de uma forma feliz, a noção do livro ser um reflexo dos primeiros tempos da fotoquímica.

Finalmente o livro. O livro traduz uma época. A própria construção do livro é idêntica a outros editados em alturas muito próximas (ver por exemplo o Molecular Photochemistry de N. J. Turro). No entanto, existem capítulos que pela sua simplicidade, e conteúdo, continuam actuais. O introduzir, na teoria de grupos aplicada a transições electrónicas, o exemplo do etileno (entre outros)

* Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3049-535 Coimbra, Portugal

tal como é apresentado no livro, é de uma clareza e pedagogia notáveis (ver páginas 20-21 do livro). Claro que, numa perspectiva de aprofundamento da aprendizagem deste tema, tal é melhor conseguido em livros como "Photochemistry and Spectroscopy" de J. P. Simons ou no célebre "Molecular Symmetry and Group Theory" de Alan Vincent (com uma 2.ª edição de 2001). Mas isso é também compreensível pois "o livro do Becker" é um livro de fotofísica e não de teoria de grupos em química.

O livro deve, mais uma vez, ser visto no contexto e cultura "fotoquímica" da época. Mas para quem trabalha em fotoquímica encontra lá um pouco de tudo: fluorescência, fosforescência, estado singuleto, estado tripleto, teorias não-radiativas, transições singuleto-triploto induzidas pelo efeito de átomo pesado (inter- e intra-moleculares), regras de El-Sayed, teoria do excitação, determinação de pKa's de estado excitado, profusas tabelas com dados espectrais e fotofísicos, etc. Enfim tudo o que um

estudante principiante (e não só) no profuso, e por vezes complicado, mundo da fotoquímica necessita de ter presente. O livro ainda é actual em muitos dos seus conceitos e descrições. Também por isso, e não só pela relação afectiva que me liga ao livro, sempre que na escrita de um trabalho me quero inspirar e novos caminhos procurar, recorro muito frequentemente ao livro do meu avô científico: "o livro do Becker".



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

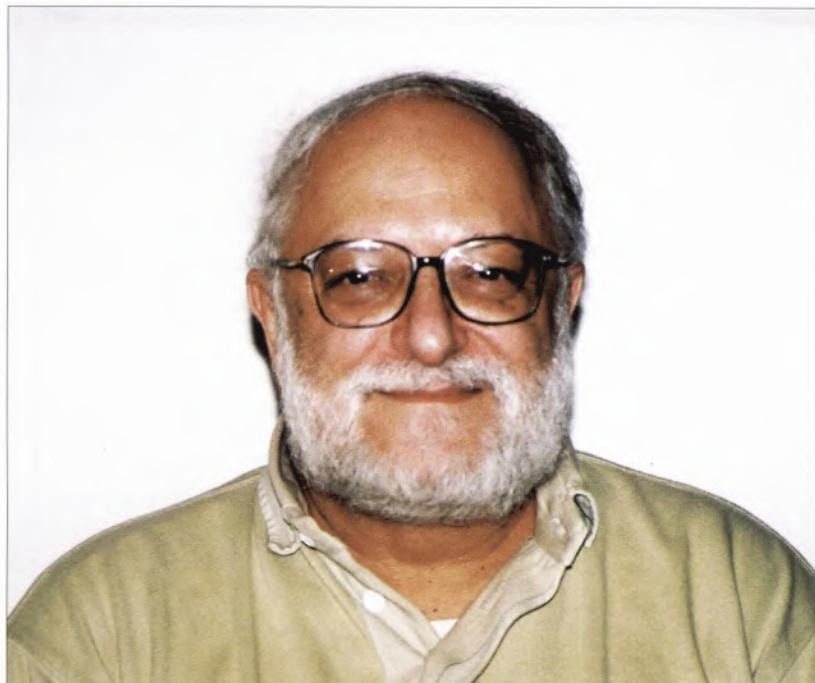
Material Didáctico

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

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

Prof. Alberto Amaral

CONDUZIDA POR F. PINA E MARIA JOÃO MELO



O Professor Alberto Amaral, recebeu-nos no CIPES em pleno Matosinhos, num edifício antigo, bem apresentado, com o excelente metro de superfície à porta. Numa cidade onde a meio da tarde se viam pessoas no café em frente, sentadas nas mesas em tranquila conversa, fazendo lembrar um tempo onde as pessoas falavam umas com as outras e se conheciam nos cafés. Um tempo que ainda resiste nalguns locais, uma certa tranquilidade e qualidade de vida que vai durar até quando?

Fez a sua licenciatura em Engenharia Químico-Industrial, na Faculdade de Engenharia do Porto, em Julho de 1965. Porque razão escolheu a Química, ou melhor a Engenharia Química?

Havia um meu avô que era médico e a minha avó queria um descendente que lhe seguisse as pisadas; andava sempre

a massacrar-me para ir para medicina, e tanto me massacrou que acabei por dizer, medicina não!...risos. Naquela altura a Engenharia Química estava relativamente na moda, aliás um dos meus primos mais velhos tinha estado a estudar Engenharia Química; de modo que quer eu quer um outro primo que é da minha idade, o Adélio Machado, que

ainda está na Faculdade de Ciências, decidimos seguir a Engenharia Química. Não houve assim nenhuma razão de peso; gostava de coisas de laboratório, mexia em bichos. Quando era miúdo abria toupeiras e coisas do género, até que me fartei daquela existência dirigida para a medicina, e enveredei pela Engenharia Química.

O período da sua licenciatura foi marcado pela crise académica de 62. Como viveu essa crise?

Foi com um certo divertimento; Portugal atravessava um período complicado, as pessoas hoje, pelo menos os jovens, já não têm a percepção do que foi. O centro principal das atenções foi Coimbra e um bocadinho o Técnico, no Porto foi algo mais contido. Mas que abalou um bocadinho a instituição.

Creio que a Faculdade de Letras tinha sido recentemente reaberta?

Sim, sim. A Faculdade de Letras do Porto tem um passado histórico muito complicado, a Faculdade de Letras foi extinta por um ministro. Será restabelecida mais tarde, mas viverá sempre no terror de poder ser extinta uma segunda vez. É algo que pesava na consciência dos professores.

Mas a crise académica de 62 teve algo a ver com a sua tomada de consciência política, ou passou-lhe ao lado?

Concerteza que sim. Não só isso como depois o período em que estive em Cambridge, em Inglaterra.

Tendo acabado a sua licenciatura em 1965, em 1968, encontramos-lo com o doutoramento feito em Cambridge.

Trata-se de um período muito curto para os padrões da época?

Em Janeiro de 66 fui para Inglaterra trabalhar numa área que não era laboratorial; doutorei-me em Química Quântica, e acho que isso poderá ter tido alguma influência, porque era algo que não estava dependente do sucesso laboratorial, mas meramente do trabalho de computador. Isso permitiu fazer o doutoramento com uma certa rapidez. Por outro lado, também é verdade que, naquela altura, nós com os 3 anos da Faculdade de Ciências tínhamos uma preparação teórica muito boa.² A minha preparação em termos de Matemática, Física, Química era claramente superior à dos meus colegas Ingleses.

Já tinha uma posição de assistente quando foi para Cambridge?

Não, não; porque devido exactamente a esses períodos da crise académica, houve uma recusa em contratarem-me devido à minha posição algo contestatária. Eu fui para Inglaterra meramente como particular, com uma bolsa. E sem qualquer ligação contratual à Universidade. Fui contratado quando regresssei.

E como foi o seu contacto lá em Inglaterra? O seu supervisor foi o Professor Linnett.

Sim o contacto foi feito por professores; havia professores da Faculdade (nomeadamente o Professor João Cabral) que me apoiaram e me ajudaram, inclusivamente a obter a bolsa de estudos.

E escolheu logo a Química Quântica e aquele laboratório em particular?

Escolhi a Química Quântica porque enfim, dentro do nosso Departamento de Química, houve uma certa orientação sobre em que áreas apostar; e nessa altura a área que me propuseram foi da Química Quântica, que eu achei interessante e que me entusiasmou; a ideia original não era que eu fosse trabalhar com o Linnett, mas sim com um indivíduo muito conhecido na altura que era o Longuet-Higgins; nessa altura, o Linnett ainda estava em Oxford. O Longuet-Higgins escreveu-me uma carta a dizer que, em boa verdade gostaria de ser supervisor mas que iria mudar para

Edimburgo, para fazer investigação numa área completamente diferente, cibernetica/inteligência artificial; e portanto recomendou-me que esperasse pela vinda do Linnett para Cambridge.

Sai do Porto na ressaca da crise académica e vai para Cambridge. O que é que sentiu quando chegou a Inglaterra um País com liberdade, como é que isso o marcou?

Marcou muito. Há uma situação que eu nunca esqueço. Uma vez eu estava em Londres, e havia uma manifestação, na Trafalgar Square, de um conhecido nazi, o Moseley, um Inglês meio nobre, e havia um grupo grande de Judeus que faziam uma contra-manifestação. E a polícia estava lá para proteger o nazi...enfim as pessoas tinham liberdade de falar enquanto não pertubassem a ordem pública, tinham direitos. Foi uma coisa que a mim, habituado ao velho Portugal, me marcou imenso; a liberdade de expressão, os direitos das pessoas, os tribunais a funcionar (uma coisa que nós ainda não temos não é...), eficazes e a actuar a tempo e horas.

No regresso, a minha mulher estava grávida do meu primeiro filho e não podia vir de avião, e viemos de barco. Vinhamos de barco em direcção a Espanha quando numa manhã metem o jornal de bordo por baixo da porta, e o jornal de bordo anunciava exactamente que o Salazar tinha caído da cadeira: abrimos uma garrafa de champagne!...risos. Nunca mais me esqueci desse episódio, na vinda de barco, em pleno oceano, recebermos a notícia que "o Senhor" tinha deslizado da cadeira para baixo.

Do ponto de vista científico como era o ambiente cultural? Discutia muito com os seus colegas?

Era um sítio extraordinário, porque a grande ênfase de Cambridge é na investigação e no desenvolvimento pessoal. Cambridge era uma das Universidades onde se preparavam os quadros do Império, toda a ênfase era posta naquilo que nós fazíamos por nós próprios. E havia de facto grandes debates. A própria união de estudantes organizava um debate semanal muito interessante,

para criar nas pessoas o hábito de discutir; havia sempre um tema, para o qual eram contactados dois indivíduos de ideias perfeitamente opostas. Um debate a que assisti tinha por tema "todos os Deuses são redundantes", e os convidados foram o Arcebispo de Cantuária e um notório ateu. Isto criava todo um ambiente de facto extraordinário, porque não havia meramente a questão da aprendizagem, havia também a formação das pessoas; as pessoas eram formadas como *gentleman* e a pior coisa que se podia fazer era cometer um acto que não fosse digno de um *gentleman*. Aí uma pessoa estava de facto marcada.

E quais eram os actos não dignos de um gentleman?

...risos. Por exemplo aldrabar, cometer uma incorreção social grave. Mas era de facto um ambiente extraordinário. Havia facilidades enormes na investigação.

E quando voltou?

Tinha o serviço militar. Adiei aquilo até perto dos trinta anos, e em 72 acabei por achar melhor ir para Moçambique. Na altura era possível ser requisitado pela Universidade. E passei quatro anos em Moçambique durante os quais fiz o serviço militar.

Então conheceu o Professor Sousa Lobo em Moçambique?

Sim.

É curioso porque ele afirmou, na entrevista anterior, que o Maio de 68 passou ao lado de Inglaterra. Concorda com esta afirmação dele?

Sim, sim! é curioso que o Maio de 68 de facto não se fez sentir em Inglaterra. Aqui há tempos, há uns três ou quatro anos atrás, participei num exercício engraçado. Fiz parte da equipa que fez a acreditação periódica da Universidade de Columbia em Nova Iorque; e notei, o que é muito curioso, que o Maio de 68 ainda está presente nas pessoas. O Maio de 68 teve uma importância maior, estranhamente, numa universidade americana em Nova Iorque do que teve em Inglaterra, em particular em Cambridge. Ou, pelo contrário, até talvez natural porque os problemas que levaram

ao Maio de 68 em França, não existiam em Inglaterra.

Pertence a uma numerosa geração de Químicos que rumaram a Inglaterra para fazer o doutoramento. É um movimento que aconteceu em Lisboa, no Porto e em Coimbra. Porque razão Inglaterra e não outro qualquer País, como França, Alemanha, Estados Unidos, ou mesmo Itália?

Sim havia razões. Por um lado pela boa reputação das Universidades em Inglaterra. Depois porque era um processo que estava bem estabelecido. Sabia-se que eram três anos no máximo quatro, as coisas funcionavam normalmente. O caso Francês era complicado, porque havia uma confusão entre os dois tipos de doutoramento; o caso alemão estava de lado porque as pessoas não falavam alemão, nos Estados Unidos o caso também estava praticamente arrumado porque era muito caro e era bem mais longo. Do lado do Estado Português houve claramente um benefício da solução inglesa, até porque o Veiga Simão, que na altura era ministro, tinha sido doutorado em Inglaterra; e uma boa parte dos professores que na altura estavam doutorados, ainda que em Engenharia, tinham de facto sido doutorados em Inglaterra. Pelo meu lado tendo um processo de serviço militar à frente, convinha-me também algo que não fosse demasiado longo porque depois podia vir a ter problemas. Mas as estatísticas estão aí. Acho que cerca de 75 por cento dos jovens académicos que se foram doutorar na área da Ciência e Tecnologia o fizeram na Inglaterra. Ao contrário das áreas das letras e das Ciências Sociais em que foram para França

No seu curriculum abreviado não consta nenhuma publicação em Química. No entanto trabalhou e publicou com o Prof. Linnet, um Químico de grande envergadura. Será que quer apagar a Química da sua vida?

Não. De maneira geral os *curricula* que me pedem são *curricula* para coisas actuais, e neste momento eu não faço Química. Num *curriculum* resumido não vou buscar as coisas que fiz há quinze

ou vinte anos atrás, mas as dos últimos quatro cinco anos. E é essa a razão.

Então porque é que abandonou a Química principalmente numa área tão estimulante como a que investigava?

Por uma razão simples. Porque depois de 12 anos de Reitor em que estive praticamente afastado da investigação em Química Quântica, seria extremamente difícil regressar. Eu tinha perdido muito tempo.

Mas vinha de uma Química teórica que não necessita de tanta infra-estrutura de laboratório...

Sim mas as coisas mudam completamente, e eu estive completamente afastado do meio. Por outro lado, durante o período que estive na Reitoria, tive um grande interesse pelo desenvolvimento de matérias ligadas às políticas do ensino superior. Tive alguns amigos meus estrangeiros que começaram de certo modo a convidar-me para este tipo de actividades. Aliás o Reitor de uma Universidade Holandesa, que na altura dirigia um centro de política do ensino superior, teve uma grande influência na minha viragem para essa área. Convidou-me para fazer várias conferências e era uma área nova. Também é verdade que eu nunca tive a ideia de que uma pessoa deva estar muito tempo na mesma coisa. Comecei pela Engenharia Química, depois passei para a Química...

Mas esteve numa área extremamente aliciante, o estudo da estrutura electrónica.

Já foi mais aliciante...

Uma área a que foi atribuído o prémio Nobel ainda em 1998?!

Acho que a Química Quântica ou a Mecânica Quântica foi aliciante nos anos vinte e trinta, quando de certo modo toda a Física foi formulada e era uma grande novidade. Acho que depois a partir dos anos setenta, começou muito a mastigar. Mais computador, menos computador, mais algoritmo menos algoritmo, o algoritmo dos algoritmos! para mim as coisas perderam o seu fascínio.

Tenho aqui uma sua citação, que foi escrita para comentar os ranking das escolas. "As medidas anteriores que visavam a criação de uma escola inclusiva, uma escola aberta a todos, símbolo de um sistema que favorece a mobilidade social e a igualização dos cidadãos, passaram agora a ser atacadas em nome da defesa e promoção da qualidade do ensino, se necessário com recurso à substituição progressiva das inovações pedagógicas por pedagogias tradicionais reinventadas (os exames, os procedimentos disciplinares, os chumbos, etc.)." Estas suas palavras não correm o risco de ser interpretadas como a defesa de um nivelamento por baixo?

É evidente, quando se tira alguma coisa fora do contexto, não se pode perceber...

Mas todo o seu artigo parecia reflectir este sentir.

Não há dúvida nenhuma que o caso dos Estados Unidos é um caso óbvio, em que a Universidade funciona em muitos casos (e não é só a universidade), como um instrumento perpetuante da sociedade de classes. No fim de contas só vai para uma grande Universidade privada americana, ou quem tem dinheiro, ou uma determinada percentagem de alunos de carácter excepcional que lá consegue chegar, mas a generalidade da população não tem qualquer possibilidade de lá chegar. Por outro lado, na Europa, durante as últimas décadas houve uma enorme ênfase no usar o ensino como factor de promoção social. O acesso para todos, o ensino secundário para todos, o ensino superior para todos, e isso hoje começa a ser posto em causa. E porque é que começa a ser posto em causa? Porque de repente as classes mais favorecidas notaram que afinal aquela tal licenciatura já não dava direito aos filhinhos de terem o tacho garantido nos sítios devidos. E portanto há que retomar, ou que recriar as vantagens de classe. E só conseguem recriar as vantagens de classe, tornando a criar um *ranking* de instituições. De um lado os bons Colégios para onde irão os seus filhos, do outro a escola de não sei de onde para onde irá o filho do padeiro, e depois por aí acima. A sociedade terá de pensar então o que é que pretende.

Mas não precisamos de gente bem preparada e qualificada? e a Universidade não a poderá formar?

Sim sim, pois pode. Mas não tem nada que ver com esta coisa do *ranking*. Que é a coisa mais estúpida que se pode imaginar. Eu não admito um *ranking* das escolas secundárias sem ter em conta todos os outros factores que lhe estão associados. Uma escola no Casal Ventoso, nunca será uma escola das primeiras do *ranking*, onde quer que seja. Asneira será penalizar essa escola, e os professores, que se calhar até são muito mais dedicados do que aqueles que trabalham na escola dos meninos da Foz.

Isto no caso do ensino secundário, mas um ranking universitário?

O *ranking* universitário,... também aí tenho as minhas dúvidas.

Precisamos ou não de gente qualificada e bem preparada?

Isso não tem nada a ver com os *rankings*.

Precisamos de boas universidades?

Isso sim!

Faz muito melhor, mais bem ao ensino, ter uma universidade que por exemplo siga os padrões da Universidade de Columbia (NY), que tivesse excelência como padrão absoluto, e em que, quem não for excelente, o professor, o investigador, vai para o olho da rua! o que nós não fazemos. Isso faz muito melhor à qualidade do que fazer o *ranking*. O *ranking* não é algo que contribuía para a qualidade.

Mas toda a gente sabe que Cambridge era uma Universidade excelente e provavelmente continua a ser uma Universidade excelente.

Era e é, mas isso é por outra razão. O padrão de qualidade das aulas de Cambridge era horrível.

Na altura?

Na altura e agora. É uma Universidade de elite. A função da Universidade não é dar a papa aos meninos nas aulas. Cada dois alunos tinham um tutor, porque o tutor mandava os meninos irem para a

biblioteca fazer trabalho, a ideia era desenvolver a capacidade de um indivíduo saber por si. O professor dizia eu sou um investigador e venho para aqui uma hora aturar estes tipos. A qualidade das aulas de uma maneira geral era má. Era má e eram poucas, quer dizer. Havia três trimestres, só havia aulas teóricas no primeiro e segundo trimestre; cada trimestre tinha dezasseis aulas, o resto era trabalho pessoal.

O grande drama hoje é que nós temos as universidades que se massificaram, não há hoje dentro do País universidades de elite. Ora não se ensina da mesma maneira um aluno de elite e um aluno de massas.

Essa é uma das áreas de interesse aqui do CIPES³, os desafios da massificação. Quais são esses desafios?

O grande problema da massificação é o da Universidade não se ter adaptado a isso. Nós continuamos a olhar para os nossos alunos e a dizer que estão mal preparados; continuamos a ignorar que, quando temos um ensino massificado, uma porção muito grande dos alunos tem de ter um acompanhamento muito mais completo, e mais intenso do que o de um aluno numa Universidade de elite; se calhar as Universidades deveriam preocupar-se em homogeneizar os alunos à entrada, vendo quais são as deficiências deles. Nós continuámos como professores universitários, e eu próprio a mim me acuso, a pensar que se o aluno é adulto deverá trabalhar por si, que se desenrasque! e isto não funciona numa universidade de massas, em Cambridge sim.

Então sugere que haja diversos tipos de universidades, uma para as elites...

Exactamente. Não é possível nenhum País ter dinheiro para ter ensino superior com investigação em termos de um sistema massificado. Não tem dinheiro nem interessa. Porque uma grande massa de alunos que hoje chegam ao ensino superior não quer um ensino de elite. Quer é uma coisa que lhe dê uma profissão. Nem sequer fazer uma carreira de investigação. Nem todos, se calhar, querem um grande desenvolvimento teórico nas aulas.

Então como é que proporia essa diversificação do ensino superior?

Como em Inglaterra, universidades que de facto são conhecidas a nível mundial e que só têm alunos de excepção, Oxford, Cambridge, etc, e as outras que depois ensinam o resto da população.

E nós temos possibilidade de ter isso aqui em Portugal?

Só teremos isso se tivermos a coragem em deixar que uma ou duas sejam e as outras não. Claro,...risos..., esse é o problema. Em Inglaterra não é preciso nenhum *ranking* para saber que Oxford e Cambridge são excelentes e que a Universidade Oxford-Brooks, um antigo Politécnico promovido, é uma outra coisa completamente diferente

Portanto acha que há necessidade de nós termos também este tipo de estratégia?

Se nós queremos que em Portugal haja uma ou duas instituições com capacidade de competir a nível internacional, essa é a única possibilidade; não se pode andar a dizer que todos os Politécnicos, todas as Universidades vão fazer investigação. Não dá, onde é que têm dinheiro para isso? onde é que têm pessoas? Nenhum País tem. Nos Estados Unidos em que há três mil e não sei quantas instituições de ensino superior, há cento e poucas Universidades de investigação. Claro que depois poderemos ter outros problemas como os de justiça social, etc., mas terão de ser resolvidos de outra forma.

Acha que podemos ter uma boa gestão sem ter uma boa política para o Ensino Superior?

Não ligaria em excesso às duas coisas. O que uma pessoa tem de perceber é que estamos numa fase, não é só uma fase em Portugal, também noutros países europeus e nomeadamente em Inglaterra, onde há uma emergência de políticas de pendor neoliberal. Que põe uma grande ênfase na eficácia e eficiência económica das instituições, o que leva a por em causa os modelos tradicionais de gestão das instituições universitárias. Será que um Reitor é um bom gestor ou é preciso ir buscar um

tipo à Sonae? A minha opinião é que uma Universidade de excelência não pode ser gerida como uma empresa, não tem nada a ver uma coisa com a outra. Até porque uma Universidade de Excelência é uma universidade onde se faz inovação. E a inovação está ligada a outra coisa, está ligada à transgressão. As grandes descobertas da Física, a Mecânica Quântica a Teoria da Relatividade etc, foram transgressões enormes em relação às teorias científicas aceites. Se calhar numa universidade muito regulada, empresarial, esse tipo de descoberta nunca teria sido possível.

Porque não há desperdício?

Exactamente, a capacidade de inovação da universidade está também muito ligada a um certo desperdício, à possibilidade de uma pessoa poder fazer coisas malucas, durante cinco anos aquilo não dá nada mas um dia...E isso não é possível numa instituição que seja gerida como uma empresa.

Mas nos Estados Unidos as melhores universidades serão por certo inovadoras e são privadas. Como o explica?

Não pode comparar os Estados Unidos, com a sua cultura muito específica, com os outros países. Quando fui fazer a acreditação da Universidade de Columbia em Nova Iorque, eles tinham terminado uma operação de recolha de fundos que em dois anos lhes deu cerca de dois biliões de dólares, cerca de 400 milhões de contos; isto em dádivas! eu se for pedir dinheiro aqui, aos nossos antigos alunos, riem-se-me na cara...risos. Isto funciona nos Estados Unidos, mas não nos outros países. Acho que não se devem importar modelos. Assim como não podemos importar o modelo do privado americano para a Europa. Porque o que aconteceu nos Estados Unidos foi que todas as primeiras instituições do ensino superior, todas as grandes instituições, eram todas privadas. Só apareceram instituições públicas depois das instituições privadas. Por isso são instituições que mantiveram uma longa tradição de qualidade. As privadas aqui na Europa são meras operações comerciais. Mesmo assim nas grandes instituições americanas o que há é uma tradi-

ção da profissionalização do gestor académico. O presidente de uma universidade americana é escolhido pelas suas qualidades, mas é um indivíduo que não é um empresário, é um académico que é treinado como gestor; eles mudam de universidade para universidade, têm as suas carreiras. Embora haja recentemente uma crítica quanto à profissionalização das universidades americanas. Há um livro que foi escrito por um indivíduo chamado Charles Smith, que é da universidade de Nova Iorque, onde se chama a atenção para que em muitos sítios o que aconteceu foi, ao irem buscar não o presidente académico, mas o gestor profissional, as pessoas se esqueceram de uma coisa: é que dentro das universidades há um número enorme de horas de trabalho que são feitas voluntariamente pelos docentes e sem custos. Presidentes do Conselho Científico, Directivo e Pedagógico, membros do Senado, etc. O trabalho que isso dá em termos de administração sendo feito voluntariamente, não tem encargos para a instituição. Quando surge o gestor profissional bem pago, as pessoas olham para o lado e pensam, então é o trabalho dele. E o gestor profissional, nos Estados Unidos, perdeu de repente o apoio dos académicos, e a solução foi reproduzir-se e criar uma estrutura administrativa para substituir a falta de apoio do lado académico, e portanto isso gera este conflito entre os administradores e os académicos; o que em boa verdade acabou por resultar num aumento dos encargos da gestão para substituir o trabalho voluntário que desapareceu. Todos nós queremos que as instituições sejam bem geridas. Só um estúpido é que não quer isso. Mas gerir bem uma instituição universitária não tem nada a ver com gerir uma fábrica de salsichas ou de parafusos ou, o que quer que seja. É uma coisa completamente diferente.

Estava a dizer que para as universidades de excelência não poderíamos ter um gestor tipo Sonae, mas para as outras?

Deixe-me dar-lhe um exemplo. A minha querida universidade de Cambridge, em boa verdade é governada por uma coisa

chamada *Regents House* onde se sentam três mil professores; sempre que há uma decisão da administração central – e isso dura há vários anos – sempre que há uma ideia ao nível central de profissionalizar a gestão, como bastam cinco assinaturas para levar essa decisão ao *Regents House*, a universidade vota sempre conta, em nome da defesa dos valores académicos. E a Universidade de Cambridge continua a ser boa. Mas se calhar não é gerida pelos padrões de economia e de eficiência que um empresário poderia escolher.

Em relação aos acordos de Bolonha, quais acha que serão as consequências da sua aplicação, pensa que haverá uma profunda re-estruturação do nosso ensino superior?

Eu sou um céptico dos acordos de Bolonha. Acho que os acordos de Bologna não fazem muito sentido, quando durante muito tempo se fez a defesa que uma das riquezas das universidades europeias era a diversidade dos seus sistemas de ensino. Temo que os acordos de Bolonha possam acabar, ou poderiam acabar, numa grande uniformização a nível europeu. Mas não vai acontecer. Estou convencido que os acordos de Bologna não vão chegar ao fim. Há uma propaganda, um marketing, em torno de Bolonha de que está tudo a correr sob esferas. Mas isso não corresponde há realidade.

Mas afirma-se que se deseja preservar a diversidade.

Se analisar o que está a acontecer nos diversos países verá uma outra realidade. Eu neste momento estou a fazer um trabalho com um grupo de investigadores internacionais e financiado pelo governo Italiano, o qual pretende nomeadamente analisar o estado de implementação do processo de Bolonha; tivemos recentemente uma reunião em Milão, onde se concluiu que, por exemplo, na Alemanha só dois por cento dos alunos é que estão em cursos compatíveis com o processo de Bolonha. Porque o governo permite estarem os dois sistemas a funcionar em paralelo, numa mesma Universidade, e estas

preferem o sistema tradicional ao método Bolonhês.

Os italianos também têm os dois sistemas a funcionar em paralelo?

Exactamente, e em França também, onde há mais de dez mil nomes diferentes de cursos. O que acontece é que as instituições têm os dois sistemas a funcionar em paralelo. Isto de Bolonha é mais algo que está a ser empurrado, de cima, do que propriamente algo em que as instituições estejam convictamente envolvidas. Se ler a lei portuguesa, ou a proposta que está na Assembleia da República o que é que diz? Em princípio é de quatro, mas pode ser de cinco ou pode ser de seis. O mestrado pode ser de um ano ou pode ser de dois. Pode-se juntar o primeiro ao segundo ciclo que pode ser de cinco anos, ou três mais um ou quatro mais dois.

Mas há países em que a tendência é encurtar um pouco o primeiro ciclo.

Mas está na lei que pode ser quatro anos.

O primeiro acordo assinado, na Sorbonne, é conhecido como o *Viagra* dos ministros fracos...risos. Porque havia três ministros que estavam com problemas em casa, a França a Itália e a Alemanha, e conjuntamente com a Inglaterra assinaram aquilo; o Inglês assinou porque julgou que era como o sistema inglês e achou piada ver os franceses e os alemães a assinarem aquilo; e os outros porque precisavam da desculpa europeia para implementar aquilo em casa.

Mas a nova Ministra da Educação italiana já disse que vai permitir coisas que nada têm a ver com Bolonha. Portanto eu não sei o que isto vai dar. Mas também é possível olhar para o processo de Bologna como uma forma de desresponsabilizar financeiramente o governo em relação ao ensino superior. Não sendo fácil na maioria dos países europeus impor as propinas, se calhar é possível reduzir os compromissos do Estado diminuindo a duração dos estudos. Porque ao fim de três anos, se você tem o primeiro ciclo, pode, em teoria, ir trabalhar; o conceito de emprego foi substituído pelo conceito de empregabilidade,

se vier a ser desempregado, o problema é seu. Para se manter "empregável" vai fazer pós-graduações, e vai pagá-las. É uma desresponsabilização do Estado.

Mas acha então que os três anos não são suficientes para termos um ensino superior ou pelo menos uma formação de qualidade?

Três anos não são suficientes, não.

E em relação ao sistema europeu de créditos?

Isso não aquece nem arrefece.

Mas será uma vantagem, uma vez que permite uma circulação dos estudantes mais fácil?

Acha que sim? Deixe-me dizer uma coisa. O que é ridículo no meio disto tudo é que os alunos são cada vez menos móveis.

Se pensarmos que um semestre são trinta créditos, e que em vez de fazermos avaliação cadeira a cadeira podemos transferir o equivalente a um semestre?

Sobre isto estamos de acordo, mas o que é ridículo é que o aluno é cada vez menos móvel.

Porquê?

Por um lado porque deixou de haver financiamento comunitário para a mobilidade; e também é menos móvel dentro dos próprios países, como é o caso inglês, porque passaram a substituir as bolsas por empréstimos. Hoje a mobilidade em Inglaterra está a diminuir e está a diminuir de uma forma significativa, porque um aluno faz as contas e diz, se eu ficar em casa ao fim de quatro anos devo tanto, se eu mudo vou pagar mais, faz as contas e se calhar conclui que a dívida não compensa. Há um conjunto de políticas reais que são absolutamente contraditórias com a da mobilidade.

Então na sua opinião nós não precisamos de nenhuma re-estruturação?

Há um colega meu que diz que, é um inglês aliás, a percentagem de alunos que é móvel na Europa é inferior à percentagem de alunos que era móvel na

Idade Média. Porque na Idade Média havia muito mais razões para a mobilidade. As cadeiras eram todas iguais, em todas as faculdades o sistema de estudos era todo igual e a língua era a mesma. Havia muito mais uniformidade e, por haver poucas universidades, os alunos defendiam-se com a mobilidade⁴. Eu temo que se levassem o processo de Bolonha até às últimas consequências iríamos acabar num sistema muito mais homogeneizado do que o que temos hoje.

E isso para si é uma desvantagem...?

É e, aliás, toda a gente diz que é.

Haveria mais mobilidade?

Porquê? Para ir a outro lado ver uma coisa igual? A própria fase de homogeneizar acaba por destruir a mobilidade.

Foi Reitor da Universidade do Porto durante 13 anos. Num balanço de actividades há sempre um deve e um haver. Resumidamente, o que mudou para melhor, e o que ficou na mesma, ou eventualmente piorou, após os seus mandatos.

Acho que a universidade mudou significativamente. Mudou porque se tornou uma universidade com reconhecimento internacional, mudou porque foi uma época feliz em que havia dinheiro, e portanto fizeram-se investimentos enormes em matéria de equipamentos para ensino, em matéria de equipamentos para investigação. E mudou substancialmente porque em termos de investigação e de pós-graduação foram feitos progressos muito grandes. Também não havia a mania de que as universidades eram empresas; o que vai piorar neste momento são todas estas restições de natureza económica. Que, por sua vez, poderão provocar também uma desvalorização social dos diplomas universitários. Por outro lado, vai piorar o facto de no ensino superior não haver políticas coerentes, que não há.

Para si um Reitor pode condicionar a Universidade, isto é, ter um mau Reitor ou um bom Reitor pode ser crucial?

Sim sim, não só nisso. No período em que estive como Reitor, e não falo só de

mim, falo de um conjunto de Reitores que havia no País, inclusivamente havia uma grande influência do conselho de Reitores na definição de políticas. Muitas leis que hoje estão aí publicadas, o financiamento, a avaliação, a flexibilidade de gestão das universidades, a própria lei da autonomia, feitas pelos Reitores antes do Governo. E hoje esse dinamismo perdeu-se e as pessoas agora em vez de tomarem a iniciativa aguardam pelas políticas ministeriais; perdeu-se também muita coesão entre os membros do CRUP.

Não está de acordo com o ranking, mas quanto à avaliação da Universidade?

Eu devo dizer que sou das pessoas que mais trabalha em avaliação. Se olhar para aquilo que está aqui naquela parede são tudo avaliações internacionais.

Mas avaliação não deve ser tornada pública?

Sim, o que acho é que quanto mais trabalho nisso, mais cínico sou sobre os efeitos concretos da avaliação.

A avaliação dos nossos centros de investigação foi uma das coisas importantes feita pelo anterior Ministério da Ciência e Tecnologia e mantida pelo actual. Avaliar a produtividade científica, ou o que quer que se define como produtividade científica. Houve muitas surpresas, boas e más.

Sim, não sei se foi feita da melhor maneira; mas a avaliação da investigação é muito mais fácil de fazer do que a do ensino. Aliás repare nenhum de nós jamais reagiu quanto tem os seus artigos avaliados pelos *referees*, sempre foram, e por isso está habituado a isso. No ensino os critérios são completamente diferentes.

Falou mesmo agora na desvalorização social dos diplomas universitários. Não há re-estruturação que possa inverter a situação?

Hoje o diploma universitário em si, e com a excepção de duas ou três áreas muito especiais, já não tem o valor que tinha antigamente; um canudo era um

passaporte para o emprego, hoje não é nada.

Atendendo a que o diploma universitário vale pouco, acha que mesmo assim vale a pena fazer uma licenciatura e estudar Química em particular?

Sim vale porque quem não tiver uma licenciatura está bem mais tramado do que quem tiver uma!...risos

Não é muito prometedor...

Sabe porquê, porque na actual organização mundial da economia quem não tiver qualificações está feito...porque o capital vai para onde for mais benéfico para ele, o que se mede como "onde os recursos forem mais baratos". A indústria têxtil portuguesa vai falir toda, e no calçado estão a ir uns atrás dos outros, porque se faz a mesma coisa mais barato na China; e um dia será mais barato em África. E quem diz disto diz do resto. Se a Ford-Volkswagen descobrir que é mais barato montar os monovolumes na República Checa, onde ainda são mais bem educados do que nós, e recebem menos, mudam para lá calmamente. E daí que a tal noção do emprego tenha desaparecido, a ideia é a de empregabilidade.

Hoje um jovem que tirou um curso e que se casou, pode dali a cinco meses ou seis meses estar desempregado. Não tem estabilidade de trabalho, será que pode ter filhos?, é um risco muito grande. Tudo isto modifica dramaticamente a nossa sociedade. A minha esperança é que este modelo não seja estável. Porque, repare, há uma crise económica a nível mundial, que apesar de todas as globalizações não está a diminuir, antes pelo contrário. Se calhar puseram os pobres tão pobres que agora não há quem compre o que se fabrica em excesso. No ciclo anterior, no período do Fordismo, o mecanismo baseava-se num círculo virtuoso, em que se procurava o emprego total; havia um estado providência que assegurava os grandes riscos como a saúde, dava subsídios de casa, de transportes, etc; e assim, a malta que trabalhava tinha dinheiro

para comprar coisas. Ia alimentar esse ciclo. E isto quebrou-se. Não sei se este modelo sobreviverá. Se calhar era bom que não sobrevivesse. Se comparar as estatísticas mundiais, verá que está a acontecer em todos os países, nomeadamente nos Estados Unidos, Inglaterra etc, um crescente aumento das desigualdades sociais.

Poderá piorar ainda?

Exactamente o que eu digo. Tenho até vergonha do mundo que vou deixar aos meus filhos e aos meus netos.

Referências

- 1 – A Faculdade de Letras da Universidade do Porto foi extinta pelo Decreto n.º 15.365, de 12 de Abril de 1928. Restaurada em 1961 pelo Decreto n.º 43.864, de 17 de Agosto, inicia as aulas no ano lectivo de 1962-1963 com duas licenciaturas, História e Filosofia, e o curso de Ciências Pedagógicas.
- 2 – Na altura, o curso de Engenharia Química consistia em 3 anos preparatórios leccionados na Faculdade de Ciências, com uma enorme carga em Matemática, Física e Química, seguidos de 3 anos na Faculdade de Engenharia, com uma componente mais técnica e aplicada.
- 3 – CIPES - Centro de Investigação de Políticas do Ensino Superior
- 4 – Esta situação começou a inverter-se quando o "príncipe" percebeu a importância da universidade e começou a criar universidades locais as quais muitas vezes foram protegidas proibindo os nacionais de se deslocarem para estudar no estrangeiro. Por exemplo, em Portugal, em 1440, o rei Afonso V deferiu uma petição dirigida às Cortes pela Universidade de Coimbra, na qual se pedia que todos os súbditos com diplomas obtidos no estrangeiro tivessem que pagar 20 coroas à Universidade e fossem preteridos, a favor dos licenciados por Coimbra, nos concursos a empregos públicos.

Perfil Prof. Alberto Amaral

Se tiver ocasião, procure no Departamento de Química de Cambridge a fotografia de grupo do ano de 1965/66. Procure o mais jovem e franzino dos fotografados. É o Alberto Amaral!

Com raízes em Fafe, Alberto Amaral fez os seus estudos no Porto, no então Liceu Nacional D. Manuel II, hoje dedicado de novo a Rodrigues de Freitas, e na Universidade do Porto. A Licenciatura em Engenharia Químico Industrial estava então organizada em seis anos, os três primeiros na Faculdade de Ciências, no velho edifício da Academia Real de Marinha e Comércio e da Academia Politécnica, e os últimos três anos na Faculdade de Engenharia, à Rua dos Bragas. Na Faculdade de Ciências, cobriam-se as bases de Matemática, Física e de Química a um nível muito respeitável mas algo irregular. Na Química pontificava a velha geração liderada por Alberto Brito e Mendonça Monteiro que tinha atravessado a profunda depressão económica e social subsequente à nossa participação na primeira Grande Guerra e depois a longuíssima "rectificação" financeira do Estado Novo. A iniciação dos futuros engenheiros era feita pela Química Inorgânica de Humberto Almeida, que passara pelos campos da Flandres e que, entre aulas no Colégio Almeida Garrett e assistência técnica ao Instituto do Vinho do Porto, se mantivera mais de 30 anos em posições juniores para só vir a chegar ao lugar de Professor Catedrático alguns anos mais tarde, nas vésperas da jubilação. Deste ambiente, Alberto Amaral recordará até hoje o método das câmaras de chumbo para a síntese do ácido sulfúrico que veio a ser o tema da última lição do velho mestre; terá visitado em Estarreja as fábricas de produção de adubos onde aquele método era usado. Fernando Serrão e João Cabral lutavam em condições hoje inimagináveis para manter uma réstia de esperança e de actividade científica naquele ambiente de ensino livresco onde se podiam esperar de cada docente mais de trinta

horas semanais de leccionação. Esta era a janela aberta para a modernidade que se foi depois progressivamente alargando e por onde Alberto Amaral saltou para Cambridge logo no termo da sua licenciatura, mesmo sem ter garantido o apoio financeiro...

Em Cambridge, trabalhou no desenvolvimento de métodos semi-empíricos sob a orientação de J. W. Linnett, um antigo aluno de Charles Coulson que estava então no topo da sua produtiva carreira. Em menos de três anos regressou ao Porto trazendo a sua juventude, o seu conhecimento pioneiro de Química Quântica, a sua excelente capacidade pedagógica e o seu inconformismo para uma Faculdade ainda moldada pelas suas graníticas paredes novecentistas. A sua publicação didáctica sobre as aplicações de teoria de grupos em Química foi pioneira em Portugal e circulou por longos anos. Não fui aluno de Alberto Amaral. Passei pela Faculdade de Ciências enquanto ele estava em Cambridge. Tive depois contacto com ele até ao jantar de despedida conjunto quando ele seguiu para a Universidade de Lourenço Marques (o Serviço Militar assim obrigava) e eu para Oxford em 1972. Reencontrei-o no regresso ao Porto que fizemos com 2 meses de diferença logo após a promulgação do decreto de Sottomayor Cardia sobre a gestão universitária. Partilhámos depois o gabinete vários anos quando o edifício dos Leões já rebentava por todas as costuras face ao rápido desenvolvimento do número de estudantes, do quadro docente e da investigação. Pouco tempo depois Alberto Amaral candidatou-se a Presidente do Conselho Directivo da Faculdade de Ciências, posição que só veio a abandonar quando assumiu a posição de Reitor da Universidade do Porto. A gestão de Alberto Amaral no Departamento de Química, na Faculdade de Ciências e, depois, na Reitoria foi muito inovadora e transformou a instituição no que hoje conhecemos. Ainda no Departamento de Química, impulsionou o início da preparação de doutoramento de uma série de jovens

docentes o que veio a resultar no início da actividade de investigação regular, sistemática e com um ritmo que não cessou ainda de crescer. Na Faculdade de Ciências, teve um papel importante pela sua capacidade de intervenção no palco da política universitária e nos seus bastidores onde se iniciou. Foi nesta altura que tomou a iniciativa pessoal de preparar a construção do centro de cálculo da Universidade do Porto e dos departamentos de Química e de Física, lançando as bases do que é hoje o pólo dois da universidade no Campo Alegre. Como Reitor, iniciou uma nova era no exercício da função. Reorganizou profundamente todos os serviços da universidade, preparou os planos e começou o esforço de reinstalação das várias faculdades e liderou muitas das inovações da política universitária portuguesa nos últimos anos.

Terminados os seus mandatos de 14 anos, Alberto Amaral regressa à qualidade de simples professor da Universidade do Porto e à direcção do CIPES (Centro de Investigação de Políticas do Ensino Superior ligado à FUP, Fundação das Universidades Portuguesas). É hoje uma personalidade muito destacada a nível europeu e com uma actividade bem reconhecida na área de investigação das políticas do ensino superior. Tem uma actividade muito intensa como consultor, como orador e como autor ou co-autor de grande número de publicações. Nestas áreas, é, provavelmente, o perito português de maior impacto internacional. Entre nós tem actuado como consultor de sucessivos governos de cores diversas e a Missão de que está encarregado para a reforma dos estudos de saúde em Portugal tem tido um amplo reconhecimento e tem conseguido manter alguma estabilidade nesta área especialmente delicada pela gravidade dos problemas com que se debate, pela força dos interesses em jogo e pela importância e impacto das opções tomadas.

José Ferreira Gomes

Emissão de Dioxinas, Dibenzofuranos, PAHs e PCBs no fabrico de aço em forno de arco eléctrico

S. L. FIGUEIRA, J. F. P. GOMES*

Resumo

O objectivo deste trabalho é o estudo dos mecanismos de formação e destruição de compostos orgânicos de elevada toxicidade, tais como dioxinas,

dibenzofuranos, PAHs e PCBs, no processo de fabrico de aço por arco eléctrico. Este estudo visa relacionar o nível das emissões destes compostos com variáveis operacio-

nais que sejam consideradas como críticas, no sentido de possibilitar a redução dessas mesmas emissões através de um adequado controlo do processo.

Introdução:

O termo "dioxinas" ou dibenzo-para-dioxinas policloradas refere-se a um grupo de 75 composições químicas e o termo "furanos" dibenzo-para-furanos policlorados de 135 composições, na maioria de elevada toxicidade [1].

A relação entre a estrutura e a toxicidade dessas substâncias explica-se na figura 1. No caso das dioxinas, dois anéis de benzenos estão ligados com dois átomos de oxigénio, os furanos têm uma ligação com o oxigénio e uma ligação directa entre os átomos de carbono. Ambos os grupos têm 8 posições para ligar com átomos de hidrogénio ou cloro (ou com os outros halogéneos). Para ter a possibilidade de identificação dessas 8 posições específicas, elas são marcadas com os números de 1 a 8. A toxicidade depende: por um lado do número dos átomos de cloro substituindo o hidrogénio (número 1 a 8) e por outro lado da posição dos átomos do cloro na molécula (posições 1 a 8).

A dioxina mais tóxica e mais perigosa é a 2,3,7,8 - tetraclorodibenzo -p- dioxina (2,3,7,8-TCDD). A estrutura tem 4 átomos de cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Nas extensas investigações verificou-se que a toxicidade das outras dioxi-

nas/furanos, também se podem provar, principalmente, com os congéneres com cloro nas posições 2, 3, 7 e 8. Por isso é necessário medir todos os congéneres da tabela 1. Mas como a toxicidade dos congéneres específicos é diferente (relação de 1 a 1000), existe um sistema de valorização internacional [2].

Devido à toxicidade, a quantidade dos congéneres verificado no processo de análise laboratorial, é multiplicado com o factor correspondente à tabela 1 (I-TEF - International Toxic Equivalent Factor). Com o resultado da multiplicação soma-se uma quantidade, que representa a toxicidade de todos os congéneres determinados em relação ao 2,3,7,8 - tetraclorodibenzo - p - dioxina (I-TEQ - International Toxic Equivalent Value).

A grande diferença na toxicidade entre os grupos dioxinas/furanos exige métodos específicos para a análise laboratorial. Importante também, são os aspectos da amostragem porque uma alteração dos congéneres tem de ser evitada.

Em particular, a dose máxima admissível diária no corpo humano foi recentemente estabelecida pela Organização Mundial de Saúde como 4 pgTEQ/kg de

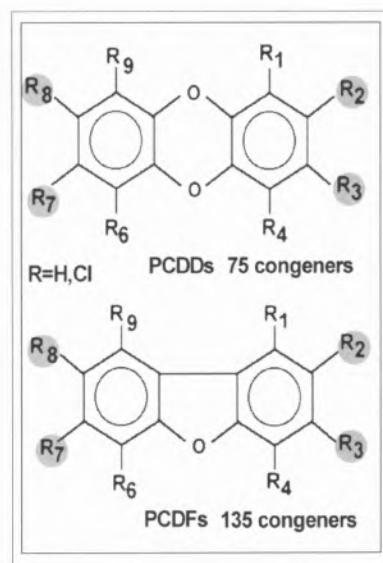


figura 1 Estrutura das dioxinas/furanos

peso corporal para todos os congéneres incluindo PCBs [3].

A formação de dioxinas e furanos bem como outros compostos tóxicos são resultado de combustões incompletas de matéria orgânica. As dioxinas/furanos são sempre subprodutos indesejáveis, que nunca se produzem para utilização corrente. Isto acontece quando a temperatura se situa entre 200°C e 600°C.

No entanto se existir ar suficiente e a temperatura for superior a 950°C e o

tempo de residência suficientemente longo, toda a matéria orgânica será destruída no forno de arco eléctrico. Este é o princípio concluído através dos incineradores de resíduos hospitalares e urbanos.

A formação das dioxinas/furanos exige em geral a presença dos compostos orgânicos como fenol, clorobenzenos, PCBs, do cloro, dum catalisador (por exemplo cobre) e uma temperatura de reacção entre 200 a 600°C [4,5].

Como as dioxinas/furanos indicam efeitos tóxicos já em teores muito baixos, são necessários apenas teores consideravelmente baixos dos produtos base, para produzir algumas quantidades dessas substâncias. É bem conhecido que vestígios de composições orgânicas (às vezes condicionadas para processos de pirólise), do cloro e do cobre, estão dispersas em muitos produtos, nas muitas espécies dos resíduos e também no ambiente em geral. Neste contexto é compreensível, que até os incêndios florestais e outras actividades tais como queimas domésticas de madeiras e resíduos produzam dioxinas/furanos em teores baixos. Por outro lado encontram-se também teores mais elevados em processos químicos caracterizados pelos teores elevados dos produtos base, assim como em processos de destruição térmica de substâncias cloradas, como é o caso de resíduos industriais, domésticos clorados e hospitalares [1].

Os PCBs, ao contrário das dioxinas, foram produzidos intencionalmente dadas as suas propriedades físico-químicas que lhes conferem um vasto leque de aplicações. Por serem praticamente incombustíveis, com baixa pressão de vapor á temperatura ambiente, baixa volatilidade e solubilidade, boa estabilidade térmica, estáveis quimicamente e resistentes ás bases e ácidos, têm sido utilizados como fluidos dieléctrico em transformadores e condensadores, em adesivos, óleos de corte, lubrificantes hidráulicos, tintas etc.

Entre as principais fontes de emissão de micropoluentes destacam-se os processos metalúrgicos e siderúrgicos. Desde

Tabela 1 Índice de Toxicidade para os diferentes congéneres de Dioxinas/Furanos (I-TEF, International Toxic Equivalent Factor)

Dioxinas		Furanos	
Congéneres	I-TEF	Congéneres	I-TEF
2, 3,7, 8 - TCDD	1	2, 3,7, 8 - TCDF	0,1
		2, 3, 4, 7, 8 - PeCDF	0,5
1, 2, 3, 7, 8 - TeCDD	0,5	1, 2, 3, 7, 8 - PeCDF	0,05
1, 2, 3, 7, 8, 9 - HxCDD	0,1	1, 2, 3, 7, 8 - PeCDF	0,05
1, 2, 3, 4, 7, 8 - HeCDD	0,1	1, 2, 3, 4, 7, 8 - HeCDF	0,1
1, 2, 3, 6, 7, 8 - HxCDD	0,1	1, 2, 3, 7, 8, 9 - HxCDF	0,1
		1, 2, 3, 6, 7, 8 - HxCDF	0,1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDD	0,01	2, 3, 4, 6, 7, 8 - HxCDF	0,1
		1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

há vários anos, que os responsáveis da indústria, os cientistas e as autoridades procuram meios apropriados para minimizar os impactos ambientais de dioxinas/furanos.

O estudo da composição da sucata na cinética da formação dos PCDF/PCDF foi levado a cabo numa unidade de produção de aço por FAE (forno de arco eléctrico) para estudar os efeitos do tipo de sucata em particular o uso de sucata industrial do ramo automóvel, que contem grandes quantidades de plásticos. Destaca-se ainda o estudo feito também à influência dos metais, nomeadamente metais pesados na cinética de formação de PCDD/PCDF.

Metodologia utilizada

Os objectivos em causa têm vindo a ser atingidos pela realização de campanhas de amostragem e análise de compostos orgânicos nas chaminés de despoeiramento dos efluentes gasosos de um forno nacional de produção de aço por arco eléctrico. Nestas campanhas são efectuadas, igualmente, medições de outros poluentes com influência no pro-

cesso tais como as partículas totais em suspensão, assim como dos respectivos parâmetros de escoamento.

Como técnica de amostragem tomou-se como base o método descrito na norma europeia EN 1948, tendo, contudo, sido realizadas várias adaptações e melhoramentos no sentido de tornar este método de amostragem mais consentâneo com o objectivo das medições, ou seja, o esclarecimento do mecanismo de geração e emissão de compostos durante um processo cíclico. Foram igualmente registadas as composições das sucatas e aditivos utilizadas no processo de forma a estabelecer as respectivas correlações.

Um desenvolvimento experimental importante consistiu no desenvolvimento de técnicas isocinéticas para amostragem e análise de PAHs e PCBs, tendo sido utilizados padrões marcados em ¹³C com 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF. As determinações analíticas foram efectuadas em equipamento HRGC/HRMS, VG-AutoSpec utilizando colunas capilares DB 5.

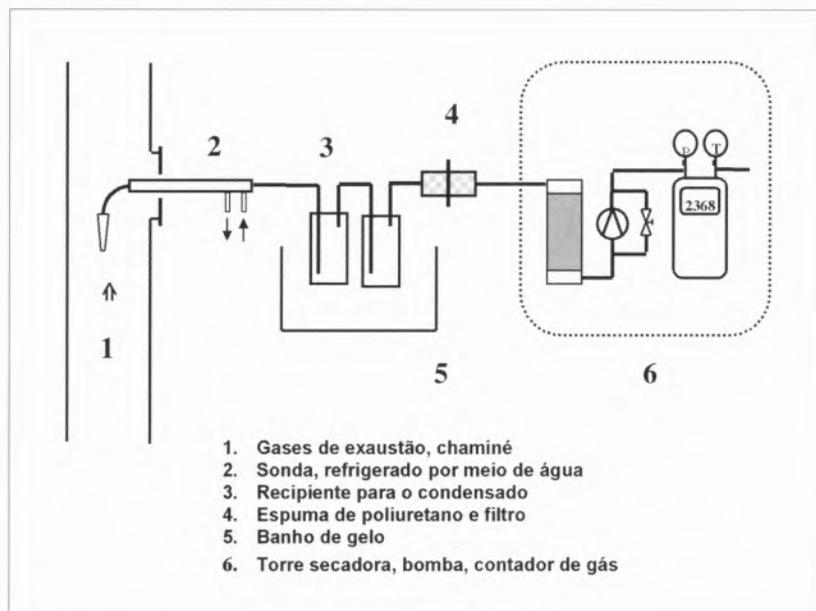


figura 2 Amostragem de Dioxinas/furanos : método da sonda arrefecida

No que diz respeito aos PAHs foram quantificados 16 congêneres definidos de acordo com as indicações da EPA utilizando extractos deuterados entre D^8 e D^{14} . Em termos de PCBs foram determinados os isómeros 28, 52, 101, 138, 153, 180 e homólogo total, sendo utilizados padrões internos marcados igualmente com ^{13}C .

Para os volumes de amostragem utilizados obtiveram-se limites de detecção de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para as dioxinas e dibenzofuranos e 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para os PAHs e PCBs.

Procedimentos de amostragem e análise

a) Dioxinas e Furanos

O princípio da amostragem das emissões atmosféricas (por exemplo nas chaminés) é determinado pelo facto de que as dioxinas/furanos em geral são enriquecidas por partículas finas, exigindo métodos que são qualificados para a amostragem das partículas (medições representativas, amostragem isocinética), equipados com um adsorvente adicional para recolher as dioxinas/furanos em forma de gás.

Na figura 2 ilustra-se o princípio do método da sonda arrefecida que é parte da norma técnica da União Europeia, EN 1948 [2].

Uma parte das emissões gasosas (partículas e gases) é aspirada através de uma sonda de vidro por uma bomba. Depois as partículas e os gases passam para um recipiente onde o condensado e as partículas são recolhidos. O sistema de recolha é constituído por um conjunto de frascos colectores (borbulhadores), que recolhe os condensados e as partículas, pela espuma de poliuretano, um adsorvente especial com prova de eficiência para a separação de substâncias orgânicas, intercalado com um filtro de partículas.

Em seguida une-se o filtro de alta eficiência e duas placas do adsorvente em espuma de poliuretano. Conectado a este equipamento encontra-se a torre de sílica a bomba de gás e o contador de gás que regista a quantidade de gás aspirado. Adiciona-se ao frasco de condensados os padrões de amostragem antes da amostragem. O fluxo do gás é ajustado para condições isocinéticas no bocal da sonda de amostragem. Com um volume de amostragem de cerca de 10 m^3 pode-se atingir o limite de detecção de 1 a 5 $\mu\text{g I-TEQ}/\text{m}^3$.

Outros métodos de amostragem encontram-se na norma técnica da União Europeia, EN 1948, parte 1 [2] e do US-EPA Reference Modified Method 23, PCDD & PCDF.

As amostras são analisadas de acordo com a EN 1948 parte 2 e 3. As determi-

nações quantitativas de PCDD/PCDF são feitas de acordo com o método de diluição isotópica recorrendo aos seguintes padrões internos: (ver quadro 1)

Os compostos são extraídos dos condensados, da espuma e do filtro, com solventes apropriados. O procedimento de remoção de interferentes da amostra é conseguido através de sistemas de multicolumnas cromatográficas. As determinações analíticas foram efectuadas em equipamento HRGC/HRMS, VG-AutoSpec utilizando colunas capilares DB5. São determinados os seguintes congêneres: (ver quadro 2)

A parte de determinação das concentrações no laboratório, exige também equipamento adequado. O processo das análises laboratoriais tem de dominar as dificuldades seguintes [7,8]:

- as dioxinas/furanos encontram-se nas amostras em quantidades muito baixas na ordem dos μg (picogramas = 10^{-12} g) ou dos fg (fentogramas = 10^{-15} g)
- em geral as dioxinas/furanos são acompanhadas dos compostos orgânicos de características química semelhantes, sendo essencial o procedimento de *clean up*, de modo a remover possíveis interferentes.
- para cada um dos 2,3,7,8-congêneres, que em parte contribuí para o cálculo da toxicidade (International

Toxic Equivalent Factor, ver tabela 1), é imprescindível a determinação e quantificação exacta.

Estas condições exigem um procedimento definido, que é determinado nas normas técnicas especificando as medições das dioxinas/ furanos na Europa (EN 1948, parte 2 e 3) e nos EUA (US-EPA Reference Method 613). Os procedimentos incluem as seguintes fases:

- extracção da amostra com um solvente orgânico para permitir a concentração das dioxinas/ furanos no extracto.
- purificação do extracto para separação de substâncias indesejadas (*clean-up*) recorrendo a colunas cromatográfica adequadas.
- concentração das dioxinas /furanos para evaporação do solvente.
- determinação e quantificação para cada um dos 2,3,7,8- congéneres com um equipamento sendo este composto dum espectrómetro de massa acoplado a um cromatógrafo a gás, ambos os equipamentos de alta resolução.

A quantificação é baseada na adição de substâncias padrão, numa quantidade bem conhecida adicionada às amostras, antes da extracção (método do padrão interno). A vantagem do método do padrão interno é que prováveis perdas de PCDD/PCDF durante o processo de purificação e limpeza durante o processo da purificação são compensadas usando este método. As substâncias padrão, têm exactamente a mesma estrutura química das dioxinas / furanos, mas os átomos de carbono são compostos dos isótopos C-13, de modo que a molécula tem uma massa diferente. A distinção entre a amostra das dioxinas/furanos e os da substancia padrão é realizada recorrendo-se com o espectrómetro de massa.

b) PAHs e PCBs

A metodologia de amostragem para os PAHs e PCBs é baseada na EN 1948 – Método da sonda arrefecida. Sendo, no entanto, uma amostragem bastante

2,3,7,8 tetra-CDD	2,3,4,7,8 Penta-CDF
1,2,3,7,8 Penta-CDD	1,2,3,4,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,6,7,8 Hexa-CDD	1,2,3,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDD	2,3,4,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDD	1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDF
1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDD	1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDF
2,3,7,8 Tetra-CDF	

2,3,7,8 tetra-CDD	2,3,4,7,8 Penta-CDF
1,2,3,7,8 Penta-CDD	1,2,3,4,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,6,7,8 Hexa-CDD	1,2,3,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,7,8 Hexa-CDD	1,2,3,7,8,9 Hexa-CDF
1,2,3,7,8,9 Hexa-CDD	2,3,4,6,7,8 Hexa-CDF
1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDD	1,2,3,4,6,7,8 Hepta-CDF
1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDD	1,2,3,4,7,8,9 Hepta-CDF
2,3,7,8 Tetra-CDF	1,2,3,4,6,7,8,9 Octa-CDF
1,2,3,7,8 Penta-CDF	

mais curta, cerca de uma hora. São determinados os seguintes PAHs de acordo com a EPA:

Naftaleno	Benzo(a)antraceno,
Acenaftaleno	Criseno,
Acenafteno	Benzo(b)fluoranthen,
Fluoreno	Benzo(k)fluoranteno,
Fenantreno	Benzo(a)pireno,
Antraceno	Indeno(1,2,3)-cd-pireno,
Fluoranteno	Benzo(ghi)perileno,
Pireno	Dibenzo(ah)antraceno

Recorrendo á amostragem isocinética através do trem de amostragem adequado são recolhidas amostras representativas. As partículas são recolhidas num filtro é a fase gasosa é colhida por condensação através de um adsorvente.

Após a recolha da amostra representativa o trem de amostragem é descontaminado por passagem de água e acetona recolhendo-se juntamente com os filtros e adsorventes sendo posteriormente extraídos com um solvente orgânico por extracção de soxleht. O extracto final é concentrado por rota vapor.

É necessário a limpeza para remoção de interferentes do extracto final antes da análise cromatográfica por HRGC/MS com colunas capilares DB-5. A quantificação é conseguida através da adição de padrões internos e externos.

São adicionados aos extractos os seguintes padrões internos deuterados.

• Naftaleno	D8
• Acenaftaleno	D10
• Fenantreno	D10

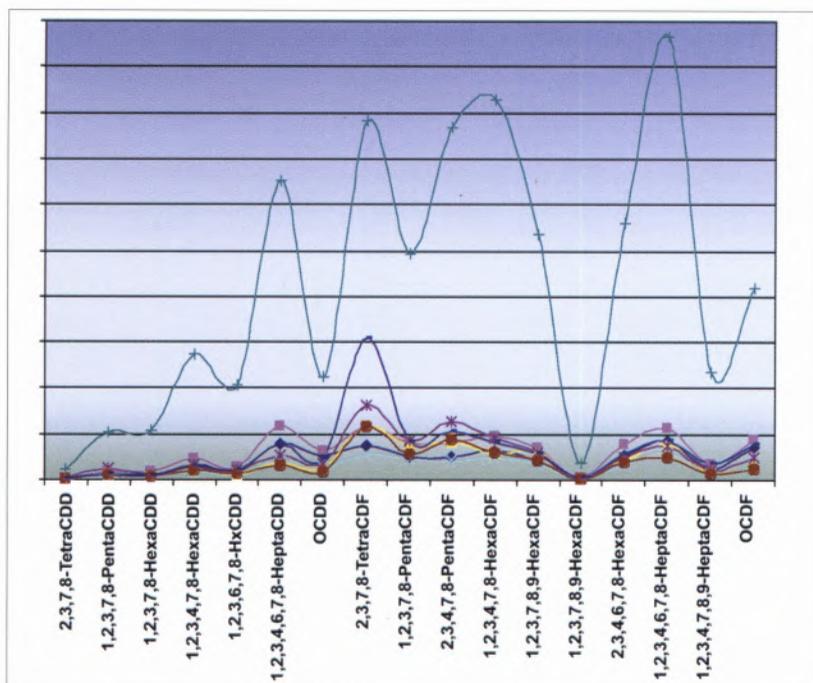


figura 3 Perfil característico (fingerprint) dos 17 congêneres de dioxinas/furanos

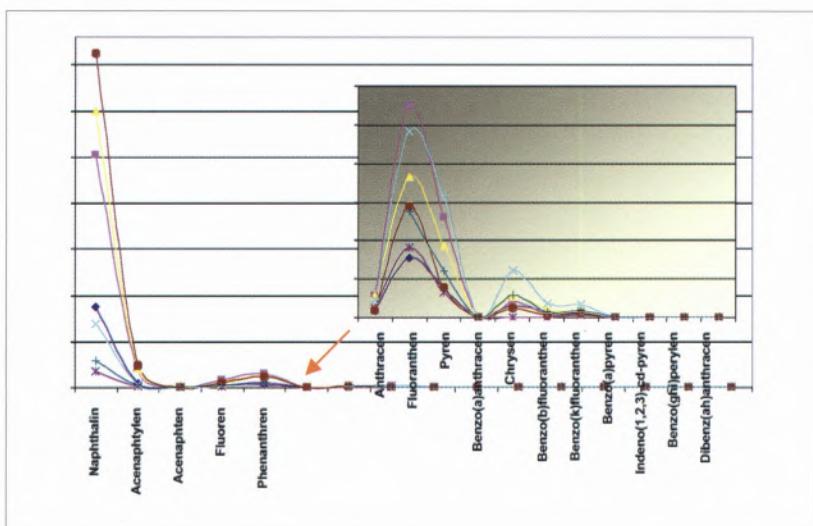


figura 4 Perfil característico dos 16 compostos de PAHs

- Pireno D10 2,2',3,4,4',5'-Hexa-PCB (PCB-138) ¹³C-UL
- Benzo(k)fluoranteno D12 2,2',4,4',5,5'-Hexa-PCB (PCB-153) ¹³C-UL
- Benzo(a)pireno D12 2,2',3,4,4',5,5'-Hepta-PCB (PCB-180) ¹³C-UL
- Dibenz(ah)antraceno D14
- Benzo(ghi)perileno D12

Com a mesma amostra são determinados os PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180 bem como os homólogos totais. Para a quantificação são adicionados à amostra os seguintes padrões internos:

- 2,4,4'-Tri-PCB (PCB-28) ¹³C-UL
- 2,2',5,5'-Tetra-PCB (PCB-52) ¹³C-UL
- 2,2',4,5,5'-Penta-PCB (PCB-101) ¹³C-UL

Após a adição as amostras são extraídas com solventes adequados a análises vestigiais (ex. nanograde). O procedimento posterior é o mesmo efectuado para os PAHs: Remoção de interferentes num sistema de multicolumnas cromatográficas e posterior análise por HRGC/MS.

c) Metais pesados

Para os metais pesados como cobre, chumbo, cádmio, níquel, arsênio, ferro,

zinco e outros a metodologia é baseada na EPA 5, EPA 12 e EPA 60. A amostragem é isocinética como para as dioxinas/furanos, PAHs e PCBs mas a sonda não é arrefecida, neste caso a sonda é mantida a uma temperatura superior à temperatura ambiente não ocorrendo a condensação dos efluentes gasosos em particular da água[6,7].

O gás passa na sonda e as partículas e metais são recolhidos num filtro de quarto, posteriormente o gás é recolhido em quatro borbulhadores que são mergulhados num banho de gelo para promover a condensação e possibilitar a recolha dos gases. A análise laboratorial é efectuada

Tabela 2- Propriedades físico-químicas dos PAHs

PAHs	N.º de anéis	Mr. (aprox) g/mol	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Formula química
Naftaleno	2	128	80.6	218	C10H8
Acenaftaleno	3	152	94	265	C12H8
Fenantreno	3	178	99.5	340	C14H10
Fluoreno	3	166	116	295	C13H10
Acenafteno	3	154	95	279	C12H10
Antraceno	3	178	217	370	C14H10
Fluoranteno	4	202	110.8	375	C16H10
Pireno	4	202	156	404	C16H10
Criseno	4	228	255	448	C18H12
Benzo(a)antraceno	4	228	159.8	437.6	C18H12
Benzo(a)pireno	5	252	176	495	C20H12
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	266	524	C22H14
Benzo(k)fluoranteno	5	252	215.7	480	C20H12
Benzo(b)fluoranteno	5	252	167	357	C20H12
Indeno(1,2,3)-cd-pireno	6	276	162.5	536	C22H12
Benzo(g,h,i)perileno	6	276	278	500	C22H12

por ICP após a digestão ácida com ácido nítrico, clorídrico e finalmente perclórico da solução recolhida e dos filtros.

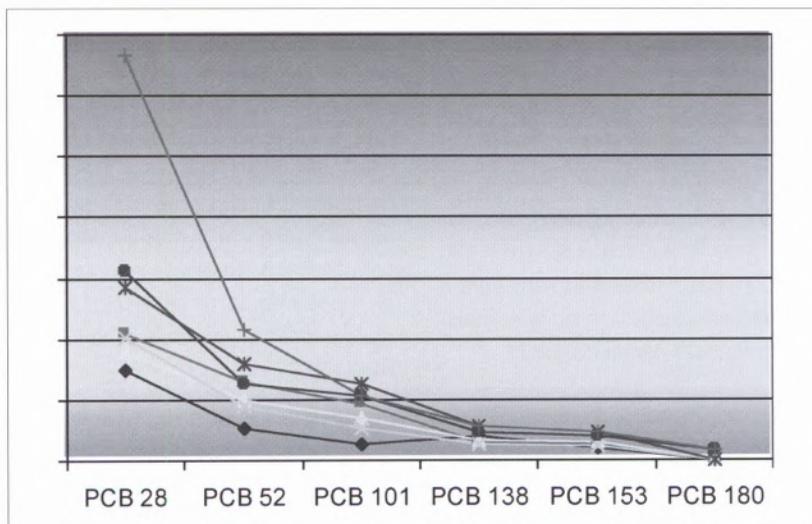
Apresentação de resultados e discussão:

De modo a relacionar a composição da sucata com as emissões de micropoluentes mediram-se os teores de Dioxinas/Furanos em sucata contendo maio-

ritariamente 4 tipos de sucatas: sucata contendo óleos perfurantes, sucata contendo PVCs (proveniente da indústria automóvel), sucata sem cloro mas com adição de cloreto de cálcio, CaCl₂ e sucata "sem cloro". As amostragens tiveram uma duração de 6 horas (volume amostrado de 10 Nm³) usando os procedimentos descritos anteriormente. As condições de amostragem (temperatura, pressão e fluxo) não revelaram varia-

ções significativas. Para estas variantes de sucata foram efectuadas medições de efluentes gasosos antes e depois da unidade de despoeiramento, tendo os resultados obtidos sido concordantes com os pressupostos teóricos de que sucata com elevada contaminação de compostos clorados aumenta significativamente a quantidade de dioxinas totais encontradas. Os resultados obtidos são sempre superiores para as medições

figura 5 Perfil característico obtido para os PCBs



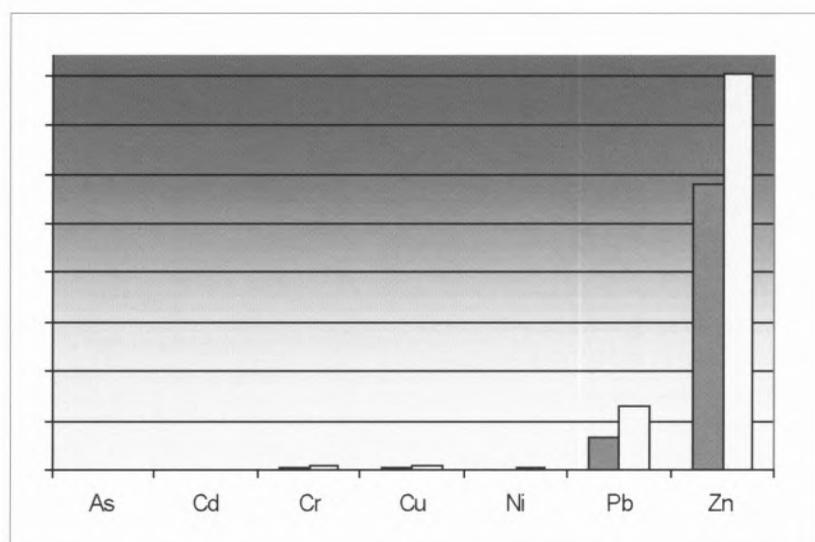


figura 5 Resultados das medições de metais pesados

efectuadas antes da unidade de despoeiramento relativamente às efectuadas após essa mesma a unidade. Nas variações de sucata por tipo, os valores mais elevados foram registadas para a sucata com PVC, seguindo-se a sucata com óleos de perfuração, (aproximadamente 20 vezes inferiores ao da sucata com PVC) sendo os valores encontrados para os restantes bastante aproximados.

Após este estudo foram realizadas medições com a composição de sucata típica nesta indústria, tendo sido pesquisado os teores de dioxinas/furanos, PAHs e PCBs e metais pesados. Das medições realizadas efectuou-se um gráfico que permite concluir a existência de dioxinas e furanos, destacando-se o 2,3,4,7,8 – pentaCDF como o composto maioritário detectado no conjunto das medições realizadas. O gráfico seguinte revela a presença dos 17 congêneres pesquisa-

dos e que se encontram presentes em todas as medições efectuadas.

Os valores encontrados não são homogêneos, existindo dispersão de resultados quer para os congêneres individuais quer para o total de dioxinas/furanos. No entanto, observando o gráfico, verifica-se a existência de um perfil bastante coerente, independente do fluxo e da capacidade do próprio forno. Os resultados das medições de PAHs, apresentados na figura 4, revelam um perfil característico de emissões de PAHs. Por análise do gráfico da figura 4 destacam-se o Naftaleno, Acenaftaleno, Fenantreno, Fluoreno, como compostos maioritários encontrando-se outras espécies como Fluoranteno, Pireno, Acenafteno e Criseno em quantidades mais baixas.

Dos compostos pesquisados não foram detectados o Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3)-cd-pireno, Benzo(ghi)perile-

no, Dibenzo(a,h)antraceno. Fazendo um zoom do gráfico, a partir do Antraceno revela-se um perfil característico também para estes compostos. Novamente, o conjunto das várias medições efectuadas revela um perfil coerente e estável. No entanto, estes resultados são idênticos entre as várias amostragens, independentemente da concentração obtida, culminando num perfil típico de emissões de PAHs.

Analisando a tabela 2, confirma-se que os compostos que não aparecem nas emissões gasosas são de facto os compostos com 5 e 6 anéis que se encontram agregados às partículas e que são capturadas pelos filtros de mangas, não sendo deste modo emitidos.

No entanto em algumas medições estes mesmos compostos aparecem em quantidades ínfimas. A razão prende-se com o facto de, como referido anterior-

Tabela 3– Propriedades físico-químicas dos PCBs [8]

PCBs	N.º de átomos de cloro	Massa molecular	Ponto de ebulição °C ^a	Ponto de fusão °C	Pressão de vapor (Pa) a 25 °C	Taxa de evaporação a 25°C (g/(m²h))
PCB 28	3	256	28-87	337	0.054	0.017
PCB 52	4	290	47-180	360	0.012	4.2 x10 ⁻³
PCB 101	5	324	76.5-124	381	2.6x10 ⁻³	1.0x10 ⁻³
PCB 138	6	358	77-150	400	5.8x10 ⁻⁴	2.5x10 ⁻⁴
PCB 153	6	358	77-150	400	5.8x10 ⁻⁴	2.5x10 ⁻⁴
PCB 180	7	391	122.4-149	417	1.3x10 ⁻⁴	6.2x10 ⁻⁵

a intervalo de temperaturas para isómeros com o mesmo n.º de átomos de cloro

mente, estes compostos se encontram agregados às partículas que ficam retidas no filtro de mangas (do sistema de despoejamento) no entanto existe sempre uma pequeníssima fracção que é emitida e capturada pelos filtros do trem de amostragem, sendo posteriormente quantificada aquando das análises uma vez que se analisa quer a solução quer as partículas capturadas. Os resultados das medições de PCBs revelam um decréscimo na concentração à medida que aumentam o n.º de cloros, conforme ilustrado na figura 5. Os compostos maioritários são os que possuem menor n.º de cloros.

Tendo em conta as propriedades físico-químicas dos compostos estes resultados são coerentes. Ponto de ebulição e de fusão aumentam com o n.º de cloros, bem como a massa molecular, a pressão de vapor e taxa de evaporação a 25°C diminuem à medida que aumenta o n.º de cloros e a nível de emissões denota-se uma diminuição da concentração.

Em relação aos metais pesados destacam-se o zinco, Zn, e o chumbo, Pb, como compostos maioritários, seguindo-se o cromo, cobre e o níquel.

Conclusões:

Estudos anteriores referem que a quantidade de dioxinas está directamente relacionada com: a velocidade de arrefecimento dos gases de saída especialmente a volta de 300°C, a quantidade de poeiras, os metais vestigiais especialmente o cobre que é um bom catalizador nas reacções de formação de dioxinas, o carbono e cloro encontrado nas poeiras e a presença de oxigénio.

Constata-se que as poeiras recolhidas pelos filtros contêm carbono, cloro (na forma de sais) e metais em quantidades vestigiais. Constata-se também a presença de metais pesados ao longo deste estudo, proporcionando-se as condições para que ocorram a formação de PCDD/PCDF através da síntese de De Novo. No entanto, os valores encontrados de PAHs e PCBs revelam potenciais precursores de dioxinas. Considerando o facto de os PAHs se distribuírem entre a fase gasosa e de partículas é importante

para o esclarecimento do mecanismo de formação de PCDD/PCDF a futura análise das poeiras capturadas pelos filtros de mangas do sistema de despoejamento relativamente a estes compostos. Assim consideram-se possíveis dois mecanismos de formação de PCDDs/PCDFs no forno de arco eléctrico:

- Reacções heterogéneas de determinados precursores orgânicos (ex clorofenóis, PCBs, clorobenzenos) na superfície das partículas a temperaturas superiores a 300°C. Estes precursores entram no processo através das impurezas da sucata tais como tintas, óleos perfurantes e plásticos. Elevadas emissões de PCDD e PCDF foram encontrados quando se realizaram medições com sucata contaminada com PVC.
- A síntese De Novo sem precursores orgânicos. Formação através de carbono, oxigénio e cloreto de metais a temperaturas de 250°C. Neste caso os cloretos de metal actuam como catalisadores. OS PCDD/PCDF são líquidos extremamente viscosos a temperaturas inferiores a 300°C e podem facilmente ser adsorvidos na superfície das partículas.

Os estudos efectuados permitiram, até agora, tirar conclusões importantes sobre a influência das variáveis operacionais sobre as emissões dos compostos orgânicos atrás mencionados. Foi ainda possível determinar o perfil característico ("fingerprint") das emissões de compostos orgânicos para as dioxinas/dibenzofuranos, PAHs e PCBs. De facto, apesar da variabilidade registada em campanhas de amostragem sucessivas, é possível verificar a ocorrência de um perfil regular das emissões destes compostos que se considera ser uma informação básica para esclarecimento dos mecanismos de formação/destruição, assim como da influência das condições operacionais e, conseqüentemente, para poder delinear estratégias de redução dos respectivos níveis de emissão. De facto, para sucatas não contaminadas, onde, à partida, não existem precursores, os dados parecem indicar para a possibilidade da ocorrência de reacções heterogéneas na superfície das partículas a temperaturas supe-

riores a 300 °C. Contudo, uma vez que a temperatura no forno é superior a 1500 °C deverá ocorrer, posteriormente, a destruição de algumas das espécies formadas. Parece estarem reunidas as condições básicas para a ocorrência da síntese De Novo (sem precursores orgânicos), mecanismo esse que poderá ser amplificado a temperaturas superiores a 250 °C e pela ocorrência de espécies metálicas que actuem como catalisadores.

Bibliografia

- [1] – Bordado, J.C.M., Ferreira, H.M.S., Gomes, J.F.P., "Dioxinas e dibenzofuranos no meio Ambiente", Química, 72, 15/19 (1999)
- [2] – European Standard: CEN/ EN 1948, September 1996, – Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDD/ PCDFs Part 1: Sampling
- [3] – AEA Technology, "Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data", Abingdon, 1999
- [4] – European Standard: CEN/ EN 1948, September 1996, – Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDD/ PCDFs Part 2: Extraction and clean-up
- [5] – European Standard: CEN/ EN 1948, September 1996, – Stationary source emissions Determination of the mass concentration of PCDD/ PCDFs Part 3: Identification and quantification
- [6] – Gomes, J.F.P., "Poluição Atmosférica – Um Manual Universitário", Ed. PubIndústria, Porto, 2001
- [7] – Gomes, J.F.P., "Qualidade do Ar", Livro texto, Edições Técnicas ISQ, Lisboa, 1993,
- [8] – Erickson, Mitchell D. – "Analytical Chemistry of PCBs", Lewis Publishers 1997, 2nd edition

Agradecimentos

Trabalho efectuado ao abrigo do Contrato 7210-PR-200 – Projecto ECSC P4201

Mais que uma Moda? Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente.

JOÃO M. NAVARRO Y ROSA*

Em todos os textos de química geral, são referidos os diferentes tipos de ligação que podem ocorrer em sistemas químicos, as mais fortes das quais são a covalente, iónica e metálica.

A classe de solventes conhecidos como Líquidos Iónicos Orgânicos tem recebido nos últimos tempos uma grande atenção, pois, ao contrário dos solventes "comuns", são meios constituídos apenas por iões, nos quais as moléculas em solução podem exibir propriedades distintas daquelas que se verificam noutros solventes.

Estrutura e Propriedades Gerais dos Líquidos Iónicos

Em geral, a presença de fortes interações iónicas confere a uma substância um elevado ponto de fusão e ebulição, pois estas forças não são direccionais e têm um alcance muito maior que a ligação covalente. É por este motivo que, por exemplo, os aminoácidos, que cristalizam na forma zwitteriónica, têm um ponto de fusão muito maior que subs-

tâncias neutras de massa molecular comparável.

Para compreender como certas substâncias iónicas podem ser líquidas à temperatura ambiente, podemos observar as tendências de ponto de fusão apresentadas na tabela 1.

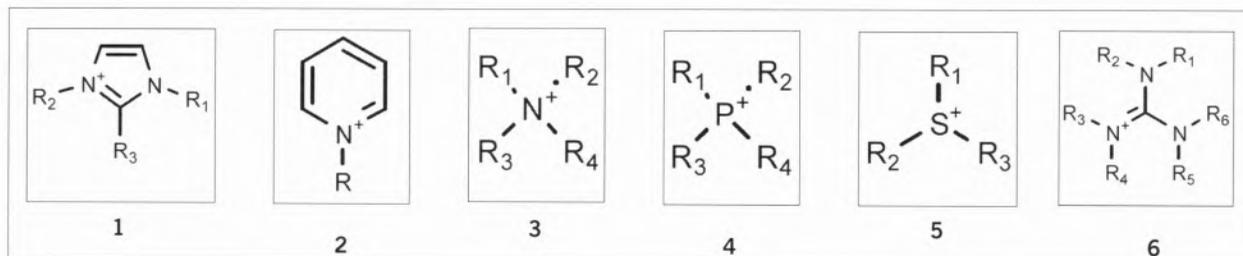
Pode observar-se que o ponto de fusão destes sais de potássio se reduz à medida que aumenta o tamanho do contra-íão, o que é natural pois a maior distância vai reduzir as forças iónicas. No entanto, constata-se que uma redução da simetria do contra-íão tem um efeito muito mais acentuado no ponto de fusão (está a admitir-se que as interações entre os iões são puramente iónicas, o que é apenas uma aproximação). Este efeito deve-se à dificuldade de empacotamento na estrutura cristalina de iões assimétricos, que reduz a quantidade de desordem que deve ser introduzida no sistema para que este atinja o estado líquido.

A introdução de um catião orgânico no lugar de um ião metálico permite au-

mentar quer a dimensão do catião quer a sua assimetria. Os líquidos iónicos preparados até hoje têm sido obtidos com catiões orgânicos pertencentes às classes apresentadas na figura 1¹. Como solventes, os líquidos iónicos apresentam em relação aos solventes convencionais a vantagem de não terem pressão de vapor mensurável à temperatura ambiente, e mesmo a temperaturas bastante elevadas, geralmente até se decomporem, o que por vezes não ocorre até >400 °C². Estas propriedades permitem o seu uso numa vasta gama de temperaturas e/ou em vácuo sem que haja perdas de solvente ou emissão de vapores.

Os líquidos iónicos contendo catiões do tipo polialquil imidazólio são sem dúvida os mais bem estudados e caracterizados, por possuírem diversas propriedades favoráveis, incluindo facilidade de síntese, baixa viscosidade e boa estabilidade electroquímica³. Por esse motivo as suas propriedades serão discutidas em maior detalhe.

figura 1 Catiões que vulgarmente constituem os líquidos iónicos orgânicos. 1 polialquil imidazólio. 2 alquil piridínio. 3 polialquil amónio. 4 polialquil fosfónio. 5 trialquil sulfónio. 6 polialquil guanidínio. Rn pode ser H.



* REQUIMTE/CQFB, Dep. de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

Tabela 1 – Ponto de fusão de alguns sais de potássio.

Sal	KF	KCl	KBr	KI	KClO ₄	KPF ₆	KCN	KHCO ₂	KSCN	KNO ₃
p.f. (°C)	858	770	734	681	610	575	634	166	173	334

Propriedades dos Líquidos Iônicos Baseados em Cátions Polialquil Imidazólio

No contexto da síntese química, interessam em particular as propriedades destes compostos como solventes, nomeadamente a polaridade, capacidade de solvatação, viscosidade e âmbito de temperaturas em que podem ser utilizados. As propriedades deste tipo de líquido iónico são fortemente influenciadas pela natureza quer do cátion quer do anião.

Em geral, a viscosidade dos líquidos iónicos aumenta paralelamente ao comprimento das cadeias laterais do cátion. Já a contribuição do anião é algo irregular e bastante difícil de prever à partida com base na sua estrutura. Empiricamente, pôde estabelecer-se para os aniões a ordem de viscosidade $PF_6^- > BF_4^- > TfO^- > TFA^- > Tf_2N^- > (CN)_2N^-$.

Muitos destes compostos apresentam uma forte tendência para vitrificar em vez de cristalizar ao serem arrefecidos. Abaixo de -10 a 0°C a maior parte dos líquidos iónicos conhecidos torna-se demasiado viscosa para ser útil como solvente.

A natureza das cadeias laterais presentes no anel imidazólio conduz a interações hidrofóbicas ou hidrofílicas que afectam a solubilidade do líquido iónico em solventes mais ou menos polares. Por outro lado, os prótons do anel imidazólio, em especial o que se situa na posição 2, são capazes de formar pontes de hidrogénio. Neste aspecto, o próton 2 assemelha-se a um próton alcoólico⁹.

O anião tem uma grande influência nas características de solubilidade, sendo os líquidos iónicos contendo os iões PF_6^- e Tf_2N^- em geral pouco miscíveis com a água, ou mesmo insolúveis. Ao contrário, aqueles contendo os iões TFA^- , BF_4^- e

outros iões mais propensos a formar pontes de hidrogénio são mais hidrofílicos.

Têm sido feitas tentativas para enquadrar os líquidos iónicos nas classes de solventes já conhecidas, em termos de polaridade e afinidade para com diversos solutos. Diversos estudos com corantes solvatocrómicos tendem a indicar polaridades entre a acetona e DMSO, de acordo com o corante utilizado como sonda^{2,6}. Por vezes compara-se a sua polaridade à de álcoois leves como o etanol^{7,8}. No entanto, ao contrário de um álcool cujo grupo OH é anfotérico e pode formar pontes de hidrogénio tanto como doador como aceitador, e também solvatar quer aniões básicos como cátions, num líquido iónico as propriedades de doador de ponte de hidrogénio centram-se naturalmente na parte catiónica da molécula que é mais ácida devido à carga positiva que possui, e as de aceitador na parte aniónica. Esta peculiaridade permite, afinar as propriedades do líquido de modo a torná-lo mais semelhante a um álcool, ou a um solvente polar aprótico como DMF, ou ainda a tipos de solvente para os quais não há equivalentes, capazes de solvatar só aniões, ou incapazes de solvatar os solutos por ponte de hidrogénio, mas sendo polares de uma forma semelhante a por exemplo diclorometano.

Em geral, os líquidos iónicos revelam-se bons solventes para moléculas orgânicas contendo grupos polares tais como álcoois, aminas e compostos carbonílicos, e também para diversos sais metálicos que sejam solúveis noutros solventes polares. Algumas moléculas orgânicas essencialmente apolares são também relativamente solúveis, em especial alquenos e aromáticos, embora os alcanos sejam em geral pouco solúveis, tendo-se atribuído esta diferença à maior polarizabilidade dos electrões π nas moléculas insaturadas⁹. Substân-

cias extremamente polares ou capazes de formar ponte de hidrogénio muito fortes, tais como poliálcoois (incluindo açúcares e inclusivamente polissacáridos como a celulose¹⁰) podem ser solubilizados em líquidos iónicos contendo aniões como $(CN)_2N^-$.

A interacção dos líquidos iónicos com CO₂ supercrítico tem sido alvo de grande interesse¹¹, sendo bastante invulgar na medida em que o CO₂ é significativamente solúvel em líquido iónico, mas este é insolúvel no CO₂ supercrítico. De facto, as fortes interações electrostáticas que mantêm a coesão do líquido iónico impedem que este se expanda significativamente ao absorver o CO₂, em vez disso a sua densidade aumenta enquanto o soluto ocupa volumes mortos na estrutura do líquido iónico.

Tabela 2 Abreviaturas vulgares dos cátions 1.

R1	R2	R3	Nome
Et	Me	H	[emim]
n-Bu	Me	H	[bmim]
n-octilo	Me	H	[omim]
n-Bu	Me	Me	[bdmim]

Aplicações Gerais

Embora sejam conhecidos sais líquidos desde o início do século XX¹, os líquidos iónicos modernos foram originalmente desenvolvidos por equipas ligadas à área da electroquímica e algumas das suas aplicações reflectem esse facto. Estes líquidos revelam propriedades que os tornam úteis como electrólitos em baterias e pilhas de combustível, pois exibem uma boa condutividade eléctrica e resistência electroquímica, além de não serem voláteis²¹. Também tem sido sugerido o seu uso como elec-

trólitos em certos tipos de células foto-voltaicas, com algumas vantagens em relação aos electrólitos baseados em solventes orgânicos voláteis como o acetoneitrilo¹³, e na electrodeposição de metais e ligas metálicas¹⁴ (galvanização).

O comportamento dos líquidos iónicos sob condições de irradiação¹⁵ e de alta pressão ou temperatura¹⁶ tem sido bastante estudado, pois estas propriedades são importantes para possíveis utilizações destes compostos como fluidos térmicos na indústria ou em reactores nucleares, ou como fluidos hidráulicos. Devido à sua natureza iónica que lhes confere grande coesão e densidade, o coeficiente de expansão térmica e, em particular, a compressibilidade dos líquidos iónicos são menores que as grandezas correspondentes de outros líquidos orgânicos.

A viscosidade relativamente elevada, resistência térmica, possibilidade de uso em vácuo e a capacidade de molhar diversos tipos de materiais tais como metais e cerâmicas levaram a propor a sua utilização como lubrificantes, com resultados aparentemente positivos¹⁷.

Aplicações em Processos Analíticos e Separações

Certos líquidos iónicos apresentam a propriedade especial de serem simultaneamente polares e miscíveis com a água, mas também com solventes orgânicos apolares, formando um terceiro tipo de fase. Observou-se que vários sais metálicos são consideravelmente solúveis na fase do líquido iónico, e que essa solubilidade pode ser afinada alterando a sua estrutura^{18, 19}. Por esse motivo, estes solventes podem ser utilizados na extracção de componentes desejáveis ou indesejáveis, incluindo metais pesados^{18, 20}, de soluções aquosas (por exemplo águas residuais de diversas indústrias).

Os solutos, quer resultem de um processo extractivo ou de uma reacção, podem em certos casos ser recuperados do líquido iónico por meio de uma simples destilação, ou por técnicas mais elaboradas como a pervaporação^{20(b), 21} ou extracção com CO₂ supercrítico²², eli-

minando-se em qualquer destes casos a utilização de solventes voláteis convencionais, com eventuais benefícios ambientais e económicos. Mediante um processo de pervaporação, é possível igualmente deslocar o equilíbrio de reacções numa direcção favorável através da remoção de um produto, em particular moléculas pequenas como a água²³ ou álcoois leves.

Os líquidos iónicos, quer na forma livre quer suportados em membranas, formam uma barreira selectiva à passagem de várias substâncias, propriedade que pode ser aproveitada em processos separativos à escala industrial. Em particular, observou-se uma grande selectividade para a passagem de amins secundárias em relação a outros tipos de amina e compostos orgânicos²⁴.

Têm sido sugeridas aplicações para os líquidos iónicos em certas áreas da química analítica instrumental, aproveitando as suas propriedades invulgares.

No campo da cromatografia gasosa, por exemplo, os líquidos iónicos revelaram ser fases estacionárias promissoras²⁵ devido à sua resistência térmica e pressão de vapor essencialmente nula, além de exibirem uma selectividade significativa para um grande número de moléculas polares e apolares⁸.

Foi também sugerida a utilização de líquidos iónicos especialmente desenhados como suporte na técnica de espectroscopia de massa MALDI²⁶, em que estes poderão substituir com vantagem os suportes sólidos actualmente em uso, por apresentarem uma menor pressão de vapor, vantajosa nas condições de alto vácuo utilizadas, e permitir obter soluções homogéneas com uma variedade de moléculas.

Os líquidos iónicos como solventes em síntese orgânica

As vantagens dos líquidos iónicos sobre os solventes convencionais já foram referidas e são quase invariavelmente apresentadas na introdução de qualquer trabalho que envolva este meio, aliadas ao conceito de "química verde", ou seja, em que é minimizado o desper-

dício de compostos químicos (libertados geralmente para o ambiente) na forma de vapores de solvente, reagentes não consumidos, produtos secundários e coprodutos sem valor.

Por uma questão de justiça, devem referir-se também as desvantagens dos líquidos iónicos. A sua viscosidade dificulta a agitação e a homogeneização do meio reaccional, e torna lenta a dissolução de algumas substâncias, em particular sólidas, enquanto a sua pressão de vapor nula impede que possam ser removidos a pressão reduzida, de modo que os produtos têm muitas vezes de ser obtidos por extracção com solventes. Por outro lado, apresentam um custo maior que a maioria dos solventes convencionais, e a sua toxicidade é mal conhecida²⁷.

Os primeiros líquidos iónicos que foram utilizados em reacções orgânicas²⁸, nomeadamente em reacções de Friedel-Crafts, continham o anião AlCl₄⁻ e um excesso de AlCl₃ como promotor, sendo infelizmente sensíveis à humidade atmosférica.

O introdução de aniões estáveis, tais como PF₆⁻ e BF₄⁻, levou a um grande crescimento da sua utilização, tendo sido e continuando a ser aplicados numa enorme variedade de reacções (para trabalhos nacionais não referidos no texto, ver ref. 29). Convém no entanto não esquecer que muitas vezes é possível encontrar na literatura precedentes de reacções em líquidos iónicos que foram esquecidas e redescobertas modernamente.

Reacções com Mecanismo Iónico

De um modo geral, será de esperar que todas as reacções que envolvam maior polarização dos estados de transição, intermediários ou produtos corram bem nos líquidos iónicos. Por exemplo, a condensação aldólica (esquema 2a) apresenta tais características.

De facto, reacções deste tipo têm sido efectuadas com sucesso em líquidos iónicos, tanto com catálise ácida³⁰, como básica³¹. Muitas outras reacções que

envolvem a adição de nucleófilos a carbonilos ou iminas podem ser realizadas em líquidos iónicos, incluindo esterificações com catálise ácida³² ou promovidas por DCC³³, formação de oximas e reacções mais complexas.

Os alquenos com elevada densidade electrónica reagem prontamente com halogéneos em líquidos iónicos com estereosselectividade³⁵, elevada indicando, tal como seria de esperar, um mecanismo iónico.

Observou-se que em líquidos iónicos a alquilação de nucleófilos bidentados (esquema 2b) ocorre preferencialmente no heteroátomo, à semelhança do que se observa em solventes apróticos fortemente polares como DMF e DMSO.

Reacções Electrocíclicas

A adição de Diels-Alder (esquema 2d) é uma reacção bem conhecida, das primeiras a ser ensaiada em líquidos iónicos, não só pelo seu interesse sintético, mas também por ser sensível à natureza do solvente.

A razão *endolexo* na reacção do ciclo-pentadieno com o acrilato de metilo aumenta com a polaridade do solvente, observando-se em líquidos iónicos^{6,36} resultados semelhantes aos obtidos em etanol ou metanol.

Outras reacções electrocíclicas foram efectuadas com sucesso em líquidos iónicos, incluindo hetero-Diels-Alder³⁷, cicloadição 1,3-dipolar³⁸ e rearranjo de Claisen³⁹.

Reacções Catalisadas por Metais de transição

Muitos sais e complexos de metais de transição apresentam uma solubilidade significativa em líquidos iónicos, e desde o início dos anos 80 foram realizados diversos estudos na área da química de coordenação⁴⁰.

Mais recentemente, estes solventes começaram a ser utilizados extensivamente em reacções catalíticas, ao se compreender que não só actuam como bons solventes para os catalisadores metálicos, como os retêm, permitindo a sua recuperação e reutilização. Por outro lado, os líquidos iónicos apresentam uma boa capacidade para solubilizar vários gases utilizados em reacções catalíticas, tais como H₂, CO e O₂.

Hidrogenação

Os líquidos iónicos apresentam a propriedade de dissolver bem hidrocarbonetos insaturados, mas não alcanos.

Foram realizadas hidrogenações de várias olefinas por meio de catalisadores metálicos "imobilizados" no líquido iónico, incluindo complexos de ródio⁴³, ruténio⁴⁴, paládio⁴⁵ e também irídio coloidal preparado *in situ*.

Em muitos casos, devido à solubilidade diferenciada, é possível a redução selectiva de dienos a olefinas simples (esquema 3a).

Hidroformilação

A hidroformilação é uma reacção de grande importância industrial, sendo a

principal fonte de certos aldeídos alifáticos (esquema 3b). Esta reacção pode ser efectuada em condições de catálise homogénea, utilizando-se catalisadores de ródio/fosfina similares aos utilizados em reacções de hidrogenação. À escala industrial utiliza-se um processo bifásico, encontrando-se o catalisador imobilizado numa fase aquosa, enquanto a fase orgânica contém os reagentes e produtos.

A água apresenta no entanto a desvantagem de não poder dissolver com eficácia muitos substratos orgânicos potencialmente úteis. Utilizando líquidos iónicos como solventes, é possível contornar este problema, com a vantagem adicional de se poderem utilizar os mesmos ligandos hidrofílicos que foram desenvolvidos para o meio aquoso^{43b}.

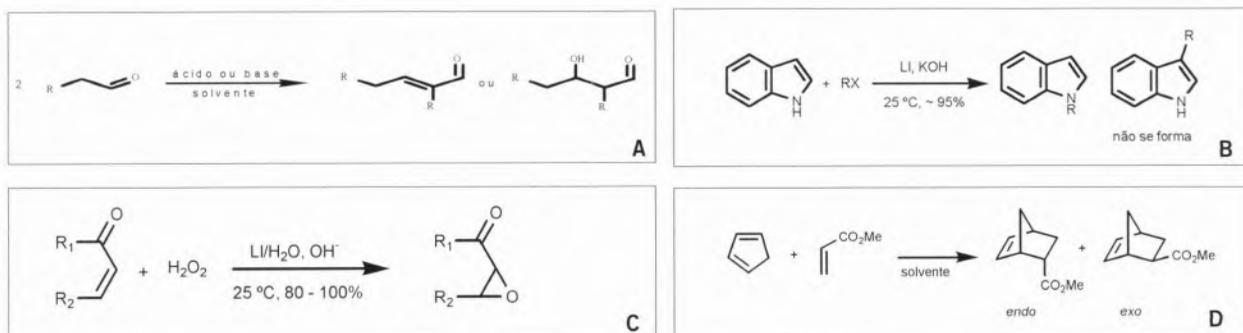
Reacção de Heck

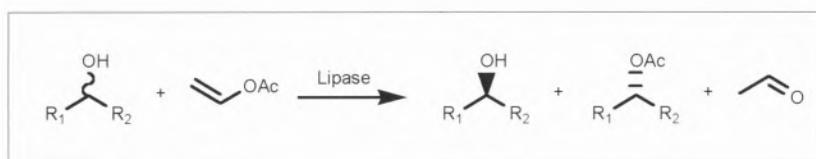
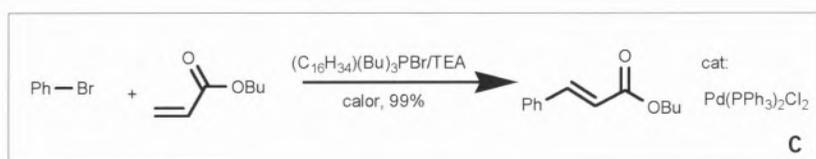
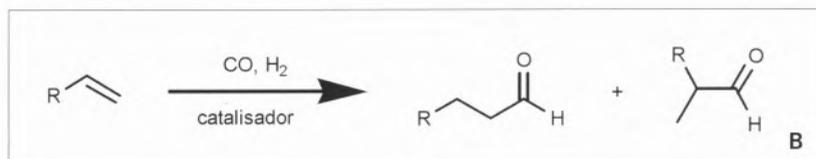
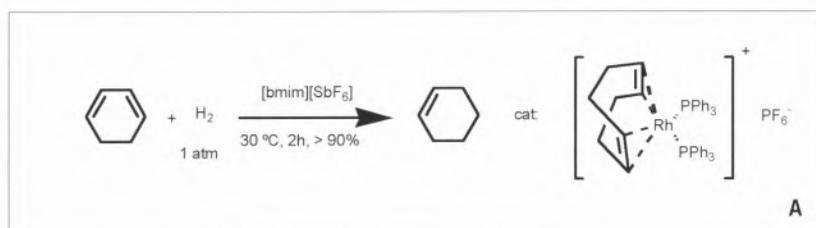
A reacção de Heck tem adquirido uma grande importância em química fina e farmacêutica, pois permite obter com facilidade estruturas complexas (esquema 3c).

Na maioria dos casos, a reacção de Heck realizada em líquidos iónicos suplantou a sua congénere em solventes polares como DMF, pois estes solventes são fortemente nucleofílicos e reagem com o catalisador, formando precipitados de paládio metálico inactivos.

Embora a formação de paládio metálico também ocorra nos líquidos iónicos⁴⁷, estes apresentam a propriedade de estabilizar suspensões coloidais de diversos metais, incluindo o paládio, verificando-se que em geral estas partículas

Esquema 2 a) condensação aldólica e produtos com ou sem desidratação, respectivamente. b) Alquilação em meio básico de nucleófilos bidentados. c) Epoxidação em meio alcalino. d) Reacção de Diels-Alder entre o ciclo-pentadieno e o acrilato de metilo.





Esquema 3 a) Hidrogenação catalítica selectiva de um dieno conjugado a uma olefina simples⁴⁸. b) Hidroformilação. Em geral o produto linear é majoritário. c) Reacção de Heck em líquidos iónicos⁴⁸

Esquema 4 Transesterificação catalisada por lipase.

mantêm a actividade catalítica. Desta forma é possível utilizar catalisadores heterogéneos mais estáveis e fáceis de reciclar.

Biocatálise

As técnicas da engenharia genética permitem a expressão de genes úteis extraídos de diversos organismos raros ou pouco produtivos noutros seres mais bem conhecidos e manipuláveis como os bacilos *E. coli* e *B. subtilis*.

Em particular, é relativamente simples com estas técnicas obter proteínas individuais em grandes quantidades, sendo as enzimas de particular interesse em química orgânica, por razões óbvias. Embora tenham sido originalmente desenvolvidas com outros objectivos em mente (nomeadamente produtos de limpeza) certas lipases termicamente estáveis são as mais estudadas e disponíveis comercialmente. Verificou-se que, na ausência de água, estas enzimas catalisam a condensação de ácidos gordos com diversas substâncias e apresentam actividade em solventes orgânicos. A seu tempo, concluiu-se que muitas en-

zimas mantêm a sua actividade em meios não aquosos, embora necessitem geralmente de uma pequena quantidade de água com funções estruturais (moléculas de água intersticiais).

A resolução cinética de álcoois por transesterificação com acetato de vinilo é um dos principais usos destas enzimas (esquema 4). Esta reacção é efectuada em solventes orgânicos, na ausência de água, para que não ocorra a hidrólise dos esteres envolvidos. A tautomerização do acetato de vinilo para acetaldeído força a reacção a progredir no sentido directo.

Devido à selectividade da enzima, um dos enantiómeros do álcool reage muito mais velozmente que o outro, conduzindo à formação de uma mistura de álcool e éster em que ambos os componentes foram opticamente enriquecidos.

Quando efectuadas em líquidos iónicos, reacções deste tipo revelam uma grande sensibilidade quer à natureza do líquido iónico, quer ao seu grau de pureza. De facto, impurezas de natureza ácida geralmente presentes nos líquidos iónicos, em particular quando são preparados a

partir de ácidos como HPF_6 ou HBF_4 , interferem negativamente com a actividade enzimática⁴⁹, bem como a presença de Ag^+ proveniente de outros métodos de preparação.

A presença de resultados díspares ou mesmo contraditórios^{50, 51} na literatura é provavelmente devida ao uso de lotes de líquido iónico com impurezas. Uma análise crítica dos resultados obtidos por vários autores permite concluir que, de um modo geral, esta reacção apresenta resultados comparáveis⁴⁹⁻⁵² aos obtidos em solventes convencionais quando efectuada em líquidos iónicos, em termos de velocidade⁵³, rendimento e selectividade.

Futuro

Como seria de esperar para qualquer nova classe de material, têm sido procuradas aplicações para os líquidos iónicos nos mais variados campos da engenharia e da química, à semelhança do que acontece com os fluidos supercríticos, com os "nanomateriais", ou com os materiais supramoleculares. Como sempre, apenas no futuro se poderá distin-

guir, em retrospectiva, aquilo que foi realmente útil do que não passou de uma "moda". Existe já um processo industrial, utilizado pela BASF, baseado nas propriedades dos líquidos iônicos, e outros estão a ser desenvolvidos. No fundo, para dar mais impulso a esta área, talvez seja necessário um prefixo apelativo, como bio, nano e afins. Talvez ionofluidos?

Agradecimentos

FEDER e Fundação para a Ciência e Tecnologia, Ref. PRAXIS XXI/BD/18286/98.

Referências

- 1 Thomas Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2071.
- 2 Pierre Bonhôte, Ana-Paula Dias, Nicholas Papageorgiou, Kupuswamy Kalyanasundaram e Michael Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1168.
- 3 Jonh S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 73.
- 4 Nuno M. M. Mateus, Luís C. Branco, Nuno M. T. Lourenço, Carlos A. M. Afonso, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 347.
- 5 Mark J. Muldoon, Charles M. Gordon e Ian R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, *2*, 433.
- 6 Sheila N. Baker, Gary A. Baker, Maureen A. Kane e Frank V. Bright, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 9663.
- 7 Sudir N. V. K. Aki, Joan F. Brennecke e Anunay Samanta, *Chem. Commun.*, **2001**, 413.
- 8 Sergei V. Dzyuba e Richard Bartsch, *Tetrahedron Letters*, **2002**, *43*, 4657.
- 9 Andreas Heintz, Dmitry V. Kulikov e Sergey P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, *46*, 1526.
- 10 Richard P. Swatloski *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4974.
- 11 (a) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman e J. F. Brennecke, *Nature*, **1999**, *399*, 28. (b) Sergei G. Kazarian, Brian J. Briscoe e Thomas Welton, *Chem. Commun.*, **2000**, *20*, 2047. (c) Lynnette A. Blanchard, Zhiyong Gu e Joan F. Brennecke, *J. Phys. Chem B*, **2001**, *105*, 2437. (d) V. Najdanovic-Visak, A. Serbanovic, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, L. P. N. Rebelo e M. Nunes da Ponte, *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 520.
- 12 Joan F. Brennecke e Edward J. Maginn, *AIChE J.*, **2001**, *47*, 2384.
- 13 (a) Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Ivan Exnar e Michael Grätzel, *Chem. Commun.*, **2002**, 2972. (b) Ryuji Kawano e Masayoshi Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**, 330.
- 14 (a) Jae-Joon Lee, Yibo Mo, Daniel A. Scherson, Barry Miller e Kraig A. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, C799. (b) Frank Endres e Sherif Zein El Abedin, *Chem. Commun.*, **2002**, 2972.
- 15 Donald Allen, Graham Baston, Antonia E. Bradley, Tony Gorman, Andy Haile, Ian Hamblett, Justine E. Hatter, Matthew J. F. Healey, Brian Hodgson, Robert Lewin, Kevin. V. Lovell, Bill Newton, William R. Pitner, David W. Rooney, David Sanders, Kenneth R. Seddon, Howard E. Sims e Robert C. Thied, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 152.
- 16 Zhiyong Gu e Joan F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, *47*, 339.
- 17 Chengfeng Ye, Weimin Liu, Yunxia Chen e Laigui Yu, *Chem. Commun.*, **2001**, 2244.
- 18 (a) Luís C. Branco, João N. Rosa, Joaquim J. Moura Ramos e Carlos A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3671. (b) Joaquim J. Moura Ramos, Carlos A. M. Afonso, Luís C. Branco, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2003**, *71*, 659.
- 19 Ann E. Visser, Richard P. Swatloski, W. Matthew Reichert, Rebecca Mayton, Sean Sheff, Andrzej Wierzbiki, James H. Davis, Jr. e Robin D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2001**, 135.
- 20 (a) Ann E. Visser, Richard P. Swatloski, W. Matthew Reichert, Rebecca Mayton, Sean Sheff, Andrzej Wierzbiki, James H. Davis, Jr. e Robin D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*, 2523. (b) Antonia E. Bradley, Justine E. Hatter, Mark Nieuwenhuyzen, William R. Pitner, Kenneth R. Seddon, e Robert C. Thied, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1692. (c) Jonh D. Holbrey, Ann E. Visser, Scott K. Spear, W. Matthew Reichert, Richard P. Swatloski, Grant A. Broker e Robin D. Rogers, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 361.
- 21 Thomas Schäfer, Carla M. Rodrigues, Carlos A. M. Afonso e João G. Crespo, *Chem. Commun.*, **2001**, 1622.
- 22 Lynnette A. Blanchard e Joan F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 287.
- 23 Lászlo Gubicza, Nándor Nemesóthy, Tamás Fráter e Katalin Bélafi-Bakó, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 236.
- 24 (a) Luís C. Branco, João G. Crespo e Carlos A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3865. (b) Luís C. Branco, João G. Crespo e Carlos A. M. Afonso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2771.
- 25 Daniel W. Armstrong, Lingfeng He, Y.-S. Liu, *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3873.
- 26 Daniel W. Armstrong, Li-Kang Zang, Lingfeng He e Michael L. Gross, *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 3679.
- 27 Bernd Jastorff, Reinhold Störmann, Johannes Ranke, Kerstin Mölter, Fraucke Stock, Boris Oberheitmann, Wolfgang Hoffmann, Jens Hoffmann, Matthias Nüchter, Bernd Ondruschka e Juliane Filser, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 136.
- 28 (a) V. R. Koch, L. L. Miller e R. A. Ostry, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5277. (b) J. Boon, J. Levinsky J. Pflug e J. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 480.
- 29 (a) J. N. Rosa, C. A. M. Afonso e A. G. Santos, *Tetrahedron.*, **2001**, *57*, 4189. (b) L. C. Branco e C. A. M. Afonso, *Tetrahedron.*, **2001**, *57*, 4405. (c) C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia e A. Corma, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 272. (d) C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia e A. Corma, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 405. (e) L. C. Branco e C. A. M. Afonso, *Chem. Commun.*, **2002**, 3036. (f) N. M. T. Lourenço e C. A. M. Afonso, *Tetrahedron.*, **2003**, *59*, 789. (g) P. M. P. Gois e C. A. M. Afonso, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 6571. (h) C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia e A. Corma, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 6813.
- 30 (a) Rajkumar V. Hangarge, Dilip V. Jarikote e Murlindhar S. Shingare, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 266. (b) Xinying Zhang, Xuesen Fan, Hingying Niu e Jianji Wang, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 267.
- 31 (a) Doug W. Morrison, David C. Forbes e James H. Davis, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6053. (b) Christian P. Mehnert, Nicholas C. Dispenziere e Raymond A. Cook, *Chem. Commun.*, **2002**, 1610.
- 32 (a) Amanda C. Cole, Jessica L. Jensen, Ioanna Ntai, Kim Loan T. Tran, Kristin J. Weaver, David C. Forbes e James H. Davis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*(b) Hua-Ping Zhu, Fan Yang, Jie Tang e Ming-Yuan He, *Green Chem.*, **2003**, *5*, no prelo.
- 33 Christopher Imrie, Elago R. T. Elago, Cedric W. McClelland e Nadia Williams, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 159.
- 34 Rex X. Ren e Wei Ou, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 8445.
- 35 Cinzia Chiappe, Dario Capraro, Valeria Conte e Daniela Pieraccini, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 1061.

36 (a) David A. Jaeger e Charles E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1785. (b) T. Fischer, A. Sethi, T. Welton e J. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 792. (c) Martyn J. Earle, Paul b. McCormac e Kenneth R. Seddon, *Green Chem.*, 1999, 1, 23. (d) Carlos W. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 2461.

37 Fazira Zulfiqar e Tamoia Kitazume, *Green Chem.*, 2000, 2, 137.

38 Joan Fraga Dubreuil e Jean Pierre Bazu-reau, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 7351.

39 Fazira Zulfiqar e Tamoia Kitazume, *Green Chem.*, 2000, 2, 296.

40 Charles L. Hussey, *Pure & Appl. Chem.*, 1988, 60, 1763.

41 (a) Meryam Badri e Jean-Jacques Brunet, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 4435. (b) Martyn J. Earle, Paul McCormac e Kenneth R. Seddon, *Chem. Commun.*, 1998, 2245.

42 Olga Bortolini, Valeria Conte, Cinzia Chia-pe, Giancarlo Fantin, Marco Fogagnolo e Silvia Maietti, *Green Chem.*, 2002, 4, 94.

43 (a) Paulo A. Z. Suarez, Jeane E. L. Dul-lius, Sandra Einloft, Roberto F. de Sousa e Jairton Dupont, *Polyhedron*, 1996, 15, 1217. (b) Yves Chauvin, Lothar Mussman e Hélène Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2699. (c) Paul J. Dyson, Davis J. Ellis e Thomas Welton, *Can. J. Chem.*, 2001, 79, 705.

44 (a) Adriano L. Monteiro, Fabiano K. Zinn, Roberto F. de Souza e Jairton Dupont, *Tetra-hedron: Asymmetry*, 1997, 8, 177. (b) Alex-sandro Berger, Roberto F. de Souza, Marcelo R. Delgado e Jairton Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, 12, 1825.

45 Jairton Dupont, Paulo A. Z. Suarez, Ale-xandre P. Umpierre e Roberto F. de Souza, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000, 11, 293.

46 Jairton Dupont, Gledison S. Fonseca, Ale-xandre P. Umpierre, Paulo F. P. Fichtner e

Sérgio R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 4228.

47 Noel A. Hamill, Christopher Herdacre e S. E. Jane McMath, *Green Chem.*, 2002, 4, 132.

48 D. E. Kaufman, M. Nouroozian e H. Henze, *Synlett*, 1996, 1091.

49 Seongsoon Park e Romas J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 8395.

50 Sonja H. Schöfer, Nicole Kaftzik, Peter Wasserscheid e Udo Kragl, *Chem. Commun.*, 2001, 425.

51 Toshiyuki Itoh, Eri Akasaki, Kazutoshi Kudo e Shohei Shirakami, *Chem. Lett.*, 2001, 262.

52 Kwang-Wook Kim, Boyoung Song, Min-Young e Mahn-Joo Kim, *Org. Lett.*, 2001, 3, 1507.

53 Susheel J. Nara, Jitendra R. Harjani e Manikrao M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 2979.



APCER
Certificado
de Conformidade
Certificate of Registration

Sócio
Edição Periódica
R. de Outubro 269 (1.º) Ex. 310
4150 - 207 LISBOA Portugal
Tel: (351) 21 716 5160
Fax: (351) 21 716 5169

NÚMERO/number **96/CEP.410**

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

SOQUÍMICA – SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 - 207 LISBOA
PORTUGAL

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

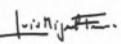
NP EN ISO 9002:1995

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

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

Data de emissão/Date of issue 1999-06-18

Válido até/Valid until 2002-06-17



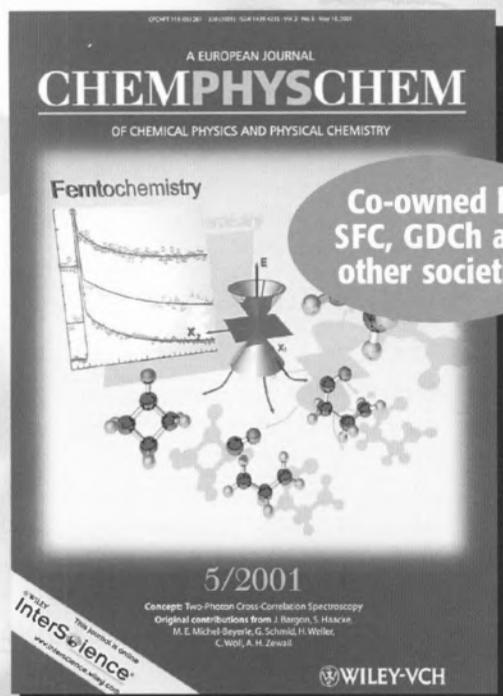
Luís Fonseca
Director Geral/General Director



SOQUÍMICA
Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedroso 15 - 1500-207 Lisboa **Tel 21 716 5160 - Fax 21 716 5169**
R. 5 de Outubro 269 - 4100-175 Porto **Tel 22 609 3069 - Fax 22 600 0834**
E-mail: soquimica@mail.telepac.pt www.soquimica.pt

Subscribe Now!



ChemPhysChem – Where Chemistry Meets Physics Meets Chemistry...

ChemPhysChem amalgamates the wide and flourishing field ranging – to name just a few topics –

- from atmospheric science to hard and soft condensed matter
- from femtochemistry to nanotechnology
- from complex biological systems to single molecule research
- from clusters and colloids to catalysis and surface science
- from electro- to photochemistry

Papers from distinguished scientists worldwide, such as

Z. I. Alferov	G. Ertl	C. A. Mirkin
C. Amatore	C. Friend	C. N. R. Rao
C. D. Bain	J. S. Kilby	J.-M. Savéant
V. Balzani	H. Kroemer	R. J. Saykally
C. Bräuchle	R. Lavery	G. Wegner
E. A. Carter	J.-M. Lehn	C. Zannoni
A. Corma	R. D. Levine	R. N. Zare
F. C. De Schryver	H. Matsuhara	A. H. Zewail

ChemPhysChem

A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry

2002 Volume 3, 12 issues per year,
ISSN Print 1439-4235
ISSN Electronic 1439-7641

Available as a separate journal and as a part of attractive packages with *Angewandte Chemie (Int. Ed.)*. Please visit www.chemphyschem.com

Virtual Sample Copy: FREE online access to full text of sample copy: www.interscience.wiley.com

Please enter my/our 2002 subscription to *ChemPhysChem*

At the institutional rate*:

<input type="checkbox"/> print	<input type="checkbox"/> electronic
<input type="checkbox"/> € 598,-	<input type="checkbox"/> € 598,-
<input type="checkbox"/> sFr 1028,-	<input type="checkbox"/> sFr 1028,-
<input type="checkbox"/> US\$ 648,-	<input type="checkbox"/> US\$ 648,-

At the personal member rate:

<input type="checkbox"/> print	
<input type="checkbox"/> € 148,-	Europe
<input type="checkbox"/> sFr 248,-	Switzerland
<input type="checkbox"/> US\$ 158,-	All other countries

* For a 5% premium, institutions can also choose both print and online access.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Date/Signature

Please send me a free sample copy

Please return this order form to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria, and Switzerland:
WILEY-VCH Reader Service
P. O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:
John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, UK
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

 WILEY-VCH

Fibras de Carbono Activadas Produzidas a Partir de Precursores Acrílicos

JOÃO M. VALENTE NABAIS, PETER J. M. CARROTT, MANUELA L. RIBEIRO CARROTT*

Resumo

Neste artigo é efectuada uma revisão sobre as fibras de carbono activadas (ACF) produzidas a partir de precur-

sores acrílicos abordando vários aspectos relativos à sua produção e características físicas e químicas. As ACF são uma forma relativamente recente de materiais de carbono que

apresentam um conjunto variado de vantagens em relação a outros materiais de carbono que lhes conferem um enorme potencial de utilização.

As fibras de carbono são sólidos de morfologia fibrosa, geralmente de estrutura não grafitica, obtidas por carbonização de fibras orgânicas naturais, sintéticas ou procedentes de precursores orgânicos [1]. Consoante os parâmetros sujeitos a análise assim as fibras de carbono podem ter várias classificações [1]. Por exemplo, a classificação de acordo com as propriedades mecânicas discrimina: fibras de ultra-alto módulo, fibras de alto módulo, fibras de alta força e fibras de módulo intermédio.

Contudo, a classificação mais pertinente para os nossos objectivos é a utilizada para as fibras de carbono comerciais. Esta classificação é efectuada de acordo com as aplicações dos materiais e implica as seguintes classes [2]:

- i) fibras de carbono de altas prestações;
- ii) fibras de carbono de baixas prestações (ou de uso geral);
- iii) fibras de carbono activadas.

Apesar de terem a mesma origem existe uma clara separação entre fibras de carbono e fibras de carbono activadas na medida em que os processos de produção, tal como as suas maiores aplicações, são totalmente divergentes. As fibras de carbono são bastante im-

portantes devido às suas propriedades físicas, nomeadamente mecânicas, e por isso encontram aplicações, quer isoladas quer na forma de compósitos, em inúmeros campos como, por exemplo, nas indústrias aeronáutica, automóvel, química e na produção de equipamentos desportivos (que pode ir desde raquetes de ténis até tacos de golfe passando por bicicletas e pranchas de surf), cirúrgicos e áudio [3,4]. Por outro lado, o interesse das fibras de carbono activadas está centrado na estrutura porosa e química que permite, como iremos mostrar mais adiante, ter aplicações nas áreas de adsorção e de catálise. Com base na classificação dos materiais de carbono recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [1] podemos dizer que as fibras de carbono activadas estão na intersecção entre carvões activados e fibras de carbono, tal como se ilustra na figura 1.

A título de exemplo são mostradas na figura 2 duas fotografias, obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de materiais produzidos no nosso laboratório [6].

As fibras de carbono activadas são materiais de carbono relativamente recentes que nos últimos anos têm tido um crescente interesse por parte da comu-

nidade científica. O primeiro material de carbono na forma de fibra a ser produzido foi um filamento incandescente para lâmpadas por Edison e Swan em 1879. Contudo, a primeira patente registada sobre fibras de carbono activadas só apareceu em 1962 por W.F. Abbot (US patent 3,053,775). Estes materiais tiveram importantes desenvolvimentos na década de 70 onde a investigação começou em centros industriais e militares e depois se estendeu a estudos académicos, nomeadamente com a investigação de novas metodologias de produção e com a utilização de novos precursores tais como resina fenólica (Nippon Kynol Inc.), viscose (Toyobo Co.), poliácilonitrilo (Toho Beslon Co.) e piche (Osaka Gas Co.). No anexo 1 é apresentada uma listagem das empresas que actualmente produzem fibras de carbono activadas.

As ACF podem ser produzidos na forma de fio (ou filamento), em pó ou granular com morfologia fibrosa e elevadas áreas superficiais apresentando poros estreitos e muito uniformes, regra geral em forma de fenda, cuja dimensão pode ser controlada pela escolha do precursor, ajuste das condições de produção ou por modificação do produto final. Este controlo pode ser exercido não só na estrutura porosa como também na química

* Centro de Química de Évora, Universidade de Évora, Departamento de Química, Rua Romão Ramalho, n.º 59, 7000 Évora, www.cqe.uevora.pt/gqs

figura 1 Diagrama ilustrativo da classificação das fibras de carbono activadas dentro dos materiais de carbono (adaptado de [5])



ca superficial dos materiais. A grande maioria das fibras de carbono activadas produzidas são essencialmente microporosas¹. Contudo, através da impregnação do precursor antes da activação com determinados reagentes, tais como fosfatos e ácido bórico [13], oxo-complexos de metais de transição [14], cobalto [15] ou cloreto de ferro (III) [16] podemos obter diferentes tipos de mesoporosidade. Podem também ser obtidos mesoporos por inclusão de negros de fumo no polímero de partida [17] ou por carbonização do precursor dentro de um agente estruturante como por exemplo zeólito Y [18] ou materiais de sílica mesoporosa [19].

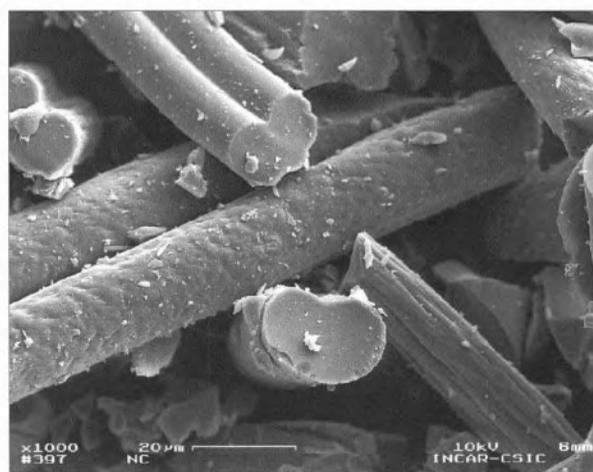
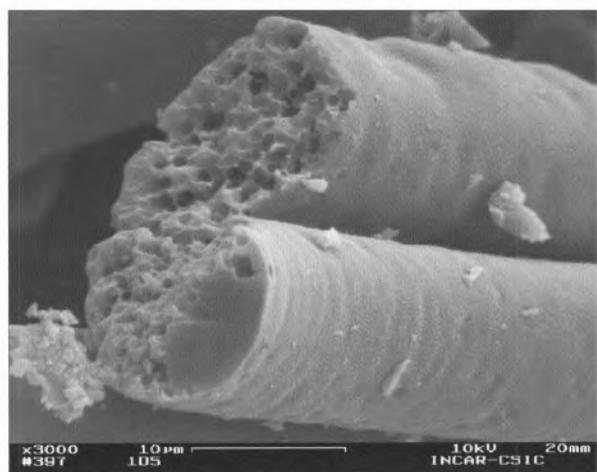
As fibras de carbono activadas são materiais com propriedades únicas devido aos poros estarem localizados na superfície exterior da fibra de fina espessura. A sua utilização apresenta várias vantagens em relação ao uso de carvões activados em pó ou granulares [3, 5]:

- i) áreas superficiais e volumes porosos elevados;
- ii) podem ser consolidadas numa vasta gama de formas como por exemplo fibras, feltros, filtros, membranas e monólitos, o que lhes confere uma elevada versatilidade;
- iii) devido a possuírem baixa resistência hidrodinâmica podem ser utilizadas no tratamento de altos fluxos de gases, o que permite uma maior flexibilidade e simplificação na sua utilização como adsorvente em processos de controlo da contaminação ambiental; além disso as suas boas propriedades mecânicas permitem operar também na presença de esforços mecânicos;
- iv) a sua utilização em catálise é também bastante favorável devido à extensa dispersão de centros catalíticos e à rápida difusão dos reagentes até esses centros e subsequente remoção dos produtos da reacção;

- v) apresentam capacidades de adsorção e velocidades de adsorção/desadsorção mais elevadas (por vezes cerca de 100 vezes maior) do que os carvões activados.

A cinética mais favorável evidenciada pelas fibras de carbono activadas deve-se à sua estrutura fibrosa e ao facto de apresentarem microporosidade com a ausência de macroporos e em certa medida mesoporos, o que permite um contacto mais eficaz entre o adsorvente e a superfície do adsorvente. Tal como se ilustra na figura 3 a estrutura porosa apresenta diferenças nos dois casos. Enquanto que nos carvões activados a porosidade começa por apresentar macroporos que depois se ramificam em poros mais estreitos no interior do sólido, no caso das fibras de carbono activadas os microporos abrem-se directamente para o exterior permitindo ao adsorvente chegar directamente aos sítios de adsorção. Pelo contrário, no caso dos carvões activados ele tem que passar

figura 2 Fibras de carbono activadas obtidas a partir de fibras têxteis acrílicas comerciais [6].



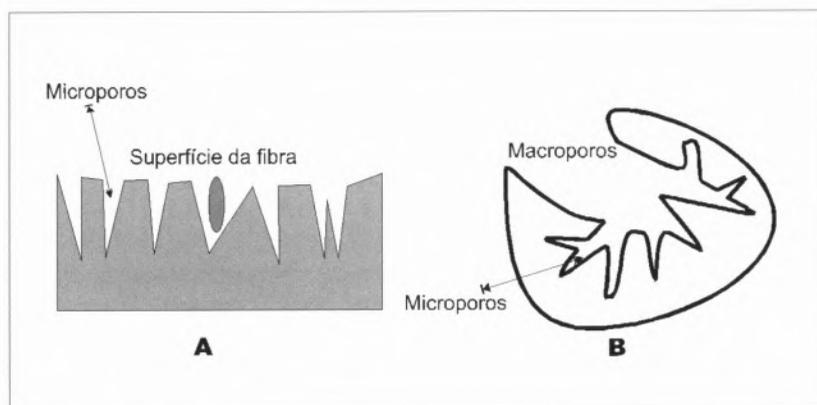


figura 3 Representação esquemática da estrutura porosa para as fibras de carbono activadas (A) e para os carvões activados (B).

primeiro pelos macroporos e mesoporos o que constitui uma resistência adicional à difusão, a qual é usualmente o passo limitante da velocidade de adsorção por parte destes materiais. Para a maior velocidade contribui também o facto de o diâmetro dos filamentos nas ACF ter aproximadamente $10\mu\text{m}$, enquanto que as partículas dos carvões activados em pó e granulares são da ordem de 100 e $1000\mu\text{m}$, respectivamente.

A título de exemplo mostra-se na figura 4 as curvas de saturação para a adsorção de benzeno em fibras de carbono activadas e em carvões activados granulares. Nesta figura podemos observar que para ACF as curvas mostram, perto do ponto de saturação, uma subida acentuada enquanto que o carvão activado mostra uma aproximação muito mais gradual ao ponto de saturação. Este comportamento das ACF reflecte a maior velocidade de adsorção que se traduz pela saturação dos sítios num

menor intervalo de tempo. As ACF mostram também maior velocidade de desadsorção, facto bastante útil pois pode traduzir-se numa regeneração do adsorbente mais rápida e eficaz.

Produção de fibras de carbono activadas

Os precursores utilizados para a produção de fibras de carbono activadas incluem materiais fibrosos poliméricos sintéticos e naturais tais como materiais celulósicos (viscose, rayon) [11, 20], hulha [21, 22], resinas fenólicas [15, 23], resinas de vinilpiridina [24], piche [25, 26], poliimididas [27, 28], poliarilamidas (Kevlar, Nomex) [29, 30], poliacrilonitrilo [10, 12] e fibras têxteis acrílicas [31, 32]. O processo de produção pode ser dividido, como se representa na figura 5, em três fases: (i) estabilização da estrutura do polímero; (ii) carbonização sob fluxo de gás inerte; (iii) activação física sob um fluxo de gás oxidante

(ou activação química utilizando processos semelhantes aos usados para a produção de carvões activados). Embora os processos envolvidos na produção das fibras de carbono activadas sejam semelhantes para todos os precursores atrás citados, as reacções químicas envolvidas nestes processos, por via da natureza química desigual dos precursores, são muito diferentes e, portanto, originam também materiais de diferentes características.

O poliacrilonitrilo é o precursor mais utilizado para a produção deste tipo de materiais. A sua utilização envolve a adição de um copolímero pois quando utilizado isoladamente as reacções envolvidas na sua estabilização e carbonização são extremamente exotérmicas. Para serem produzidas fibras de carbono activadas com boas características físicas, porosas e químicas estas reacções devem ser controladas de forma a assegurar que não exista libertação súbita de calor que poderia cau-

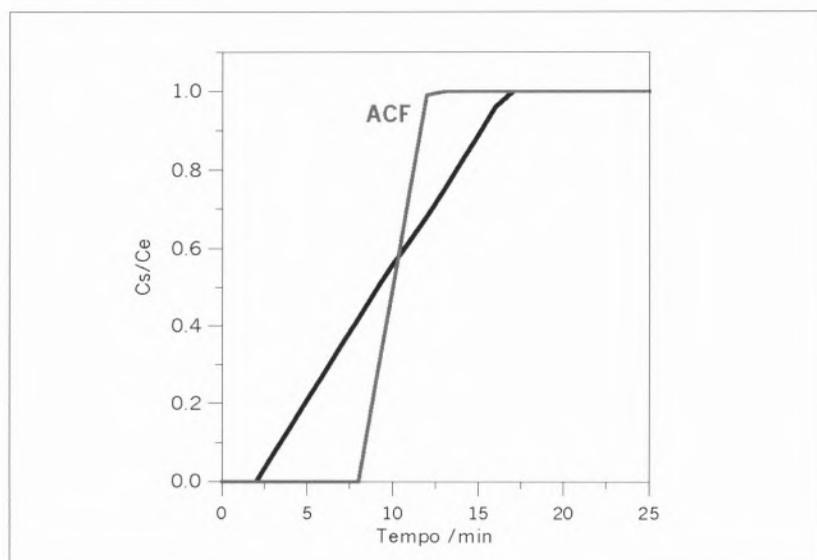
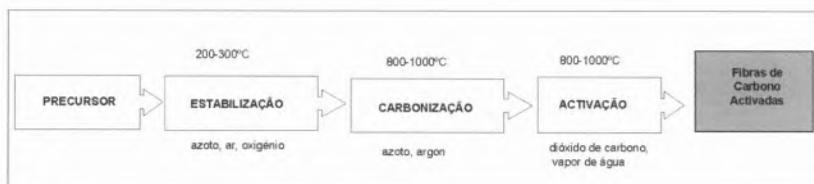


figura 4 Adsorção de benzeno em fibras de carbono activadas e em carvões activados granulares. Cs, Ce - Concentração à saída e entrada, respectivamente.

figura 5 Esquema da produção de fibras de carbono activadas.



sar perda de massa excessiva, quebra da cadeia do polímero ou até fusão e queima da fibra.

A presença do copolímero no precursor tem uma grande importância, pois permite não só baixar a energia libertada nestas reacções como também actuar como catalisador das mesmas, aumentando a sua velocidade. Kakida e Tashiro [33, 34] provaram que a presença do copolímero ácido 2-metilacrilico permite baixar a temperatura inicial das reacções envolvidas na estabilização da estrutura acelerando a desidrogenação e ciclização da mesma. O efeito do copolímero é dependente da sua natureza química e concentração no precursor. Por exemplo, Sivy e Coleman [35] estudaram por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier a degradação térmica a 200°C sob pressão reduzida (6,67 Pa) do homopolímero poli(acrilonitrilo) e de vários copolímeros tendo concluído que a velocidade de degradação varia na seguinte ordem: poli(acrilonitrilo-acetato de vinilo) < poli(acrilonitrilo-acrilamida) ~ poli(acrilonitrilo-ácido 2-metilacrilico). Num outro estudo [36] utilizaram o precursor poli(acrilonitrilo-acrilamida) para provar que esta velocidade aumenta com o aumento da concentração de copolímero até atingir um valor limite.

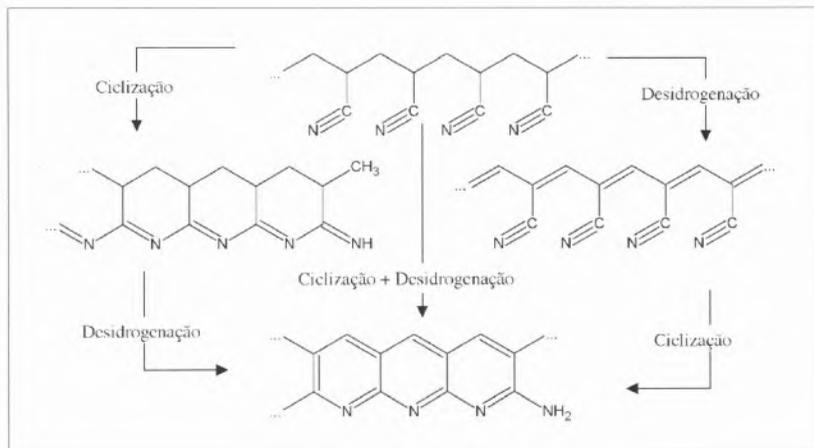
figura 6 Representação das reacções de desidrogenação e ciclização para o poli(acrilonitrilo).

Desde a década de 50 até aos nossos dias têm sido publicados vários estudos sobre as reacções envolvidas na estabilização de precursores acrílicos, nomeadamente na produção de fibras de carbono. Contudo, os mecanismos que foram sendo propostos ao longo dos anos não tiveram o consenso da comunidade científica causando mesmo alguma controvérsia. Nos últimos anos, com o evoluir das técnicas de análise, têm surgido mais evidências que levam a um maior consenso em torno da conclusão de que as reacções predominantes no processo de estabilização são a ciclização acompanhada de uma reacção de desidrogenação, como se ilustra na figura 6, sendo ainda discutível se estes processos ocorrem via reacções inter ou intramoleculares. Em 1991 Bashir [37] publicou um artigo de revisão sobre a estabilização de poli(acrilonitrilo) e em 1997 Gribanov e Sazanov [38] um artigo de revisão mais geral sobre a carbonização de polímeros. A partir destes artigos podemos observar que as reacções que ocorrem na estabilização podem ser divididas em quatro grupos:

- i) polimerização intramolecular do grupo nitrilo com a formação de estruturas cíclicas contendo ligações C=N;

- ii) reacção intermolecular do grupo nitrilo formando ligações transversais;
- iii) formação de ligações cruzadas através de grupos azometino;
- iv) eliminação de hidrogénio levando à formação de estruturas conjugadas C=C na cadeia polimérica, as quais entram em reacções seguintes.

A estabilização tem como objectivo essencial a modificação da estrutura química do precursor transformando o polímero de partida numa outra forma mais estável. Desta maneira é possível converter as fibras do precursor, de características termoplásticas, em compostos não termoplásticos capazes de suportar as altas temperaturas da carbonização e activação sem perder a sua forma física [5]. Isto consegue-se através da conversão da estrutura aberta do polímero de partida numa estrutura cíclica fechada que, por intermédio das reacções de desidrogenação e ciclização (esquematizadas na figura 6), passa por uma mudança de cor de branco até negro passando por amarelo e castanho. Estas reacções, como já se fez referência, são exotérmicas ($\Delta H = -242,67$ kJ/mol e -58 kJ/mol, respectivamente para o caso do poli(acrilonitrilo) e, por isso, para além dos fenómenos de encolhimento da fibra e transferência de massa, está também em jogo uma transferência de calor. O calor



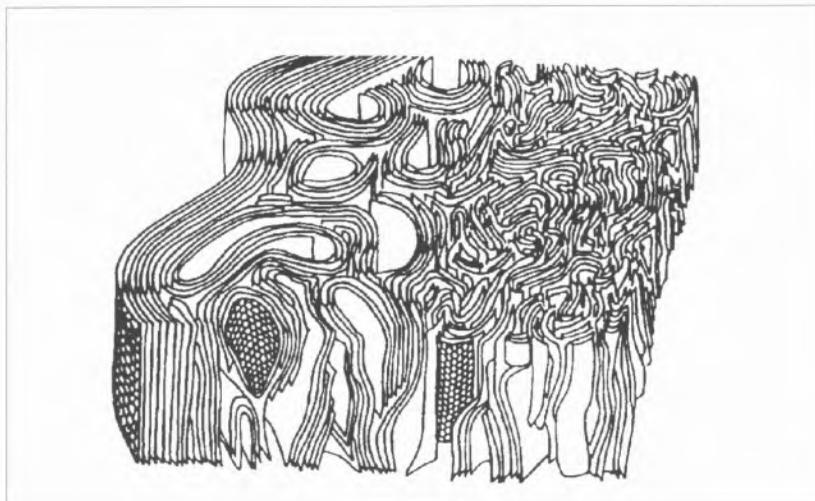


figura 7 Microestrutura das fibras de carbono de alto módulo produzidas a partir de poliácridonitrilo (adaptado de [47]).

gerado durante a estabilização pode causar danos nas fibras provocando a sua quebra pois o poliácridonitrilo é mau condutor de calor. Assim, de forma a evitar o sobre-aquecimento das fibras é necessário utilizar velocidades de aquecimento lentas, da ordem de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. De notar que na figura 6 só está representado o uso de poliácridonitrilo como precursor. Relembra-se que estas reacções dependem do precursor utilizado, nomeadamente do copolímero, do ambiente do processo e das condições de operação do mesmo.

As fibras podem ser estabilizadas por tratamento térmico a $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de um gás oxidante (oxigénio ou ar), designada de *estabilização oxidativa* [36, 38] ou sob um fluxo de um gás inerte (azoto ou argon), mencionada como *estabilização não oxidativa* [39, 40]. Para além destes dois tipos de estabilização foram também tentados outros gases tais como amoníaco [41] e a estabilização através de bombardeamento com um feixe de electrões [42]. Contudo, os resultados mostraram não serem alternativa aos métodos anteriores.

Na comparação da estabilização oxidativa e não oxidativa, nomeadamente no que diz respeito aos parâmetros calor libertado, energia de activação, temperaturas de início e fim e mecanismo reaccional deve-se ter em consideração que eles dependem em larga medida da estrutura física e química do precursor. Contudo, de um modo geral, quando se comparam os resultados obtidos com estabilização oxidativa e não oxidativa,

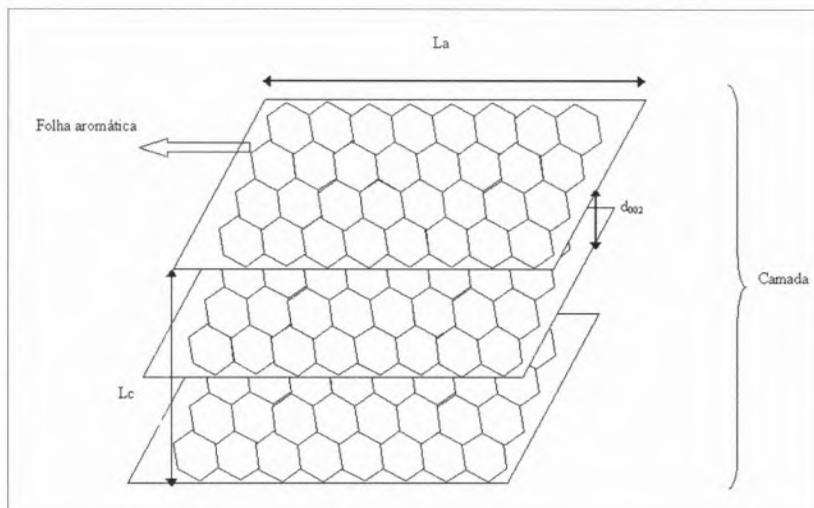
efectuadas sob as mesmas condições, podemos observar que, apesar de as características apresentadas pelas fibras estabilizadas serem semelhantes nos dois casos, os mecanismos para a sua obtenção são diferentes. No caso da estabilização não oxidativa a reacção de desidrogenação tem início mais cedo do que para a estabilização oxidativa, mas é mais lenta e precisa de uma temperatura maior ($270\text{--}300^{\circ}\text{C}$) para estar completa. Fitzer e Müller [43] utilizaram a análise térmica diferencial e a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier para estudar a cinética da estabilização oxidativa e não oxidativa de fibras compostas por poliácridonitrilo e poli(acridonitrilo-acrilato de metilo). Estes autores concluíram que a ciclização é uma reacção de primeira ordem com uma energia de activação de 125 kJ/mol quando se utiliza um fluxo de azoto e 142 kJ/mol para a estabilização oxidativa sob ar. A energia de activação sofre um decréscimo para 105 kJ/mol quando está presente o copolímero. Concluíram também que o oxigénio tem duas funções antagónicas no decurso do processo, sendo por um lado um iniciador da formação de centros activos para a ciclização e, por outro lado, inibe a subsequente ciclização destes centros devido ao aumento da energia de activação.

Beltz e Gustafson [44] estudaram o efeito da composição do polímero, temperatura e atmosfera utilizada na estabilização de poliácridonitrilo e poli(acridonitrilo-ácido itacónico), nomeadamente qual a influência destes factores na ve-

locidade de ciclização. Este estudo foi efectuado em filmes de polímero e utilizando a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier de forma a poder seguir as reacções presentes. Estes autores concluíram que quando a ciclização ocorre sob fluxo de azoto o polímero apresenta um período de indução seguido de um período de aceleração. À medida que a temperatura aumenta o período de indução é mais curto o que leva a uma reacção mais rápida. Na presença de oxigénio a ciclização do poliácridonitrilo é retardada, o que significa que o oxigénio tem um efeito inibidor neste tipo de reacção que pode ser originado pelo possível bloqueamento dos intermediários (radicais livres), não permitindo assim que a reacção, tal como seria necessário, se propague. Com a presença de copolímero verifica-se que esta diferença é minimizada de tal forma que para a percentagem em ácido itacónico de 3% a ciclização sob azoto ocorre com a mesma velocidade do que sob oxigénio. A presença do copolímero vai provocar um mecanismo diferente para a ciclização em que a iniciação da reacção ocorre por um mecanismo iónico, insensível à presença de oxigénio, no qual tomam parte os grupos ácidos do copolímero. Os autores também concluem que a presença do copolímero produz fibras mais uniformes, sem gradientes de ciclização ou porosidade.

A carbonização tem como função produzir uma extensa rede de anéis aromáticos condensados e organizados originando um produto com uma estrutura

figura 8 Desenho esquemático das estruturas microcristalinas das fibras de carbono activadas. d_{002} , L_c e L_a - parâmetros determinados por difracção de raios X.



porosa submicroscópica pouco desenvolvida e onde na maioria dos casos os poros estão tapados por resíduos da própria carbonização. A carbonização é realizada sob um fluxo de um gás inerte, tal como argon [16] ou azoto [11, 14, 40], a temperaturas que vão desde os 800 até aos 1000°C com taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min e com tempos variados.

A activação vai selectivamente remover os resíduos gerando uma estrutura porosa bastante desenvolvida e formando grupos funcionais à superfície das fibras de carbono activadas. Com o aumento do tempo de activação vai aumentar também o grau de queima o que leva à obtenção de áreas superficiais maiores com aumento do volume poroso e alargamento dos microporos. Uma das técnicas mais comuns é a utilização de dióxido de carbono [14, 40] ou vapor de água [10, 39] a temperaturas entre os 800 e os 1000°C. Embora seja referido na literatura que pode também ser usada a activação química [4, 5], por exemplo utilizando hidróxido de potássio [10], ácido fosfórico [45] ou cloreto de zinco [46], ela é muito pouco utilizada

pois apresenta algumas desvantagens tais como o preço mais alto e o facto de serem produzidas fibras de carbono activadas com teor em cinzas mais elevado o que limita as possíveis aplicações para os materiais. Como vantagens a activação química apresenta maior rendimento e química superficial mais rica [4].

O método e o grau de activação influenciam as propriedades das ACF resultantes. Por exemplo, a activação com vapor de água provoca uma diminuição do diâmetro das fibras, distribuição mais larga de tamanho de poros e volumes porosos menores do que com o dióxido de carbono. Ryu e colaboradores [10] efectuaram a produção de fibras de carbono activadas a partir de poliácridonitrilo utilizando três processos de activação com hidróxido de potássio, ar e vapor de água, tendo concluído que a activação com hidróxido de potássio apresentava área superficial e volume de poros mais elevados à custa de apresentar poros maiores (cerca de 30% dos poros estão na zona dos mesoporos) sendo a activação com ar a que apresentava menores volumes porosos e áreas superficiais. As activações com ar e vapor de água pro-

duziam materiais essencialmente microporosos.

Estrutura física

É conhecido que as fibras de carbono activadas têm uma estrutura do tipo turboestrática² originada pela libertação, durante o seu processo de produção, de pequenas moléculas tais como H_2O , HCN , NH_3 , N_2 , CO e CO_2 . No desenvolvimento desta estrutura os átomos de azoto e grupos funcionais presentes desempenham um papel importante pois contribuem para o desenvolvimento de defeitos locais e para o desordenamento da estrutura.

De notar que sobre a estrutura física das fibras de carbono activadas não foram ainda publicados estudos sistemáticos que permitam apresentar um diagrama desta estrutura. Contudo, para as fibras de carbono estes estudos existem e podemos, a título de exemplo, apresentar na figura 7 a estrutura das fibras de carbono de alto módulo produzidas a partir de poliácridonitrilo, que foi proposta em 1987 por Johnson e citada por Edie [47] e Oberlin [48]. Nesta figura pode-se ver que o modelo proposto tem duas partes

Tabela 1 – Resultados obtidos por difracção de raios X em fibras de carbono e em fibras de carbono activadas.

	Fibras de carbono[49, 50]	Fibras de carbono activadas[12, 29]
d_{002} /nm	0.337-0.340	0.350-0.372
L_a /nm	Até 18	Até 2
L_c /nm	Até 12	Até 6

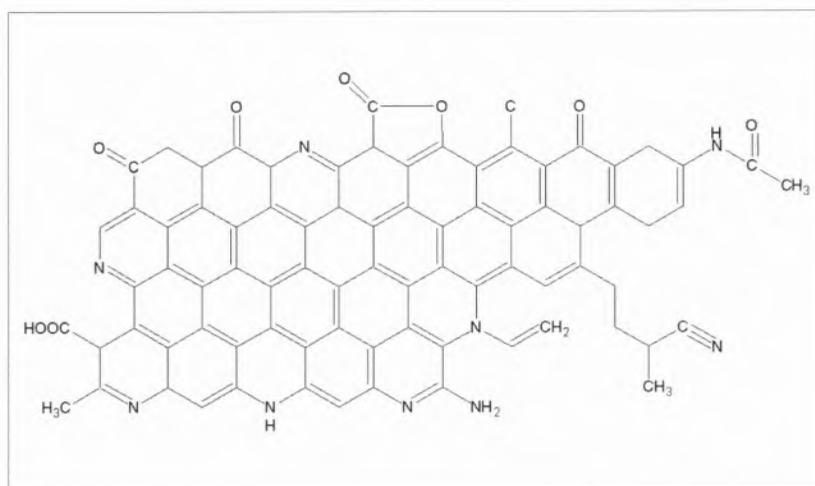


figura 9 Representação esquemática da química superficial mais comum nas fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliácilonitrilo e dos copolímeros mais vulgares.

distintas. Por um lado, a zona exterior, próxima da extremidade da fibra, que apresenta uma ordenação elevada das folhas aromáticas e, por outro lado, o interior da fibra mais desordenado e com mais espaços livres. A grande diferença na produção das fibras de carbono e das fibras de carbono activadas encontra-se na última fase, onde as fibras de carbono são submetidas a grafitação a elevadas temperaturas, e que origina a elevada organização da parte exterior da fibra, enquanto que as fibras de carbono activadas são submetidas a um processo de activação, originando uma estrutura mais desorganizada do que a anterior com a formação de porosidade.

Podemos considerar que as paredes dos poros são constituídas por camadas aromáticas (conjuntos de folhas aromáticas) que a nível microscópico podem ser consideradas estruturas microcristalinas de organização semelhante à grafite, designadas por microcristalites, como se ilustra na figura 8. A estimativa da dimensão destas microcristalites pode ser obtida a partir dos dados obtidos por difracção de raios X [6,12], nomeadamente pelo cálculo do espaçamento interplanar, d_{002} , da altura, L_c , e da largura, L_a , das microcristalites (figura 8). De acordo com esta analogia podemos afirmar que as fibras de carbono activadas apresentam maior quantidade de espaços ou interstícios entre as camadas aromáticas (isto é, que apresentam volumes porosos bastante mais elevados) sendo estas camadas de menores dimensões, tal como o mostram estudos de difracção de raios X

efectuados nestes dois tipos de materiais (tabela 1). De salientar que a natureza turboestrática das fibras de carbono activadas é caracterizada por apresentar desordem nos espaços intra e inter-microcristalites [3,4].

Estrutura química

A natureza química das fibras de carbono activadas é originada pela presença de grupos funcionais na sua superfície e é bastante importante em inúmeras aplicações destes materiais. Os grupos funcionais que normalmente estão presentes nas fibras de carbono activadas produzidas a partir de poliácilonitrilo estão esquematizados na figura 9. Contudo, é de realçar que esta figura apenas pretende ser uma representação esquemática dos grupos mais frequentes e não um levantamento exaustivo de todos os grupos já identificados, na medida em que cada material é um caso isolado pois os grupos são formados consoante o precursor e o processo de produção utilizados.

Aplicações das fibras de carbono activadas

As fibras de carbono activadas podem ser utilizadas em inúmeras aplicações quer em fase gasosa quer em fase líquida em processos industriais ou em produtos aplicados na nossa vida diária. Das aplicações já estudadas e publicadas podemos destacar as seguintes:

- Produção de eléctrodos polarizáveis em condensadores eléctricos de dupla camada [23]. Estes aparelhos são considerados bastante promissores como ba-

terias recarregáveis em virtude de, por exemplo, apresentarem uma maior velocidade de carga/descarga e uma maior densidade de energia em relação às baterias convencionais.

- Aplicações ambientais [20, 22, 25] como, por exemplo, remoção de SO_x [26] e NO_x [51]. A presença destes gases nos efluentes gasosos contribui em larga escala para a produção de chuva ácida, sendo de especial interesse a sua remoção através da utilização de materiais de carbono, nomeadamente ACF. Esta remoção pode ser realizada por adsorção ou por processos catalíticos promovidos pelos grupos funcionais presentes na superfície das ACF com a formação de, por exemplo, ácido sulfúrico a partir de dióxido de enxofre na presença de água ou pela redução selectiva dos óxidos de azoto a azoto na presença de amoníaco. As ACF são também fundamentais na adsorção de sulfureto de hidrogénio [52], hidrocarbonetos [53], chumbo (II) [54], ferro (III) [55], cobre (II) [54], níquel (II) [54] e nitratos [56]. Importante é também a adsorção de compostos orgânicos voláteis (VOC's) [57].

- Produção de fibras de carbono activadas com propriedades antibacterianas [15] promovidas pela presença de prata finamente dispersa na superfície das ACF.

- Produção de filtros para cigarros. A capacidade de adsorção dos filtros feitos a partir de ACF é o dobro da capacidade dos filtros convencionais feitos a partir de acetato de celulose [58].

- Produção de ACF com propriedades catalíticas [25]. ACF dopadas com cobre mostraram ter elevada actividade catalítica na desidratação de ciclohexanol e isopropanol [59]. A impregnação com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e KNO_3 de ACF produzidas a partir de poliácridonitrilo conduz à formação de um excelente catalisador para a síntese de amoníaco [60].

- Produção de peneiros moleculares usados para separação de gases [28] e armazenamento de metano [61] onde as fibras de carbono activadas apresentam algumas vantagens sobre os zeólitos como, por exemplo, maior selectividade, maior hidrofobicidade, maior resistência a meios ácidos e básicos e maior estabilidade térmica. Provou-se ser possível atingir elevadas selectividades e capacidade de separação dos gases para as misturas CO_2/CH_4 e O_2/N_2 [62,63] através da utilização de ACF tratadas termicamente em forno microondas.

- As aplicações na área da medicina são cada vez mais emergentes devido à aparente biocompatibilidade e grande facilidade de produção de tecidos com base nas ACF. Estes materiais podem ser utilizados como adsorvente interno tal como por exemplo o adsorvente Aqualen™ [64], bastante útil na prevenção de cancro provocado por produtos químicos ao adsorver os produtos cancerígenos, ou na forma de tecido para tratar feridas tal como o tecido ActisorbPlus™ comercializado em Portugal pela Johnson & Johnson e que tem como finalidade a retenção das bactérias e a absorção do exsudado das feridas. Uma das aplicações mais curiosas, e talvez mais bizarras, está descrita na bibliografia como substituto de pele [65]. O material em questão resulta do tratamento de ACF com plasmas dos compostos 2-hidroxietil-metacrilato, dimetil-aminoetil metacrilato e hidroximetildisiloxano.

Agradecimentos

Agradecemos à FISIFE – Fibras Sintéticas de Portugal, S.A. pela cedência dos precursores para a produção das fibras de carbono activadas e à Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Europeu para o Desenvolvimento Regional

(FEDER) pelo financiamento (Projecto n.º PRAXIS/3/3.1/MMA/1781/95).

Bibliografia

- 1 – E. Fitzer, K.-H. Köchling, H.P. Boehm, H. Marsh, *Pure and Applied Chemistry* 67(3) (1995) 473-506.
- 2 – A.M. Alonso, Sebenta do curso "Introducción a la Química y Tecnología de Materiales de Carbono", Instituto Nacional del Carbón, Oviedo, Espanha, 1999.
- 3 – S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, "Carbon Fibers and Activated Carbon Fibers" em "Sciences of Carbon Materials", H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso (editores) Alicante, Publ. Universidade de Alicante, 2000.
- 4 – S. Rebouillat, J.C. Peng, J.-B. Donnet, S.-K. Ryu, "Carbon Fibers Applications" em "Carbon Fibers, 3rd Ed.", J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 5 – T. Mays, "Activated Carbon Fibers" em "Carbon Materials for Advanced Technologies", T.D. Burchell (editor) Oxford, Pergamon Press, 1999.
- 6 – J.M. Valente Nabais, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, 2002.
- 7 – K.S. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pieritti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* 57(4) (1985) 603-619.
- 8 – J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everet, J.H. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K.S. Sing, K.K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* 66(8) (1994) 1739-1758.
- 9 – S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", 2nd Ed., Academic Press Inc., Londres, 1982.
- 10 – Z. Rhyu, J. Zheng, M. Wang, B. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 230 (2000) 312-319.
- 11 – P.J.M. Carrott, J.J. Freeman, *Carbon* 29(4/5) (1991) 499-506.
- 12 – P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Pajares, *Carbon* 39 (2001) 1543-1555.
- 13 – J.B. Tomlinson, C.R. Theocharis, *Carbon* 30(6) (1992) 907-911.
- 14 – J.J. Freeman, F.G.R. Gimblett, R.A. Roberts, K.S.W. Sing, *Carbon* 25(4) (1987) 559-563.
- 15 – A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, *Carbon* 34(1) (1996) 53-57.
- 16 – A.W. Morawski, K. Kalucki, M. Nakashima, M. Inagaki, *Carbon* 32(8) (1994) 1457-1461.
- 17 – Y.Z. Zhang, M.Z. Wang, F. He, B.J. Zhang, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 6009-6013.
- 18 – T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* 9(2) (1997) 609-615.
- 19 – J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun.* (1999) 2177-2178.
- 20 – C. Brasquet, P. LeCloirec, *Carbon* 35(9) (1997) 1307-1313.
- 21 – Z. Li, M. Kruk, M. Jaroniec, S.-K. Ryu, *Journal of Colloid and Interface Science* 204 (1998) 151-156.
- 22 – H. Kato, I. Kuniyoshi, M. Hirai, M. Shoda, *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 255-262.
- 23 – A. Yoshida, I. Tanahashi, A. Nishino, *Carbon* 28(5) (1990) 611-615.
- 24 – J. Lahaye, G. Nansé, A. Bagreev, V. Strelko, *Carbon* 37 (1999) 585-590.
- 25 – N. Shindo, Y. Otani, G. Inoue, K. Kawazoe, *Desalination* 98 (1994) 155-160.
- 26 – Y. Frei, Y.N. Sun, E. Givens, F. Derbys-hire, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 40(4) (1995) 1051-1055.
- 27 – C.W. Jones, W.J. Koros, *Carbon* 32(8) (1994) 1419-1425.
- 28 – C.W. Jones, W.J. Koros, *Carbon* 32(8) (1994) 1427-1432.
- 29 – M.C.B. López, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Microporous and Mesoporous Materials* 34 (2000) 171-179
- 30 – J.B. Tomlinson, J.J. Freeman, K.S.W. Sing, C.R. Theocharis, *Carbon* 33(6) (1995) 789-793.
- 31 – P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Pajares, *Fuel Processing Technology* 77-78 (2002) 381-387
- 32 – P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menéndez, *Microporous and Mesoporous Materials*, 47 (2001) 243-252.
- 33 – H. Kakida, K. Tashiro, M. Kobayashi, *Polymer Journal* 28(1) (1996) 30-34.
- 34 – H. Kakida, K. Tashiro, *Polymer Journal* 29(4) (1997) 353-357.
- 35 – M.M. Coleman, G.T. Sivy, *Carbon* 19 (1981) 123-126.
- 36 – M.M. Coleman, G.T. Sivy, P.C. Painter, R.W. Snyder, B. Gordon III, *Carbon* 21(3) (1983) 255-267.
- 37 – Z. Bashir, *Carbon* 29(8) (1991) 1081-1090.

- 38 – A.V. Gribanov, Yu.N. Sazanov, Russian Journal of Applied Chemistry 70(6) (1997) 839-860.
- 39 – S.Y. You, Y.H. Park, C.R. Park, Carbon 38 (2000) 1453-1460.
- 40 – T.-H. Ko, P. Chiranairadul, C.-K. Lu, C.-H. Lin, Carbon 30(4) (1992) 647-655.
- 41 – G.S. Bhat, F.L. Cook, A.S. Abhiraman, L.H. Peebles jr., Carbon 28(2/3) (1990) 377-385.
- 42 – J. Dietrich, P. Hirt, H. Herlinger, European Polymer Journal 32(5) (1996) 617-623.
- 43 – E. Fitzer, D.J. Müller, Carbon 13(1) (1975) 63-69.
- 44 – L.A. Beltz, R.R. Gustafson, Carbon 34(5) (1996) 561-566.
- 45 – M. Jagtoyen, M. Thawites, J. Stencil, B. McEnaney, F. Derbyshire, Carbon 30(7) (1992) 1089-1096.
- 46 – M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski, Carbon 35(8) (1997) 1047-1052.
- 47 – D.D. Edie, Carbon 36(4) (1998) 345-362.
- 48 – A. Oberlin, S. Bonnamy, K. Ladfi, "Structure and Texture of Carbon Fibers" em "Carbon Fibers, 3rd Ed.", J.-B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C. Peng (editores) Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2000.
- 49 – X. Bourrat, "Structure in Carbons and Carbon Artifacts" em "Sciences of Carbon Materials", H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso (editores) Alicante, Publ. Universidade de Alicante, 2000.
- 50 – B. McEnaney, "Structure and Bonding in Carbon Materials" em "Carbon Materials for Advanced Technologies", T.D. Burchell (editor) Oxford, Pergamon Press, 1999.
- 51 – S. Kismori, S. Kawano, I. Mochida, Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 38(2) (1993) 421-426.
- 52 – J. Przepiorski, A. Oya, Journal of Materials Science Letters 17 (1998) 679-682.
- 53 – S.H. Li, F.M. Hsu, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2110-2116.
- 54 – K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, Langmuir 16 (2000) 8404-8409.
- 55 – M. Uchida, O. Shinohara, S. Ito, N. Kawasaki, T. Nakamura, S. Tanada, Journal of Colloid and Interface Science 224 (2000) 347-350.
- 56 – S. Camara, Z. Wang, S. Oseki, K. Kaneko, Journal of Colloid and Interface Science 162 (1994) 520-522.
- 57 – M.P. Cal, M.J. Rood, S.M. Larson, Energy Fuels 11(2) (1997) 311-315.
- 58 – Patente Britânica 1,256,048 (1970)
- 59 – I.N. Ermolenko, A.M. Safonova, Z. Mashechich, G.K. Berezovik, Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk 5 (1976) 17-23.
- 60 – A.W. Morawski, Z. Lenzion-Bielun, K. Kaluchi, R.J. Kalenczuk, Applied Catalysis: A, 156 (1997) 19-27
- 61 – J.A. MacDonald, D.F. Quinn, Carbon 34(9) (1996) 1103-1108.
- 62 – J. Angel Menéndez, P.J.M. Carrott, J.M. Valente Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, Patente Espanhola P200302133 (2003)
- 63 – P.J.M. Carrott, J.M. Valente Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.A. Menendez, Carbon (2003) em publicação.
- 64 – N.A. Vladimir, M.A. Zabezhinski, I.G. Popovich, A.I. Lieberman, J.L. Shmidt, Cancer Letters 126 (1998) 23-28.
- 65 – E. Piskin, A.G. Ataç, Jour. Biomed. Mater. Res. 30(4) (1996) 493-499.

Notas

1 – A IUPAC [7,8] define a porosidade em relação ao diâmetro dos poros cilíndricos, ou à distância entre as paredes do poro em poros tipo fenda, da seguinte forma: <2nm → microporos, 2-50nm → mesoporos, >50nm → macroporos. Adicionalmente, foi proposta uma subdivisão dos microporos com base nos mecanismos primário e secundário de preenchimento de microporos [9] que tem sido aceite por vários investigadores [10-12].

2 – Em 1942 Biscoe e Warren, introduziram o conceito de ordem turboestrática como sendo constituída por grupos turboestráticos compostos por folhas de anéis aromáticos condensados aproximadamente paralelas e equidistantes entre si mas com orientação no espaço ao acaso em relação à estrutura normal da grafite (ABAB).

Anexo 1

Empresa	País	
Actitex (PICA)	França	www.pica.fr
Anshan East Asia Carbon Fibers Co	China	www.eacf.com.cn
Beijing Evergrow Resources Co	China	www.acf.ebichina.com
Calgon Carbon Co	EUA	www.calgoncarbon.com
Carbon Resources	EUA	www.carbonresources.com
Charcoal Cloth International	Reino Unido	www.chemvironcarbon.com
China-America Technology Co	EUA	www.chinatech.com
Donau Carbon	Alemanha	www.dcffm.de/english/
Ekos Materials Co	EUA	www.ekos-corp.com
Kuraray Chemical Co	Japão	www.kuraraychemical.com
Kynol	Japão	www.kynol.com
Land Industries	China	www.filterxport.com
Noromo-HJCC Beijing	China	www.hjcc.com.cn
Osaka Gas Co	Japão	www.osakagas.co.jp/indexe.htm
Taiwan Carbon Technology Co	Taiwan	www.taicarbon.com.tw
Toho Rayon Co	Japão	www.tohotenax.com
Tonghui Industria & Trading Co	China	www.china-airfilters.com
Toyobo Co	Japão	www.toyobo.co.jp
Unitika	Japão	www.unitika.co.jp
Woodville Polymer Engineering	Reino Unido	www.shamban.com

Um livro teórico para as aulas práticas

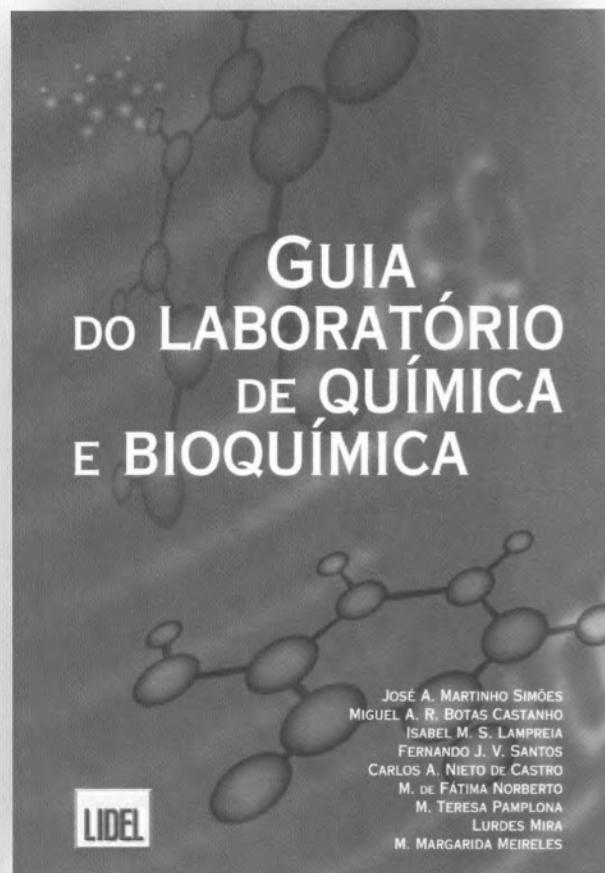
Porque é que este livro é único?

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

Porque chama a atenção para o problema da segurança nos laboratórios

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

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



P.V.P.: 2 200\$

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

Autores

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



LIDEL - Edições Técnicas, Lda.

www.lidel.pt

e-mail: promocao@lidel.pt

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

Imagem Através da Ressonância Magnética Nuclear (IRM):

Prémio Nobel de Medicina ou Fisiologia de 2003

CARLOS F. G. C. GERALDES*

Introdução

O Prémio Nobel de Medicina ou Fisiologia de 2003 foi atribuído aos cientistas Paul Lauterbur, Professor de Química, Biofísica, Biologia Computacional e Bioengenharia da Universidade de Illinois, em Urbana, EUA, e Sir Peter Mansfield, Professor de Física e Director do Centro de Ressonância Magnética da Universidade de Nottingham, Reino Unido, devido ao seu trabalho e descobertas pioneiras no uso da Ressonância Magnética Nuclear para obter imagens de diferentes estruturas, em particular na visualização do interior do corpo humano. De facto, Paul Lauterbur foi o primeiro a desenvolver um método de obtenção de sinais RMN localizados em cada parte de um objecto, ao passo que Sir Peter Mansfield criou técnicas capazes de utilizar esses sinais para obter rapidamente imagens desse objecto. Hoje a Imagem através da Ressonância Magnética (IRM) está completamente estabelecida como uma técnica de Imagem Médica rápida, eficaz e segura, presente em inúmeros Centros de Imagemologia hospitalares ou privados em todo o Mundo. Utiliza ondas de rádio, campos magnéticos e computadores poderosos, mas exclui radiações ionizantes como os raios X, e é capaz de produzir imagens muito detalhadas e com enorme resolução dos tecidos macios e órgãos de qualidade comparável ou superior à Tomografia Axial Computorizada (TAC), sem os seus efeitos secundários potencialmente adversos resultantes do uso de raios X. Embora a TAC seja um instrumento de diagnóstico

muito útil, tem algumas limitações, tais como: as imagens obtidas, com um contraste que representa unicamente a densidade electrónica dos vários tecidos, são fundamentalmente anatómicas, sem informação sobre o estado fisiológico ou funcional dos órgãos internos; algumas lesões patológicas têm propriedades de absorção de raios X muito semelhantes às dos tecidos saudáveis circundantes, dificultando a sua detecção; por último os raios X, mesmo em doses pequenas, têm um risco não nulo de provocarem perturbações fisiológicas. Além de utilizar radiações (ondas de rádio) inofensivas, o contraste das imagens médicas resultantes da técnica de IRM, que resulta da química do corpo humano, contém uma informação muito mais rica e dependente de múltiplos parâmetros. Representa não só a densidade de protões dos tecidos, que contém uma informação anatómica muito rica, comparável à da TAC, mas também reflecte certos processos dinâmicos da água dos tecidos, tais como a sua mobilidade, difusão e fluxo, que contém informação sobre o estado fisiológico dos tecidos, fornecendo meios para uma discriminação mais sensível entre tecidos saudáveis e patológicos.

Breve História da RMN

A origem da técnica de IRM, tal como da Espectroscopia RMN, remonta à investigação fundamental efectuada nas décadas de 1920-30 sobre o comportamento de átomos e moléculas na presença de campos magnéticos. No início

dos anos 1920, Stern e Gerlach verificaram que um feixe de átomos sujeito a um campo magnético não-homogéneo é desviado de acordo com a orientação dos momentos magnéticos com origem nos electrões [1]. Foi Pauli quem sugeriu em 1924 a existência de núcleos magnéticos [2], tendo nos anos 1930 o aperfeiçoamento das experiências de Stern-Gerlach permitido a determinação de momentos magnéticos nucleares. Em 1939, o físico I. Rabi [3], da Universidade da Columbia, Nova Iorque, EUA, ao colocar um feixe de moléculas de hidrogénio (em alto vácuo) num campo magnético homogéneo forte, observou que, quando banhado em ondas de rádio de uma certa frequência bem definida, esses feixes moleculares absorviam energia e sofriam um pequeno desvio. Essa frequência é característica da substância utilizada, permitindo a sua identificação. Estes resultados foram interpretados pela absorção das ondas de rádio pelos núcleos atómicos da substância orientados no campo magnético, alterando essa sua orientação no processo. Esta seria, de facto, a primeira observação de ressonância magnética nuclear.

A detecção deste fenómeno em amostras líquidas e sólidas só seria realizada em 1945-46, por Felix Bloch da Universidade de Stanford e Edward Purcell da Universidade de Harvard (ambas nos EUA), que, ao procurarem medir momentos magnéticos nucleares com maior precisão, observaram sinais de absorção r.f. por parte dos protões da água e de parafina, respectivamente

* Departamento de Bioquímica e Centro de Neurociências, Universidade de Coimbra

[4,5], tendo recebido em conjunto o Prémio Nobel de Física em 1952. O fenómeno de RMN começou a interessar os químicos por volta de 1950-51, quando Packard, um colaborador de Bloch, substituiu a água por etanol como amostra [6]. Ao observarem três sinais devidos aos prótons dessa amostra, em vez de um só como na água, sentiram-se desapontados, pois a medida rigorosa de momentos magnéticos nucleares por este método estava definitivamente comprometida. Porém, ao atribuírem correctamente a ocorrência desses três sinais à estrutura química da substância, chamando desvio químico ("chemical shift") ao fenómeno, reconheceram o enorme potencial da técnica RMN para estudos em Química. A partir de 1953, com a produção e comercialização do primeiro espectrómetro RMN, já com boa resolução e sensibilidade, desenvolveu-se uma vastíssima aplicação em variados domínios da Química. Os enormes avanços tecnológicos entretanto verificados na instrumentação, tais como a introdução por volta de 1970 de técnicas de impulsos r.f. aliada à análise matemática baseada em transformações de Fourier [7], bem como mais recentemente o desenvolvimento de magnetes supercondutores cada vez mais intensos, sensíveis e homogêneos (chegando a frequências de ressonância protónicas de 900 MHz), o desenvolvimento teórico e disponibilização experimental de técnicas multinucleares e multidimensionais para estudo de alta resolução em líquidos e sólidos, permitiram espectaculares avanços no estudo de amostras líquidas ou sólidas, cada vez mais diluídas e complexas, em áreas de importância fundamental tais como Ciências de Materiais, Bioquímica Estrutural ou Espectroscopia RMN *in vivo* aplicada ao próprio Homem. Estes desenvolvimentos teóricos e experimentais foram entretanto reconhecidos com a atribuição do Prémio Nobel de Química em 1991 a Richard Ernst, do E.T.H., Zurique, Suíça, pelo desenvolvimento da teoria do RMN pulsado que permitiu a criação de uma grande variedade de poderosas experiências de impulsos uni- e multidimensionais com inúmeras aplicações em Química e Bioquímica Estrutural [8], e mais recentemente, em 2002,

do Prémio Nobel de Química (em parte) a Kurt Wüthrich da Universidade de Zurique, Suíça, pela utilização das técnicas RMN multidimensionais para obter uma metodologia capaz de determinar estruturas de proteínas em solução, muito importante em Proteómica [9].

Desenvolvimento da IRM: o papel dos cientistas laureados

A intenção de utilizar a RMN no estudo de sistemas vivos surgiu logo após a sua descoberta, quando Bloch obteve um sinal forte de próton localizado no seu dedo colocado na bobina do seu espectrómetro. Um tal sinal foi também detectado pouco depois em objectos de madeira e em frutos e vegetais. Embora o sinal da água dos tecidos vivos fosse relativamente simples de detectar, dada a sua abundância (cerca de 70 %), a realização de tal potencial de aplicação a sistemas biológicos em estudos *in vivo* teve que esperar bastantes anos pela evolução técnica dos espectrómetros.

As experiências normais de RMN de alta resolução exigem a presença de um campo magnético B_0 o mais uniforme possível no qual é colocada a amostra em estudo, de modo a garantir a maior resolução experimental possível dos sinais desse espectro. De facto, se o valor B_0 do campo uniforme variar ao longo da amostra, os núcleos situados em partes distintas dela originarão sinais a frequências angulares $\omega = \gamma B_0$ (γ é a constante magnetogirica característica do tipo de núcleo detectado) ligeiramente diferentes, com o inconveniente de distorcer a linha espectral.

No entanto, é o uso deliberado de um campo magnético não uniforme que pode fornecer discriminação espacial dos sinais RMN dessa amostra. De facto, no início dos anos 1970, enquanto investigava na Universidade Estadual de Nova Iorque em Stonybrook, Lauterbur mostrou que, ao sobrepor um ou mais gradientes de campo magnético fracos e bem calibrados ao campo magnético forte uniforme B_0 , podia obter informação sobre a posição espacial de átomos contendo núcleos com um determinado spin (por exemplo prótons) numa estrutura, e a partir daí obter uma

imagem bidimensional dessa estrutura [10]. Consideremos um exemplo simples para entender o modo como tal objectivo foi realizado. Num campo magnético uniforme B_0 , o espectro RMN dum amostra homogênea (por exemplo água pura) resultante da aplicação dum impulso de 90° não selectivo, excitando não selectivamente todos os spins, consiste num único sinal aguçado. O princípio básico da imagem RMN é o uso dum gradiente de campo magnético controlado, de tal modo que a intensidade B do campo magnético principal passe a ser uma função linear de uma coordenada da posição dos spins detectados. Supondo que B actua segundo a direcção do eixo OZ, sobrepondo a B_0 um gradiente linear segundo o eixo OX (G_x) (Fig. 1A), as frequências de ressonância dos prótons da água deixam de ser idênticas nas várias regiões do objecto, tornando-se uma função linear da sua coordenada x , uma vez que o campo magnético total tem valor $B = (B_0 + G_x x)$ e a correspondente frequência angular é $\omega = \gamma B = \gamma (B_0 + G_x x)$. No caso de uma amostra contínua, o sinal RMN após transformação de Fourier deixa de ser um espectro no sentido usual do termo, passando a corresponder a uma projecção unidimensional (1D) da densidade de prótons sobre o eixo OX (Fig. 1B). A amplitude do espectro em cada ponto A é proporcional ao número de spins presentes numa fatia em x_A . Este acoplamento do campo r.f. com o campo magnético estático através dos momentos magnéticos nucleares em estudo sugeriu a Lauterbur o nome de Zeugmatografia, que deriva da palavra grega "Zeugma" – ζευγμα – que significa "aquilo que reúne" [10].

Há dois tipos principais de imagens que podem ser produzidas para visualizar o interior do corpo humano. A mais simples de obter é a imagem projecção, que consiste numa sobreposição de estruturas a profundidades diferentes, sendo o exemplo mais comum a imagem de raios-X convencional. Muito melhores são os tomogramas ou imagens de corte, muito mais claras na representação das estruturas internas. A obtenção de tomogramas por raios-X ou por RMN necessita de uma tecnologia mais avançada que a imagem projecção. O méto-

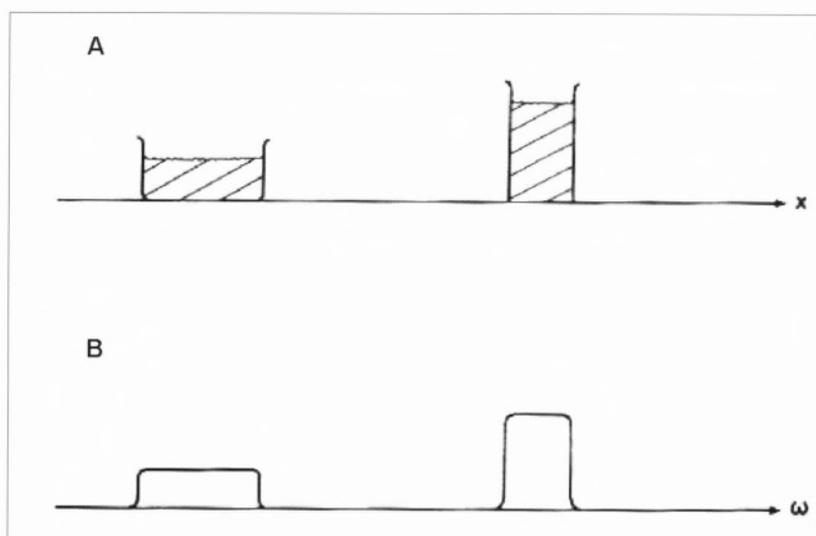


figura 1 A) Direcção do gradiente de campo G_x em relação aos vasos de água. B) Espectros RMN de protão dos dois vasos de água.

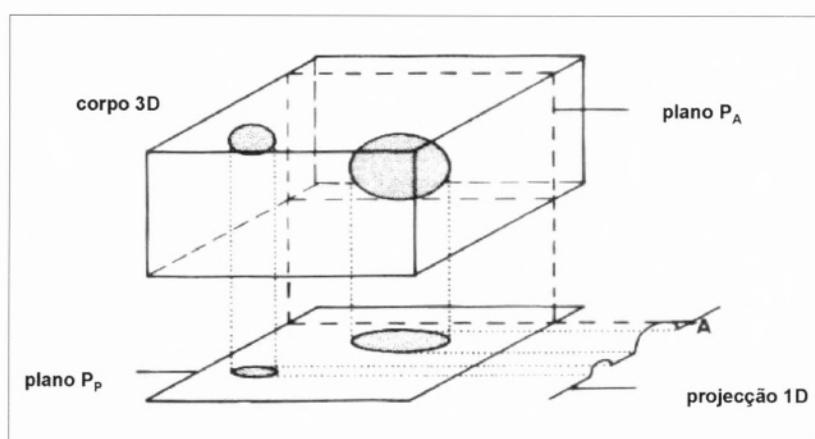


figura 2 Projecção dum objecto 3D num plano P_p , seguida da projecção deste plano numa linha. O ponto A da linha corresponde ao plano P_A .

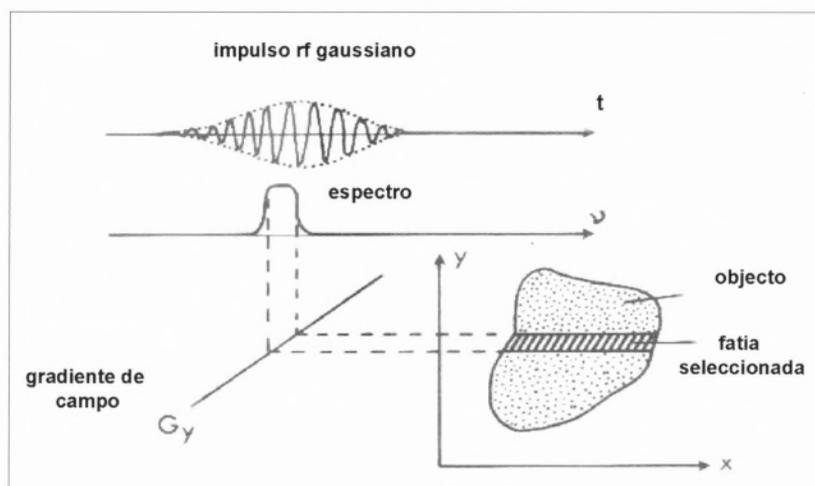


figura 3 Ilustração da excitação selectiva, tal com se discute no texto.

do de imagem mais simples, utilizando um só gradiente de campo magnético, origina uma projecção 1D segundo uma linha duma projecção 2D perpendicular àquela segundo um plano dum objecto 3D (Fig. 2). Assim, a intensidade da projecção 1D no ponto A corresponde à quantidade total de protões no plano P_A .

Para obter uma imagem simples, i.e. uma projecção 2D no plano horizontal (Fig. 2) numa matriz $N \times N$ (sendo N o número de elementos de imagem segundo cada eixo), é necessário reconstruí-la a partir de um grande número N de projecções 1D segundo diferentes direcções distribuídas igualmente segun-

do 360° . Uma vez que essa imagem projecção é de muito pouca utilidade, é possível continuar o processo de projecção-reconstrução, combinando N dessas projecções 2D com direcções de projecção diferentes, obtendo uma imagem 3D completa, e escolhendo uma dada fatia para representar um dado tomogra-

figura 4. A) Sinais de projecção obtidos de duas amostras cilíndricas de água situadas num corte segundo XOY. As projecções segundo X e Y representam a aquisição do sinal na presença de um gradiente G_x e G_y , respectivamente. B) Princípio da reconstrução de imagens por retro projecção. A localização das duas amostras não pode ser definida inequivocamente a partir de duas projecções. C) Usando a retro projecção de um terceiro perfil independente, as coordenadas correctas das duas amostras podem já ser determinadas. A inclusão de novas projecções aumenta a definição da imagem.

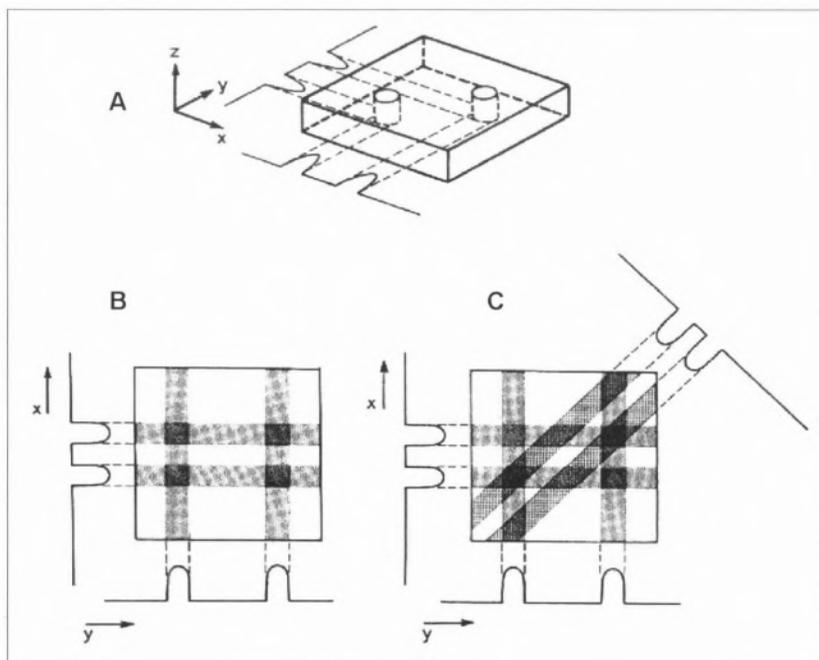
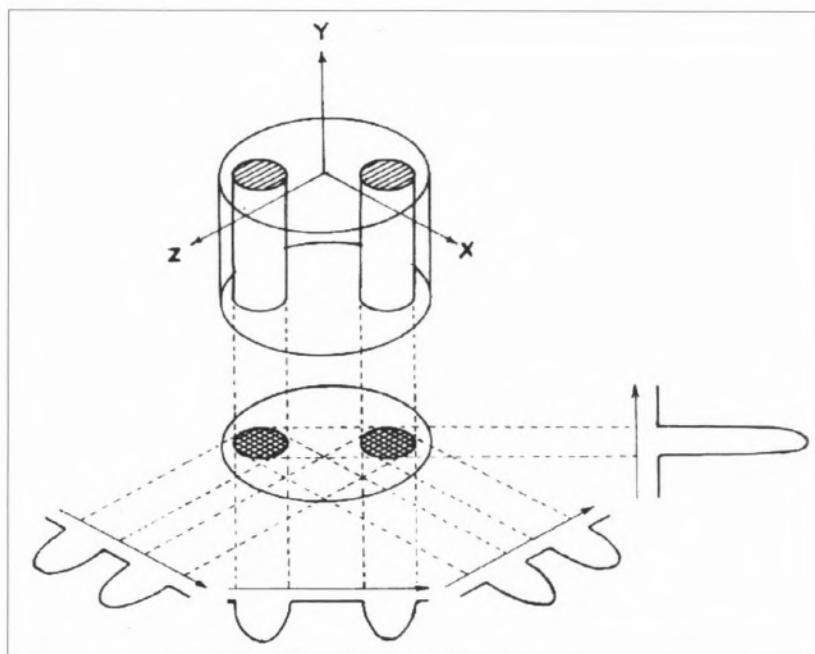


figura 5. Relação entre um objecto 3D, a sua projecção 2D ao longo do eixo OX, e quatro projecções 1D a 45° no plano XOY. As setas representam as direcções dos gradientes (reproduzido de [10])



ma. Porém este processo requer N^2 projecções 1D diferentes, e embora Lauterbur o tenha realizado [11], o tempo de aquisição era demasiado longo para ter aplicação clínica.

Para obter uma imagem tomográfica, evitando a complicação de uma reconstrução 3D total a partir de projecções 1D, é fundamental excitar apenas os spins localizados numa fatia estreita da amostra. Isso é conseguido por meio de uma técnica, conhecida por Excitação Selectiva, devida a Mansfield [12], ilus-

trada na Fig. 3. Um gradiente forte, G_y , é aplicado à amostra simultaneamente com um impulso r.f. de 90° "talhado" e de fraca intensidade (impulso "talhado" significa que tem um espectro de excitação com amplitudes em função da frequência previamente escolhido, por exemplo gaussiano). Só os spins dentro da fatia sombreada são excitados. Após esta excitação, G_y é desligado e um G_x é aplicado durante a aquisição do sinal, cuja transformada de Fourier agora representa a variação da densidade de spins ao longo da coordenada x da fatia.

A Excitação Selectiva foi combinada com a projecção-reconstrução (ou Zeugmatografia) por Lauterbur [13]. A projecção 1D obtida tal como descrito acima é a de uma fatia perpendicular ao gradiente de corte, constituindo uma técnica de reconstrução de planos. Para reconstruir agora essa fatia, obtendo uma matriz de imagem $N \times N$, é necessário obter N projecções 1D perpendiculares a OY segundo diferentes direcções distribuídas igualmente segundo 360°. Uma imagem 128 x 128 demora agora um tempo de aquisição aceitável,

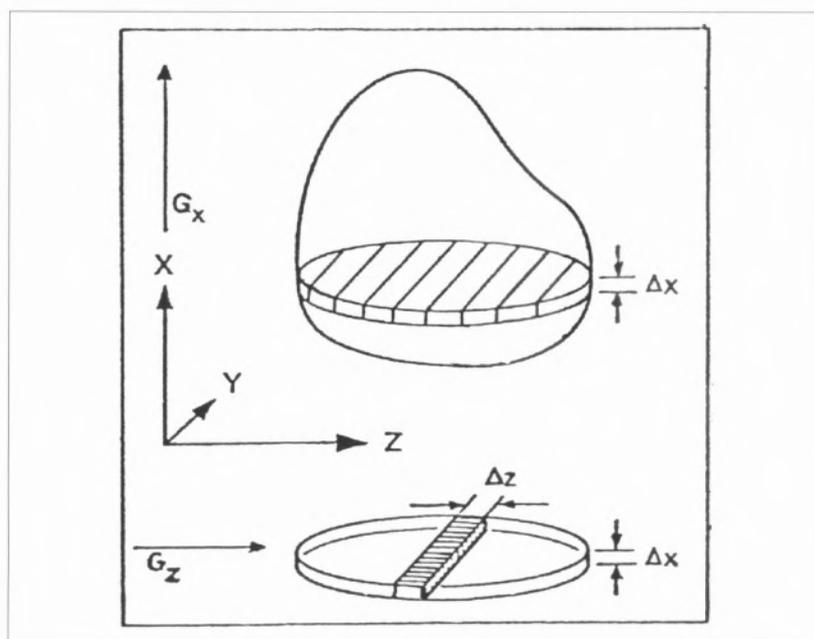


figura 6. Para efectuar uma irradiação selectiva, os gradientes de campo são aplicados sucessivamente segundo as direcções OX, OY e OZ. A rf define o plano de corte inicial (reproduzido de [15]).

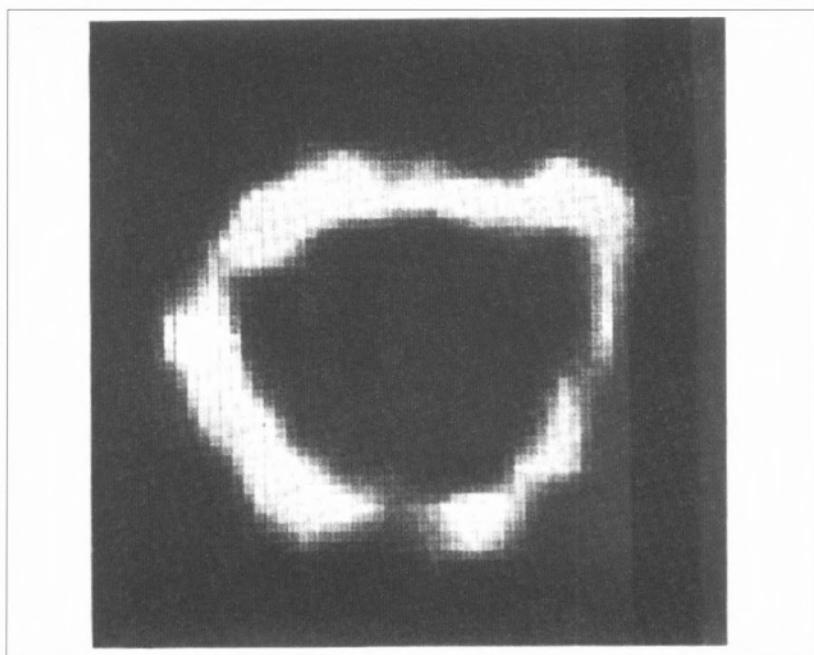


figura 7. Imagem EPI de um anel cheio de óleo (reproduzido de [16]).

entre dois e cinco minutos. A reconstrução de uma imagem por retro projecção encontra-se ilustrada esquematicamente na Fig. 4.

Os núcleos dos átomos de hidrogénio originam sinais RMN intensos, e uma das primeiras demonstrações por parte de Lauterbur da sua técnica, descrita em 1973 num artigo na *Nature* [10], mostrou a imagem dum tubo de ensaio cheio de água (Fig. 5). A água é a componente mais abundante dos tecidos vivos, dependendo os métodos actuais de IRM dos sinais dos prótons da água

para distinguir entre tecidos com conteúdos de água diferentes.

Mansfield desenvolveu um novo método de obter sinais de ressonância excitando selectivamente os núcleos numa determinada região do corpo, utilizando dum modo distinto de Lauterbur a técnica de Excitação Selectiva acima descrita, isto é sem usar a projecção-reconstrução [14,15]. Nesta técnica de linhas (Fig. 6), a excitação selectiva na presença do gradiente de corte G_x usa um impulso de 90° "talhado" cujo espectro de frequências é tal que satura todos os spins ex-

cepto os situados na estreita fatia de espessura Δx , a qual permanece inalterada. Aproveitando o facto dos núcleos fora dessa faixa permanecerem efectivamente saturados durante um período de tempo T_1 (tempo de relaxação spin-rede, da ordem de alguns décimos de segundo), G_x é desligado e é aplicado um gradiente G_z e nova sequência de impulsos "talhados", que agora excitam selectivamente os núcleos situados na estria elementar Δz , cuja magnetização roda de 90° . G_z é então desligado e aplica-se G_y durante a aquisição do sinal,

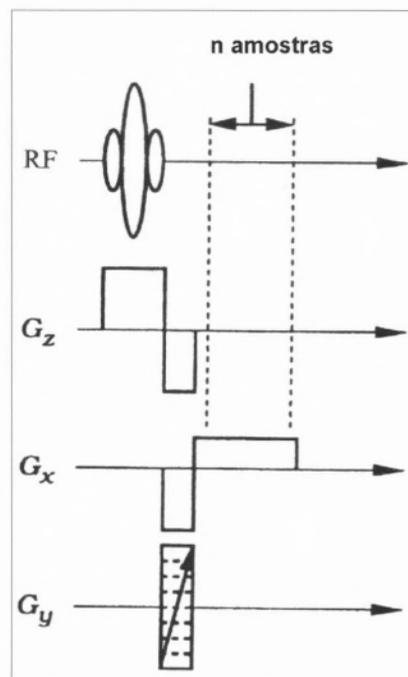


figura 8 Sequência de gradientes "spin warp".

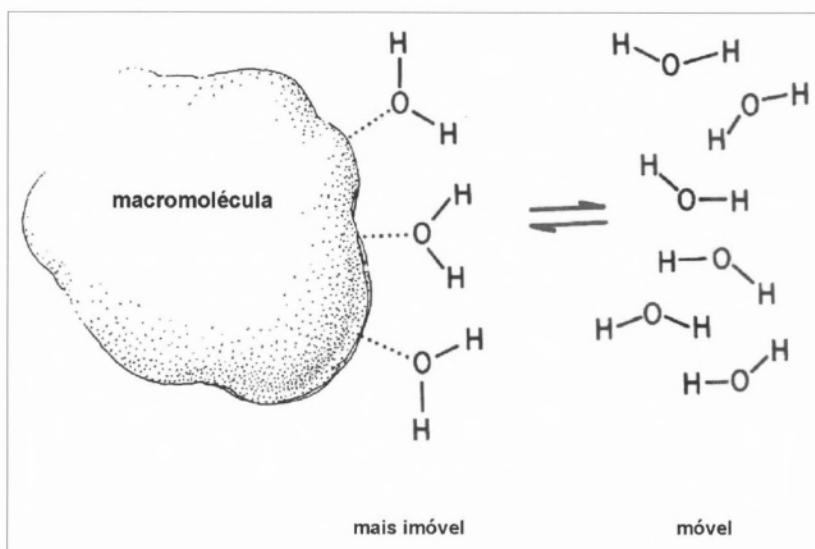


figura 9 Esquema de hidratação dum tecido em duas fases.

transformada de Fourier corresponde à densidade dos spins situados numa linha de elementos definida ao longo de OY. Deste modo é possível varrer cada secção planar que se pretenda.

Mansfield também desenvolveu métodos experimentais e matemáticos para transformar os sinais dos spins nucleares com grande rapidez e precisão em imagens úteis na prática clínica. Uma dessas técnicas rápidas é a Imagem Ecoplanar (EPI) [16]. Embora as primeiras imagens tivessem uma resolução espacial baixa (Fig. 7), os avanços poste-

riores foram fundamentais para a aquisição de imagens de objectos em movimento, tais como de um coração a bater ou do fluxo sanguíneo, por exemplo no sistema vascular cerebral (ver Fig.15A abaixo).

Os primeiros anos do desenvolvimento desta área de investigação foram marcados por fortes rivalidades. Por exemplo, na Universidade de Nottingham havia outros grupos de investigação desenvolvendo outros métodos de obtenção de imagens, tais como os grupos de R. Andrew e W. Moore que faleceram há al-

guns anos. Este grupo desenvolveu o chamado "método múltiplo dos pontos sensíveis" [17].

Outro investigador, Raymond Damadian, trabalhando no Medical Center da Universidade Estadual de Nova Iorque, também se proclamou inventor do IRM. Damadian publicou um artigo [18] onde descrevia uma técnica de localização do sinal em pontos precisos do corpo (designada por FONAR) modificando o campo B_0 de modo a torná-lo não homogêneo excepto numa pequena região central cujos spins são selectivamente

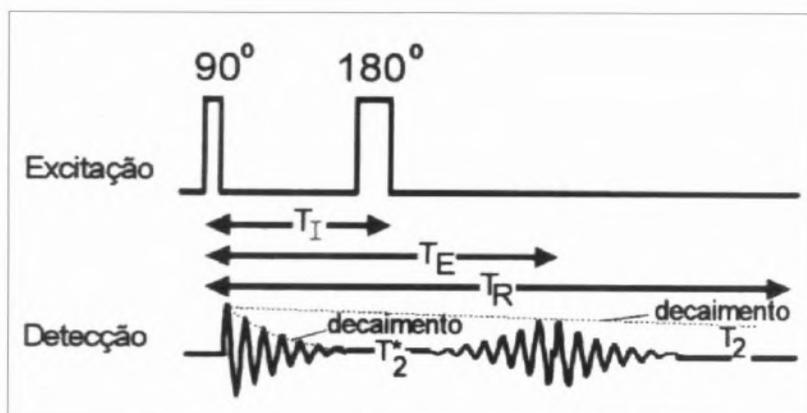


figura 10 Sequência de impulsos de ecos de spin (SE):

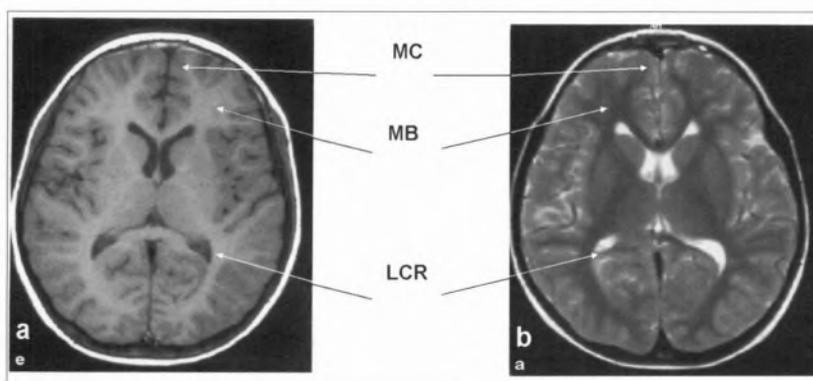


figura 11 Imagens cerebrais axiais normais: A) com ponderação T_1 ; B) com ponderação T_2 .

excitados, pois são os únicos a entrar em ressonância. No entanto, a técnica usada envolvia a focagem em regiões específicas do corpo obtendo sinais provenientes dela em vez de criar uma imagem numa área maior. É pois uma técnica de localização, útil por exemplo em espectroscopia *in vivo*, mas que não constitui de facto uma técnica de imagem. Damadian publicou também o primeiro artigo que usou o RMN para tentar distinguir entre um tecido saudável e canceroso utilizando a comparação dos respectivos tempos de relaxação T_1 [19], mas as conclusões não se revelaram verdadeiras em todos os casos.

Damadian submeteu uma patente da sua técnica e fundou uma empresa, FONAR, que ainda hoje constrói aparelhos de IRM, a qual porém utiliza o método dos gradientes de Lauterbur. Embora Damadian acredite e continue a protestar ruidosamente que deveria ter sido incluído na lista dos agora laureados com o Prémio Nobel, a apresentação que fez de algumas ideias sobre o método de obtenção de sinais de tecidos

dos cancerosos não levaram ao IRM que existe hoje. Estas rivalidades terão atrasado a atribuição deste Nobel em pelo menos dez anos. No entanto, as contribuições de Lauterbur e Mansfield são, de longe, as mais importantes para o desenvolvimento desta técnica, sendo unânime a opinião dos especialistas de que eles são as pessoas certas para receber este prémio.

Progressos mais recentes da IRM

Nenhum dos métodos de obtenção de imagens descritos atrás acabou por ser adoptado na prática clínica actual, a qual utiliza variantes duma técnica, designada Tomografia de Fourier [20], na qual é gerado um conjunto de sinais que constitui uma matriz 2D que depende das coordenadas no plano de corte, a qual origina directamente uma projecção 2D por meio de uma transformada de Fourier 2D. Após uma excitação selectiva (gradiente G_z mais impulso "talhado" de 90°) que define o plano de corte XOY, segue-se antes da detecção a

aplicação de um gradiente G_x (gradiente de codificação das fases) durante um período de evolução t_x , seguido do gradiente de leitura G_y aplicado durante o tempo de detecção dos sinais, t_y . Os dois gradientes alteram as frequências dos sinais dum modo que depende linearmente das coordenadas x e y no plano de corte, pois $\omega_x = \gamma (B_0 + G_x x)$ e $\omega_y = \gamma (B_0 + G_y y)$. Ao passo que o gradiente de leitura permite discriminar selectivamente as linhas paralelas ao eixo OY através das frequências diferentes ω_y geradas, a discriminação espacial ao longo da coordenada x em cada uma dessas linhas é feita através do efeito que G_x tem sobre a velocidade de precessão dos núcleos ω_x , o qual gera ao fim do tempo t_x um incremento de ângulo de fase ϕ_x proporcional à coordenada x , pois $\phi_x = \omega_x t_x = \gamma (B_0 + G_x x) t_x$. Assim, o sinal em cada ponto (x, y) é caracterizado por um conjunto único de frequência ω_x e fase ϕ_x proporcionais à coordenadas desse ponto. Obtém-se um conjunto de N sinais, amostrados N vezes durante t_y , por variação de t_x

figura 12 Imagens cerebrais axiais normais (A e B) e de paciente com esclerose múltipla (C e D), com ponderação T_2 (A e C) e da fracção de água associada à mielina (B e D)) (reproduzido de [22])

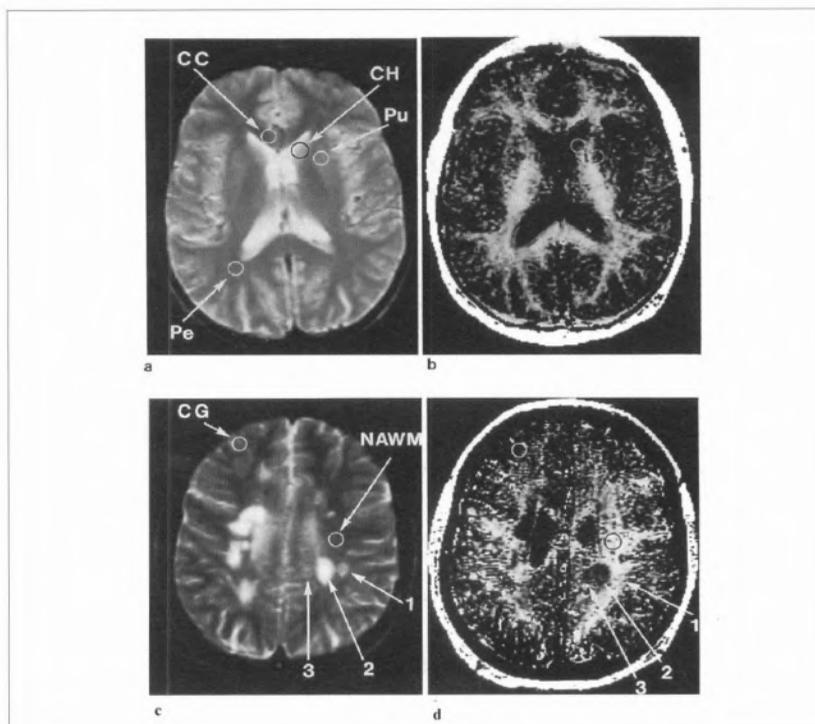
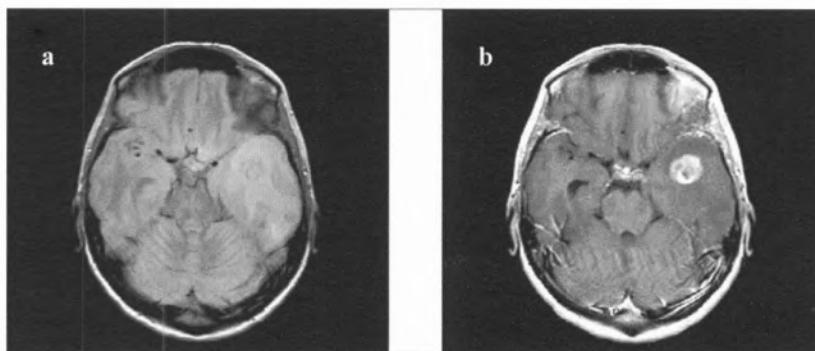


figura 13 Imagens cerebrais axiais com ponderação T_1 na presença de tumor: A) sem e B) após injeção intravascular de um agente de contraste (quelato de Gd^{3+}).



desde 0 até $N \cdot \Delta t_x$, onde Δt_x é o incremento temporal. A transformada de Fourier 2D da matriz de dados $N \times N$ origina a imagem bidimensional. Uma vez que o tempo de aquisição típico para cada corte nesta experiência ainda é de cerca de seis minutos, utiliza-se hoje uma versão mais recente desta técnica, mais rápida, chamada "spin warp" [21] (Fig. 8), na qual a discriminação de fases é feita por aplicação do gradiente G_x N vezes com amplitudes diferentes de cada vez durante o mesmo tempo t_x , cada uma das quais origina uma alteração (ou torção, "warp") de fase diferente.

Como foi dito anteriormente, a origem do contraste das imagens de próton usadas em IRM depende de vários parâme-

tros característicos dos tecidos, tais como a densidade de prótons ρ_H (que depende do conteúdo de água e de gordura), a sua mobilidade, difusão e fluxo em vasos sanguíneos. O conteúdo de água não afecta o contraste em mais de 5 %, pois ele varia pouco (entre cerca de 70 % e 80 %) entre os tecidos macios (já é só de 10 % no tecido ósseo). O sinal da gordura é importante no tecido adiposo. Porém a maior fonte (50 %) do contraste deriva da mobilidade da água dos tecidos e do efeito que ela tem sobre os seus tempos de relaxação T_1 (spin-rede) e T_2 (spin-spin) a uma dada frequência. A água livre presente nos tecidos tem valores de T_1 e T_2 muito superiores aos da água de hidratação das suas estruturas macromoleculares, muito mais imobilizadas pela interacção

com elas (Fig. 9). Um aumento do conteúdo total de água dum tecido causa um aumento da fracção de água livre e dos valores de T_1 e T_2 . De facto, cada tecido normal e patológico tem os seus valores característicos de T_1 e T_2 , o que garante muitas vezes um bom contraste. Esse contraste é conseguido através da utilização de rotina de uma sequência de ecos de spin (ES) associada à excitação selectiva, com impulsos "talhados" de 90° e 180° , $[T_R \cdot (90^\circ - T_1 - 180^\circ - T_1) \cdot \text{eco}]_n$ (Fig. 10), onde T_R é o tempo de repetição, T_1 o intervalo entre os impulsos de 90° e 180° e $T_E = 2 T_1$ é o tempo de obtenção do eco. É a amplitude do sinal eco detectado que determina a intensidade de cada elemento de imagem. Uma vez que na prática clínica se



figura 14 Imagem angiográfica (ARM) dum humano após adição do agente de contraste MS-325 (reproduzido de [25])

usa $T_E \ll T_R$, a intensidade do eco é dada por

$$I \propto \rho_H [1 - \exp(-T_R/T_1)] \exp(-T_E/T_2)$$

Essa intensidade depende pois de parâmetros específicos do tecido (aumenta se T_1 diminuir e se T_2 aumentar), e também dos parâmetros T_R e T_E controlados pelo operador (aumenta se T_R e T_E aumentarem). Assim, se escolhermos $T_R \gg T_1$, I só depende de ρ_H e de T_2 , o qual determina o contraste por variação adequada de T_E (imagem ponderada em T_2 , Fig. 11A), ao passo que para $T_E \ll T_2$, I será independente de T_2 e só depende de ρ_H e de T_1 , o qual determina o contraste por variação adequada de T_R (imagem ponderada em T_1 , Fig. 11B).

Os valores típicos de T_1 e T_2 (ms) (a 0,15 Tesla) para os principais tecidos cerebrais são: matéria branca (MB) (300, 95), matéria cinzenta (MC) (475, 120), líquido cefalo-raquidiano (LCR) (2000, 250), que resultam do conteúdo total de água, logo a sua mobilidade, variar pela ordem $LCR \gg MC > MB$. Assim, a imagem ES da Fig. 11A (com ponderação T_1) mostram uma maior intensidade (mais claro, contraste positivo) pela ordem $MB > MC > LCR$, ao passo que na Fig. 11B (com ponderação T_2 a ordem de intensidades é $LCR > MC > MB$. Assim, é possível visualizar estas regiões com resolução espacial de cerca de 1 mm e com um contraste excelente

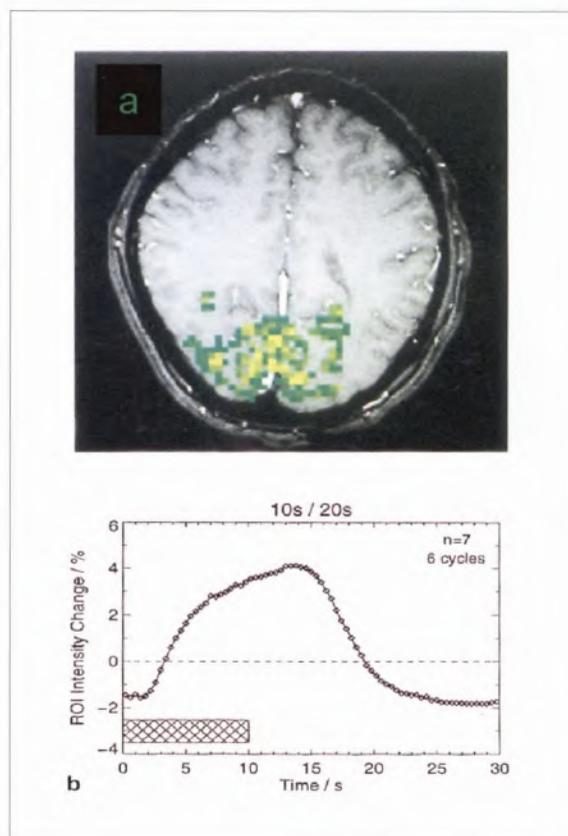
entre elas, sendo mesmo possível inverter o contraste entre tecidos, em particular entre MB e MC.

A maioria das patologias cerebrais têm T_1 e T_2 mais longos que o tecido cerebral normal, devido ao aumento do conteúdo de água livre, aparecendo a lesão com contraste negativo nas imagens com ponderação T_1 e com contraste positivo nas imagens com ponderação T_2 . É o caso do edema cerebral resultante duma infecção, enfarte ou tumor. Outras patologias têm T_1 curto e T_2 longo, aparecendo com contraste positivo na ponderação quer em T_1 quer em T_2 . Esta situação pode ser devida ao aumento de água de hidratação nos tecidos (ex: acumulação de soluções proteicas concentradas em abscessos ou tumores necróticos) ou à libertação de compostos paramagnéticos (meta-hemoglobina na hemorragia sub-aguda, ou hematoma). O caso da esclerose múltipla (EM) é um pouco diferente das situações anteriores [22]. Trata-se de uma patologia auto-imune, em cujas lesões ocorre numa certa fase uma desmielinização dos axónios neuronais com a libertação de lípidos livres com T_2 curto. Verifica-se que a hidratação da MB normal é de facto um pouco mais complexa que o que foi descrito acima, havendo compartimentação da água numa componente (85 %) citoplásmica e intersticial mais

móvel, com T_2 de 70-95 ms e outra componente (15 %) mais imobilizada (T_2 de 10-40 ms) associada à hidratação da mielina. Na Fig. 12A mostra-se uma imagem axial com ponderação T_2 dum cérebro normal com o respectivo contraste, e na Fig. 12B a imagem da fração de água com T_2 curto que representa a mielina (15 % na MB e só 4 % na MC). Numa imagem com ponderação T_2 dum paciente com MS (Fig. 12C), as lesões na MB aparecem com contraste positivo, devido ao aumento de ρ_H e T_2 . Porém, a desmielinização não ocorre igualmente em todas as lesões, como indica o mapa da fracção de T_2 curto da mielina (Fig. 12D): há desmielinização nas lesões 2 e 3 (de 4 anos), mas não em 1 mais recente (de 2,5 anos) [22].

Nem todas as patologias têm no entanto valores de T_1 e T_2 diferentes dos tecidos circundantes, em particular os tecidos cancerosos, apesar do que Damadian proclamou inicialmente [19]. De facto, estudos sistemáticos mostraram que não é possível obter um diagnóstico específico do cancro só com base em IRM, devido algumas sobreposições dos valores dos tempos de relaxação em tecidos normais e patológicos. Assim, em casos em que a própria visualização dum tumor cerebral seja difícil (Fig. 13A), a injeção intravascular de um agente de contraste torna-a clara (Fig. 13B). Os agentes de contraste, introdu-

figura 15 A) Mapa de activação cerebral (fIRM), mostrando as respostas à activação visual, sobreposto a uma imagem anatômica de referência (FLASH). O mapa é obtido por diferença de imagens de densidade de spins com ponderação T_2^* (imagens EPI com ecos de gradientes, resolução espacial $3 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$). B) Variação da intensidade do sinal IRM BOLD com o tempo num ciclo de 10 s de excitação visual e 20 s de escuridão (reproduzido de [27]).



zidos em IRM num estudo pioneiro por Lauterbur e Mendonça-Dias [23], são em geral pequenos complexos paramagnéticos de Gd^{3+} (ou Mn^{2+}), muito estáveis, que diminuem muito o valor de T_1 da água (embora também haja alguns que diminuem T_2 , como é o caso de nanopartículas com base em óxidos de ferro). Injectados intravascularmente, aqueles quelatos distribuem-se rapidamente pelo espaço intravascular e intersticial, até serem excretados por filtração renal ou pela via hepato-biliar, originando um contraste positivo nas imagens ponderadas em T_1 [24]. Esses agentes ao circular pelo espaço vascular cerebral normal não atravessam a barreira hemato-encefálica, excepto na presença de patologias (e. g. tumor) que quebrem tal barreira, difundindo então para o respectivo espaço intersticial e originando um contraste positivo na parte não necrótica do tumor (Fig. 13B). Há também agentes de contraste macromoleculares, que devido às suas dimensões permanecem no espaço intravascular sem migrar para o interstício, permitindo obter óptimas imagens do sistema vascular (Angiografia por RM, ou ARM) (Fig. 14). Os prótons da água

num vaso sanguíneo presentes na secção excitada durante a etapa de excitação selectiva, transportam a magnetização criada para fora dessa secção através do fluxo sanguíneo ao longo do vaso, permitindo a sua detecção posterior e a reconstrução da imagem dos vasos com um forte contraste positivo [25].

Mais recentemente, um refinamento da técnica – IRM funcional (fIRM) – permitiu obter imagens do fluxo sanguíneo nas áreas do cérebro activadas por cada função cerebral. De facto, quando uma dada zona cerebral é activada, o aumento local de consumo neuronal de glucose e oxigénio leva ao afluxo a essa zona de sangue mais oxigenado. Consequentemente, a percentagem de oxihemoglobina, diamagnética, no interior dos eritrócitos presentes nesses locais aumenta em relação à desoxi-hemoglobina, paramagnética. Os eritrócitos do sangue desoxigenado comportam-se dum modo semelhante às nanopartículas magnéticas acima referidas, e devido ao efeito sobre a susceptibilidade magnética do meio circundante causam um decaimento temporal exponencial (ca-

racterizado pelo parâmetro T_2^* , que tem certas semelhanças com T_2) mais rápido do sinal da água do sangue nesse local, diminuindo o valor de T_2^* . O afluxo de sangue oxigenado, diamagnético, com T_2^* mais longo, origina um ligeiro contraste positivo nas áreas do cérebro activadas. A oxigenação do sangue altera-se pois como resposta fisiológica acoplada às alterações de actividade neuronal. Este efeito, apelidado de contraste BOLD ("blood oxygenation level dependent) [26], permitiu recentemente obter dados sobre o funcionamento cerebral impensáveis quando os cientistas agora laureados fizeram as suas descobertas. Utilizando protocolos adequados, são obtidas imagens anatômicas do córtex, seguidas de imagens rápidas (técnica EPI de Mansfield), antes, durante e após um dado tipo de excitação cerebral. As imagens diferença (com e sem excitação) permitem visualizar as zonas do córtex activadas, por exemplo, por uma excitação visual (no córtex occipital) (Fig. 15) [27] ou até as zonas envolvidas em processos emocionais, tais como o sentimento de exclusão social (nas zonas do córtex cigulado anterior e pré-frontal ventral direito) (Fig. 16) [28].

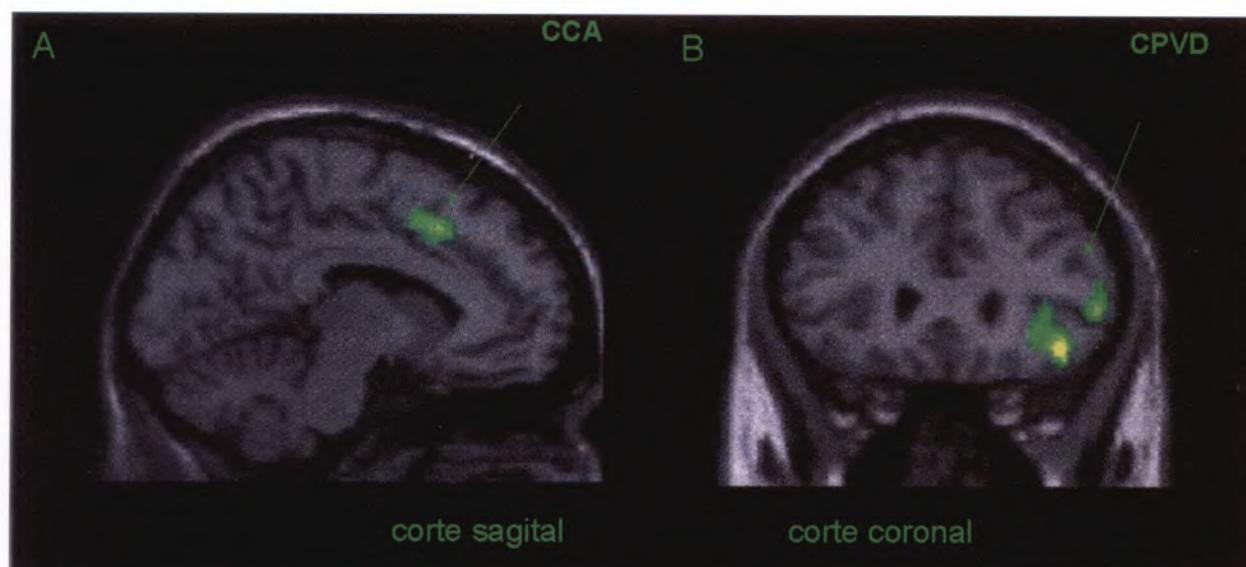


figura 16 Imagens cerebrais fMRI segundo um protocolo de exclusão vs. inclusão social. A) Imagem sagital mostrando o aumento de actividade no córtex cigulado anterior (CCA); B) Imagem coronal mostrando o aumento de actividade no córtex pré-frontal ventral direito (CPVD) (reproduzido de [28]).

Agradecimentos

O autor agradece a todas as pessoas com quem tem colaborado ao longo dos anos na área de IRM e do uso de agentes de contraste, em particular a A. Dean Sherry (Univ. Texas em Dallas) e Seymour Koenig (IBM Thomas Watson Research Center, N.Y.), bem como mais recentemente aos colegas da Acção COST D18 da U.E., em particular J. Peters (TU Delft), André Merbach (EPFL, Lausanne), Robert Muller (Mons) e Silvio Aime (Turim).

Referências

- O. Stern, *Z. Phys.*, **7**, 249 (1921); W. Gerlach e O. Stern, *Ann. Phys. Leipzig*, **74**, 673 (1924).
- W. Pauli, *Naturwiss.*, **12**, 741 (1924)
- I.I. Rabi, S. Millman, P. Kusch e J.R. Zacharias, *Phys. Rev.*, **55**, 526 (1939); J.M.B. Kellogg, I.I. Rabi, N.F. Ramsey e J.R. Zacharias, *Phys. Rev.*, **56**, 728 (1939)
- F. Bloch, W.W. Hansen e M.E. Packard, *Phys. Rev.*, **69**, 127 (1946)
- E.M. Purcell, H.C. Torrey e R.V. Pound, *Phys. Rev.*, **69**, 37 (1946)
- J.T. Arnold, S.S. Dharmatti e M.E. Packard, *J. Chem. Phys.*, **19**, 507 (1951)
- R.R. Ernst e W.A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.*, **37**, 93 (1966)
- L. Müller, A. Kumar e R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **63**, 5490 (1975); K. Nagayama, A. Kumar, K. Wüthrich e R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **40**, 321 (1980); "Principles of NMR in one and two dimensions", R.R. Ernst, G. Bodenhausen e A. Wokaum, Calrendon Press, Oxford, 1988.
- K. Wüthrich, G. Wider, G. Wagner e W. Braun, *J. Mol. Biol.*, **155**, 311 (1982); M.P. Williamson, T.F. Havel e K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.*, **182**, 295 (1985)
- P.C. Lauterbur, *Nature*, **242**, 190 (1973).
- C.M. Lai e P.C. Lauterbur, *Phys. Med. Biol.*, **26**, 851 (1981).
- A. Garroway, P. Granell e P. Mansfield, *J. Phys.*, **C7**, 1456 (1974)
- P.C. Lauterbur, D.M. Kramer, W.V. Kramer, Jr. e C.N. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6866 (1975).
- P. Mansfield, A.A. Maudsley e T. Bains, *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, **9**, 2271 (1976)
- P. Mansfield, I.L. Pykett, P. Morris e R. Coupland, *Brit. J. Rad.*, **51**, 921 (1978)
- P. Mansfield, *J. Phys.*, **C10**, L55 (1977); P. Mansfield e A.A. Maudsley, *J. Magn. Reson.*, **27**, 101 (1977); P. Mansfield e I.L. Pykett, *J. Magn. Reson.*, **29**, 355 (1978).
- E.R. Andrew, P.A. Bottomley, W.S. Hinchaw, G.N. Holland, W.S. Moore e C. Simaró, *Phys. Med. Biol.*, **22**, 971 (1977).
- R. Damadian, L. Minkoff, M. Goldsmith, M. Stanford e J. Koutcher, *Science*, **194**, 1430 (1976)
- R. Damadian, *Science*, **171**, 1151 (1971)
- A. Kumar, D. Welti e R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **18**, 69 (1975)
- W.A. Edelstein, J.M.S. Hutchinson, G. Johnson e T. Redpath, *Phys. Med. Biol.*, **25**, 751 (1980).
- A. MacKay, K. Whittall, J. Adler, D. Li, D. Paty e D. Graeb, *Magn. Reson. Med.*, **31**, 673 (1994).
- P.C. Lauterbur, M.H. Mendonça-Dias e A.M. Rudin, em "Frontiers of Biological Energetics", Eds. P.O. Dutton, J.G. Leigh e A. Scarpa, Academic Press, New York, 1978.
- C.F.G.C. Geraldes, A.D. Sherry, I. Lázár, A. Miseta, P. Bogner, E. Berenyi, B. Sumegi, G.E. Kiefer, K. McMillan, F. Maton e R.N. Muller, *Magn. Reson. Med.*, **30**, 696 (1993).
- R.B. Lauffer, D.J. Parmalee, S.U. Dunham, H.S. Ouellet, R.P. Dolan, S. Witte, T.J. McMurry e R.C. Walowitch, *Radiology*, **207**, 529 (1998).
- S. Ogawa, T.M. Lee, A.R. Kay e D.W. Tank, *Proc. Nat. Acad. Sci (USA)*, **87**, 9868 (1990); R. Turner, D. Le Bihar, C.T.W. Moonen, D. des Pres e J. Frank, *Magn. Reson. Med.*, **22**, 159 (1991).
- P. Fransom, G. Kruger, K.D. Merboldt e J. Frahm, *Magn. Reson. Med.*, **39**, 912 (1998).
- N. Eisenberger, M.D. Lieberman e K.D. Williams, *Science*, **302**, 290 (2003).

Agora em Português!

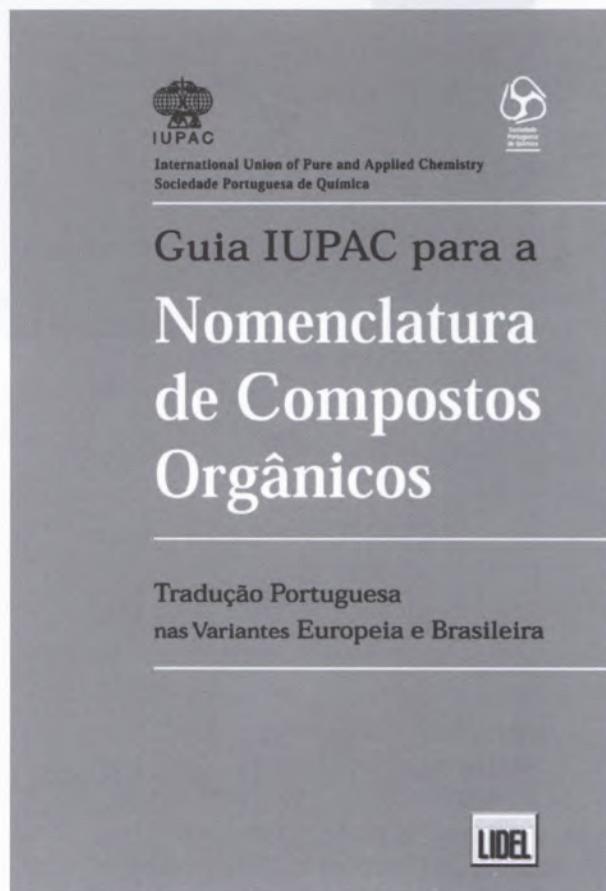
Um livro de referência para todos os Químicos!

Porque é necessário saber identificar uma espécie química por meio de uma palavra escrita ou pronunciada;

Para que o leitor, ou simplesmente o ouvinte, possa deduzir a estrutura a partir do nome, os nomes dos compostos devem ter tanta relação quanto possível com as suas estruturas;

E como tudo isto requer um sistema de princípios e de regras, cuja aplicação dá origem a uma nomenclatura sistemática,

Aparece, agora em PORTUGUÊS, o Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos que actualiza o conjunto de regras contidas na última edição de *Nomenclature of Organic Chemistry* e permite ao utilizador criar nomes correctos, na nossa língua, adaptados a cada caso particular.



RESULTADO DE UM EXAUSTIVO
TRABALHO DE CONSULTA

REVISTO POR INÚMERO
ESPECIALISTAS NACIONAIS

Tradutores

- Ana Cristina Fernandes - Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias de Lisboa
- Bernardo Herold - Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa
- Hernâni Maia - Universidade do Minho
- Amélia Pilar Rauter - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
- José Augusto Rosário Rodrigues - Universidade Estadual de Campinas do Estado de São Paulo

ADAPTADO À LÍNGUA PORTUGUESA

Inclui referência à variante brasileira sempre que esta seja diferente da europeia

LIDEL - Edições Técnicas, Lda
Www.lidel.pt • E-mail: promocao@lidel.pt
Lisboa: 213541448 • Porto: 225097993/5 • Coimbra: 239822486



A nanotecnologia e o público

PEDRO M. F. J. COSTA*

Depois de todo o furor causado pela biotecnologia nas décadas de 80 e 90, a última moda científica chama-se nanotecnologia. Tão célere tem sido o seu desenvolvimento que os primeiros produtos nanotecnológicos se encontram já no mercado. Como exemplo, a Nanophase Technologies comercializa nanopartículas de óxido de zinco para produção de cremes protectores solares, as quais para além de não reflectirem a luz solar, tornam o creme transparente (em vez do branco característico) [1]. Este crescimento tem sido fortemente apoiado por companhias de investimento de alto risco (*venture capitals, business angels, etc.*) para as quais a nanotecnologia ocupou o lugar vago deixado pelas startups de tecnologia de informação.

De certa maneira pode-se falar actualmente de uma corrida tecnológica global onde Estados Unidos, Japão e União Europeia lideram destacados com financiamentos para programas de I&D em nanotecnologia em notória ascensão. De facto, com 1.3 biliões de euros reservados, este é um dos grandes temas do 6.º Programa Quadro para a Ciência e Tecnologia Europeia [2]. Ao nível das universidades, é interessante verificar a explosão de institutos e centros dedicados à nanociência onde se incluem o novo Institute for Soldier Nanotechnology do MIT, financiado pelo DARPA [3], até ao recém-estreado Interdisciplinary Research Collaboration in Nanotechnology em Cambridge, Reino Unido [4].

Visto que cientistas, indústria e governos estão igualmente empenhados no desenvolvimento das nanotecnologias

resta agora saber qual será a reacção do público.

Num recente editorial da revista *Nature*, os interessados deste campo foram alertados sobre as novas movimentações dos grupos activistas de carácter social e ecológico [5]. Na realidade, existem hoje várias organizações civis e não-governamentais empenhadas em discutir as implicações das nanotecnologias. A mais antiga, fundada por Eric Drexler em 1989, foi o Foresight Institute cujo objectivo é educar a sociedade para o aparecimento da manufactura molecular [6]. No início de 2003, a organização Action Group on Erosion, Technology and Concentration (ETC) recebeu bastante atenção devido à publicação do relatório "The Big Down: From Genomes to Atoms" no qual propõe uma moratória mundial à I&D em nanotecnologia [7]. Mesmo a Greenpeace se encontra envolvida sobretudo após a publicação do dossier sobre nanotecnologias e inteligência artificial realizado em conjunto com o Imperial College da Universidade de Londres [8].

O episódio dos Organismos Geneticamente Modificados (OGMs) demonstrou claramente que os grupos activistas são extremamente eficientes na mobilização social organizada e em, literalmente, fazer vergar a vontade de empresas tão poderosas como a Monsanto. É, portanto, preocupante que grupos como o ETC (que por ironia foi um dos responsáveis pelo desastre da Monsanto embora actuando sob nome diferente, RAFI), impulsionados por cenários de horror como os *goos*, exijam medidas extremas como uma moratória à I&D em nano-

tecnologia baseada no Princípio de Precaução [9]. Por sua vez, a Greenpeace levanta uma série de questões relacionadas, entre outras, com ética medicinal, desenvolvimento económico e social global, armamento. É comum a quase todas estas organizações a apreensão sobre o papel das grandes multinacionais na gestão nanotecnológica e, sobretudo, no impacto que uma produção em larga escala de, por exemplo, nanopartículas terá na sociedade e no ambiente.

No que concerne ao público, o receio que mais comoção tem gerado é o fenómeno dantesco dos *goos*. O *grey-goo* é um cenário catastrófico, imaginado por Eric Drexler, onde máquinas moleculares, com capacidade de auto-reprodução e livres do jugo humano se multiplicam incontroladamente, alimentadas a matéria orgânica [10]. Inúmeros nanorobots, constituindo uma massa cinzenta disforme, acabam inevitavelmente por consumir toda a Biosfera terrestre. Esta fantástica possibilidade catalizou a intervenção de várias personalidades como Bill Joy, responsável principal de I&D da Sun Microsystems, ou o Príncipe Carlos de Inglaterra. O primeiro, num extenso artigo publicado na revista *Wired*, dirigiu um apelo à sociedade para interditar qualquer tipo de pesquisa em nanotecnologia [11]. Por seu lado, o pretendente ao trono britânico relevou publicamente o seu profundo mal-estar tendo dirigido um apelo à Royal Society para esta se pronunciar sobre a probabilidade de um *goo* ocorrer [12]. Porventura, o interveniente de maior impacto nesta questão é o escri-

**Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford, OX1 3QR, Reino Unido*

tor Michael Crichton, autor de best-sellers como *Jurassic Park*. A sua mais recente novela *Prey*, passada num complexo industrial do Nevada, Estados Unidos, relata a acção de um enxame de nanorobots que escapam ao controlo dos seus criadores revelando-se autênticos predadores da espécie humana [13]. Este livro, tendo já alcançado os tops de venda, encontra-se presentemente em adaptação para cinema.

Numa tentativa de acalmar os ânimos, vários investigadores têm apresentado a nanotecnologia como pouco mais que uma extensão da química, física e biologia, acrescentando que muito do furor tem como intenção atrair investidores. Outros afirmam simplesmente não compreender o porquê dos receios. Afinal, a ideia dos *goos* pode facilmente ser rebatida cientificamente e as nanopartículas existem há bastante tempo. Veja-se o caso das partículas de hidrocarbonetos emitidas por motores diesel. Todavia, diversos grupos de investigação começam a interessar-se pelo problema. No CBEN – Universidade Rice, foram realizados estudos entre a interacção de fulerenos com o solo [14]. Embora seja trabalho não publicado, uma das conclusões foi que os fulerenos, quando dispersos em partículas individuais, passam pelo solo sem serem absorvidos. Tal poderá conduzir à sua assimilação por vermes e eventualmente chegar aos humanos pela cadeia alimentar. O efeito de nanopartículas nos humanos é outra área bastante inexplorada. Estudos da Universidade de Rochester demonstraram que o impacto destas depende essencialmente do tamanho. Assim, enquanto *clusters* com dimensões da ordem dos microns são pouco reactivos, já no caso das nanopartículas elas podem revelar-se perigosas sendo inclusivamente capazes de atravessar os vasos sanguíneos ou outros tecidos fisiológicos [15]. A comprová-lo, um estudo feito com nanotubos de carbono por investigadores da NASA revelou que a inalação dos túbulos dispersos originava lesões nos pulmões e intestinos de ratos [15].

Inevitavelmente, a polémica começa a movimentar governos e administrações.

Desta forma, o congresso americano deve aprovar brevemente legislação que obrigará o desenvolvimento de estudos sobre as implicações ambientais e sociais da nanotecnologia. Seguindo esta tendência, o governo britânico solicitou pareceres técnicos sobre as possíveis implicações da nanotecnologia à Royal Society e Royal Academy of Engineering (a publicação dos resultados está prevista para meados de Março de 2004). Simultaneamente, várias reuniões têm sido efectuadas entre representantes ecológicos, indústria e políticos de forma a ponderar futuras medidas relativas à nanotecnologia.

Histórias como os *goos* podem ser rebatidas como parte de um imaginário de ficção científica. No entanto, por ridículas que pareçam, não devem ser ignoradas uma vez que exprimem a ansiedade do público em relação ao crescimento espectacular da nanotecnologia. De facto, a memória de desastres, como a Talidomida, o DDT e os asbestos, encontra-se ainda bem viva. Será portanto recomendável pensar em programas para investigação dos efeitos fisiológicos e biodegradabilidade dos produtos nanotecnológicos. Estes estudos, conjuntamente com uma comissão de avaliação para as implicações éticas, deverão ser capazes de informar claramente os políticos, e sobretudo o público, de forma a evitar novas rejeições de tecnologias (atente-se nos episódios recentes das incineradoras ou, em Inglaterra, da tripla vacina MMR). Para tal, políticos e juristas necessitarão de um forte e dedicado apoio da parte dos investigadores. Como a Greenpeace alerta, mesmo se uma moratória total à investigação em nanotecnologia é altamente improvável, as restrições que podem ser originadas devido a má legislação poderão, senão interditar, impôr exasperantes obstáculos.

Em suma, mesmo se os prós se sobrepoem aos contras da nanotecnologia e que esta se revele vital para o nosso desenvolvimento, a comunidade científica deve preparar-se para lutar pelos seus argumentos. Uma visão mais profunda das implicações éticas, sociais, económicas e ambientais da nanotecnologia é

urgente apresentando-se como uma perigosa política ignorar ou subestimar os receios da sociedade.

Agradecimentos

Agradeço a Prof. Maria José Calhorda pela leitura atenta do manuscrito e a Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento (bolsa SFRH/BD/3103/2000).

Bibliografia

- [1] <http://www.nanophase.com>
- [2] "The 6th Framework Program in Brief", Comissão Europeia, Dezembro 2002. Cópia disponível em <http://europa.eu.int/comm/research>
- [3] <http://web.mit.edu/isn>. DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) é a agência de I&D do Ministério de Defesa americano.
- [4] <http://www.nanoscience.cam.ac.uk>
- [5] Editorial, Nature 424 (2003), 237.
- [6] <http://www.foresight.org>
- [7] Cópia do relatório disponível em <http://www.etcgroup.org>
- [8] "Future technologies, today's choices", Alexander H. Arnall, Greenpeace Environment Trust, July 2003. <http://www.greenpeace.org>
- [9] O Princípio de Precaução foi adoptado pela primeira vez durante a Conferência do Rio sobre Desenvolvimento e Ambiente em 1992 e declara: "*in order to protect the environment, the precautionary approach shall be widely applied by States according to their capability. Where there are threats of serious or irreversible damage, lack of full scientific certainty shall not be used as a reason for postponing cost-effective measures to prevent environmental degradation.*"
- [10] "Engines of Creation", K. Eric Drexler, London, Fourth Estate Editions, 1996.
- [11] "Why the future doesn't need us", Bill Joy, Wired Magazine, 8.04 (April 2000).
- [12] "Prince sparks row over nanotechnology", The Guardian, 28 April 2003.
- [13] "Prey", Michael Crichton, London, Harper Collins, 2003.
- [14] CBEN (Center for Biological and Environmental Nanotechnology). Acessível em <http://www.ruf.rice.edu/~cben>
- [15] Geoff Brumfiel, Nature, 424 (2003), 246-248.

Refractometria na determinação do teor de açúcar e de aspartame em bebidas comerciais

M. BARROSO, M. PINEIRO, M. E. SILVA SERRA, J. SEIXAS DE MELO*

Introdução

Os Açúcares: onde e como existem

Uma grande quantidade dos alimentos que consumimos diariamente contém açúcar. Este é o nome utilizado genericamente para referir uma série de compostos orgânicos – hidratos de carbono –, de fórmula geral $C_n(H_2O)_m$, em que n é um número entre 3 e 6, bem como dímeros ou oligómeros destes compostos, figura 1. Os hidratos de carbono são produzidos nas plantas, durante o processo fotossintético. Podemos encontrá-los, por exemplo, nos cereais, na cana de açúcar, na beterraba açucareira, nos frutos, no leite e no mel, entre outros, alimentos estes que são conhecidos como fontes de energia fundamentais para os animais e para o homem.

Na Dieta Humana: benefícios e malefícios

Os polímeros de hidratos de carbono, como o amido ou a celulose, são mais recomendáveis para a dieta humana do que os hidratos de carbono simples. O amido, presente no arroz, batatas, pão e cereais, é uma excelente fonte de energia, enquanto que a celulose é um importante fornecedor de fibra na alimentação. No que respeita a uma dieta diária equilibrada, recomenda-se, em geral, que aproximadamente 58% das calorias devam ser obtidas a partir de hidratos de carbono, e não mais do que 10% devam ser originadas pela glucose.

No entanto, apesar do bem que sabe, a ingestão de açúcar em excesso conduz às conhecidas cáries dentárias, provo-

cadas pela degradação da Sacarose (dímero de glucose e frutose), devida a uma bactéria denominada *Streptococcus mutans*, presente na saliva humana, e a outros problemas como a obesidade. Desta forma, uma diminuição da quantidade de açúcar ingerido é benéfica para a manutenção de uma boa saúde, razão pela qual os açúcares contidos em alimentos e bebidas têm sido progressivamente substituídos por adoçantes naturais ou de origem sintética que, preservando o sabor doce, não contêm glucose.

A alternativa ... doce

Um destes adoçantes é o Aspartame (figura 1), descoberto em 1965, e que em 1981 se converteu no primeiro adoçante de baixo teor calórico, aprovado pela *Food and Drug Administration* nos Estados Unidos, para a utilização em diversos alimentos e bebidas, nomeadamente refrigerantes. O aspartame é sintetizado a partir de dois aminoácidos, a L-fenilalanina e o ácido L-aspartico, sendo aproximadamente 200 vezes mais doce do que a sacarose. Este facto permite, para obter a mesma doçura, a redução das calorias ingeridas em cerca de 99,4%, ou seja, menos de 1% da quantidade de sacarose necessária! A utilização deste adoçante apresenta uma série de vantagens para a saúde: ajuda no controlo das calorias ingeridas, não provoca a degradação dos dentes, intensifica os sabores (evitando a adição de outros produtos com a mesma finalidade, às comidas e bebidas industriais) e é aceitável em dietas próprias para diabéticos.

Os sumos e refrigerantes que se podem encontrar actualmente à disposição do consumidor, dividem-se em dois grandes grupos: os açucarados e os designados como *light*. Neste último grupo, os açúcares, essencialmente glucose e frutose[1], são substituídos por adoçantes, sendo o mais utilizado, o referido aspartame. As normas de consumo obrigam os fabricantes a indicar o teor de açúcar ou aspartame contidos nas bebidas (apesar dessa informação nem sempre ser perceptível nos rótulos dos produtos vendidos em Portugal), pelo que a análise do teor de açúcares/adoçantes tem um papel muito importante no controlo de qualidade dos alimentos.

Análise dos Teores de Açúcar (Sacarose) em Bebidas

Diversas são as técnicas disponíveis para análise de soluções aquosas contendo solutos diversos. Destas, destacam-se a cromatografia [2] [3], a densitometria[4], a espectroscopia de infravermelho de reflectância [5] [6] [7], a polarimetria[2] e a refractometria de laser[8].

Tanto a densitometria como a refractometria têm sido populares no controlo de qualidade de amostras líquidas, porque as determinações da densidade ou do índice de refração são, na maioria dos casos, as formas mais simples e mais rápidas, de caracterizar um líquido ou determinar a concentração de um determinado componente nele incluído. Exemplos clássicos de medidas de concentração utilizando estas técnicas, são a determinação do teor de sacarose em soluções de açúcar (BRIX) por re-

* Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3049-535 Coimbra, Portugal

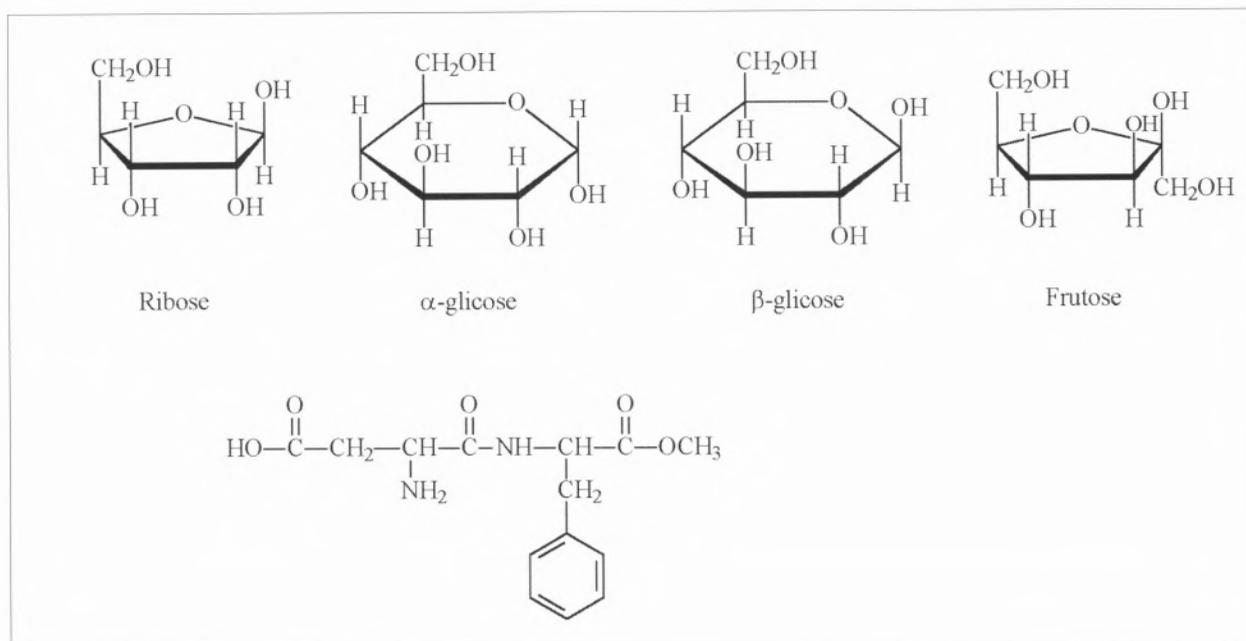


figura 1 Estruturas de alguns açúcares e do aspartame

fractometria ou a determinação de álcool utilizando hidrómetros.

Refracção – Alguns Fundamentos Básicos

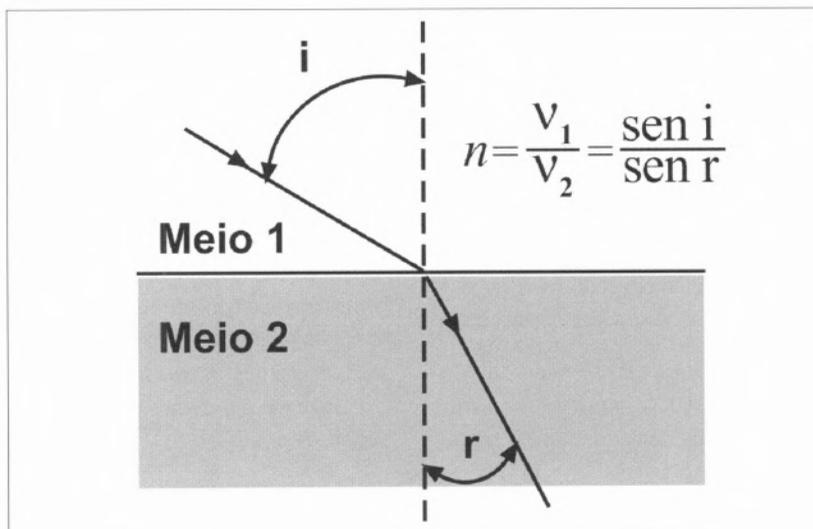
A refracção é o fenómeno segundo o qual, quando um raio luminoso passa obliquamente de um meio para outro, de densidade diferente, toma uma direcção diferente. O raio luminoso no primeiro meio designa-se por raio incidente, e no segundo, designa-se por raio refractado. O ângulo formado pelo raio incidente e a superfície de separação (ou normal), chama-se ângulo de incidência, i ; o ângulo correspondente no segundo meio chama-se ângulo de re-

fracção, r . O seno de i e o seno de r são directamente proporcionais às velocidades da luz nos dois meios, e a relação $\text{sen } i / \text{sen } r$ toma o nome de índice de refracção, n (ver figura 2). Visto de outra forma, o índice de refracção de um meio é definido por $n = c/v$, sendo v a velocidade de propagação da luz nesse meio e c a velocidade de propagação da luz no vazio.

O índice de refracção para um dado sistema de dois meios, varia com a temperatura e com o comprimento de onda da luz. A figura 2 pretende ilustrar, de uma forma esquemática, o fenómeno da refracção da luz passando de um meio 1

para um meio 2. Mantendo constantes estes factores, torna-se numa constante característica do meio a que diz respeito. Por isso, é utilizável na identificação de compostos e na determinação de concentrações, em misturas binárias homogéneas, de compostos conhecidos. O seu valor teórico é, como advém da anterior relação, referenciado relativamente ao vazio (apesar de o mais utilizado ser o índice referido ao ar, que difere daquele apenas em 0,03%), ao comprimento de onda da linha D do Sódio (589 nm) e à temperatura de 20°C , designando-se, nestas condições, por n_D^{20} .

figura 2 Desenho esquemático da variação da direcção da luz quando passa de um meio 1 para um meio 2.



A refractometria é, pois, o método experimental de determinação de uma constante física característica de um meio: o índice de refração.

Um Pouco de História : o Refractómetro de Abbe

Na análise de soluções (determinação de concentrações e composição de misturas, controle do grau de pureza, etc.), pelo método refractométrico, o aparelho de medida mais comum é o refractómetro de Abbe, sendo utilizado na indústria petroquímica, farmacêutica, química, etc. É também normalmente este refractómetro que se encontra nos diversos laboratórios de ensino. Tomou o nome do seu criador, Ernst Abbe, um físico alemão nascido em 1840, especializado em óptica, que foi o primeiro a formular uma teoria completa sobre a formação das imagens nos microscópios. Em 1873, baseando-se nas suas investigações e em colaboração com Zeiss, construiu um novo tipo de microscópio, mais potente e de maior qualidade do que os então existentes. Ao inventar o refractómetro, associou-lhe igualmente o *número de Abbe*: o inverso do poder dispersivo ou da dispersão de um material. Curiosamente, e em parte sinal da genialidade e perfeccionismo então patente na ideia de Abbe, o primeiro instrumento contém todas as características essenciais de um refractómetro de Abbe moderno (figura 3), excepção feita à inexistência de um termóstato para controlo da temperatura.

A Experiência: Determinação de Teores de Açúcar e de Aspartame em Bebidas

Um refractómetro de Abbe faz parte do equipamento da maioria dos laboratórios de Química. Pretende-se, com este trabalho, mostrar como pode ser sim-



figura 3 Reprodução do desenho original do refractómetro de Abbe[9][10].

ples a determinação do teor de açúcar e de adoçante (aspartame) em sumos naturais e refrigerantes, utilizando a refractometria. A execução de um trabalho deste tipo tem três finalidades. A primeira, relaciona-se com o facto de se poder introduzir e distinguir facilmente, a noção de refração num meio. Seguidamente, mostrar a utilidade prática de um instrumento simples e passível de se encontrar em qualquer laboratório químico (quer do ensino secundário, quer universitário ou industrial), na resolução de um problema quotidiano. Por último, a execução e posterior tratamento dos dados experimentais, revelará ao realizante, a necessidade de um bom rigor experimental (é necessário o conhecimento rigoroso de, pelo menos, três casas decimais), por forma a que os dados obtidos possam ser validados e utilizados.

Procedimento experimental

Descrição do procedimento experimental efectuado

1. Calibração do refractómetro

Aprenda a trabalhar com o refractómetro que tem à sua disposição. Calibre-o

com o composto disponibilizado, de preferência bromonaftaleno ou etanol. Pode também utilizar um solvente cujo índice de refração seja conhecido com rigor, por exemplo, o mais comum num laboratório: água destilada. Verifique o rigor do aparelho de que dispõe, determinando o índice de refração de outros líquidos, a 20°C.

2. Rectas de Calibração

De acordo com as Tabelas 1 e 2, prepare as soluções de sacarose e aspartame, que irá utilizar na construção das rectas de calibração. Pode utilizar o açúcar (sacarose) e adoçante (aspartame) que adquire normalmente numa mercearia ou supermercado. Tenha em conta que, no caso do aspartame, as concentrações a considerar serão, forçosamente, inferiores às escolhidas para a recta de calibração da sacarose (cerca de 10 a 20 vezes).

2.1.– Sacarose

Prepare as seguintes soluções (Tabela 1), para um volume total de 50 mL. O volume de solução preparada pode ser bastante inferior uma vez que na determinação do índice de refração apenas se utilizam 2 ou 3 gotas de solução. Os valores aqui apresentados são meramente indicativos (tabela 1).

2.2.– Aspartame (ver tabela 2)

Repita o procedimento anterior para as soluções da tabela 2.

Represente graficamente o índice de refração em função da concentração de sacarose (em g/L). Obterá desta forma a sua recta de calibração da sacarose.

Tabela 1– Soluções de sacarose utilizadas na construção da recta de calibração.

Solução	1	2	3	4	5
Sacarose/g	0	10,9	16,6	21,8	27,2
[Sacarose] g/L	0	218	320	436	544
n_{20}^D	1,332	1,364	1,379	1,396	1,412

A última linha da tabela é meramente indicativa, pois terá de obter os seus próprios valores.

Tabela 2 – Soluções de aspartame utilizadas na construção da recta de calibração.

Solução	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[Ad.]g/L	0	1,032	1,970	5,026	10,960	15,010	21,582	24,958	29,930	46,120	64,600
$n_D^{16^\circ\text{C}}$	1,3333	1,3334	1,3336	1,3340	1,3346	1,3354	1,3365	1,3370	1,3376	1,3400	1,3426

A última linha da tabela é meramente indicativa, pois terá de obter os seus próprios valores.

Tabela 3 – Índices de refração medidos por um grupo de alunos para diferentes soluções de sacarose, de acordo com as concentrações da tabela 1.

Soluções	1	2	3	4	5
n_{20}^D	1,3325	1,3640	1,3810	1,3960	1,4110

Tabela 4 – Índices de refração e valores de teor de açúcar obtidos para diferentes refrigerantes, com base na recta de calibração obtida anteriormente.

Bebidas	n_{20}^D	Teor de açúcar em g/L
Coca-Cola®	1,3485	109,7
Pepsi®	1,3490	113,2
Ice-Tea de Pêssego®	1,3445	82,1
Santal de Pêssego®	1,3550	154,5
Compal de Pêssego®	1,3505	123,5
Compal de Ananás®	1,3500	120,1
Santal de Laranja®	1,3490	113,2
Fanta de Laranja®	1,3525	137,3

Tabela 5 – Índices de refração e determinação da concentração de adoçante* (aspartame) nas bebidas analisadas com base na recta de calibração anterior ($n_D^{16} = 1,3333 + 1,45 \times 10^{-4} \times [\text{Asp.}] \text{ g/L}$).

Bebida	$n_D (16^\circ\text{C})$	[Asp.] g/L
Coca-Cola light®	1,3335	1,376
Pepsi light®	1,3335	1,376
7 Up light®	1,3334	0,688
Sumol laranja light®**	1,3421	60,530
Ice-Tea Pêssego light®	1,3337	2,751

* composição do adoçante: Aspartame e Maltodextrina (sem referência a composição). Considera-se que a maltodextrina está presente em pequena quantidade

** o elevado valor pode reflectir o facto deste sumo possuir resquícios de polpa o que pode conduzir a uma leitura incorrecta do valor do índice de refração desta solução.

Pode notar a importância do número de casas decimais considerado, tanto na leitura dos valores experimentais (índices de refração), como no declive da recta, verificando que o respectivo intervalo de variação é de cerca de 0,01. Uma redução no número de casas decimais da recta de calibração terá consequências no rigor do cálculo do teor de composto.

3. Determinação do teor de sacarose em bebidas

Obtenha o índice de refração de, pelo menos, três bebidas comerciais. Poderá escolher, por exemplo, Fanta®, 7Up®, Sprite®, Coca-Cola®, entre outras. Mais uma vez estas bebidas são meramente indicativas. Não se pretende publicitar qualquer uma delas. Tenha em atenção que pode ter de efectuar diluições das soluções que irá medir no refractómetro.

Determine o teor de açúcar na bebida através da curva de calibração. Note que as bebidas comerciais podem ter outros açúcares dissolvidos, além de outros componentes que podem modificar o índice de refração da solução, pelo que os resultados obtidos devem ser lidos com alguma reserva.

4. Determinação do teor de aspartame em bebidas

Construa a recta de calibração das soluções de aspartame.

Para o caso dos dados constantes da tabela 2, a recta de calibração resultante apresenta-se na Figura 4.

Obtenha o índice de refração de, pelo menos, três bebidas comerciais. Poderá

Do outro lado do espelho

As imagens da Química são múltiplas, podem ser construídas de dentro ou serem olhares de fora; a forma como somos vistos por criadores de imagem, exteriores à nossa profissão, pode ser um excelente ponto de partida para discutir a Química! Comparar como somos vistos por divulgadores da Ciência de mérito ou por um artista de Banda Desenhada pode permitir um confronto esclarecedor. Propõe-se e comentam-se algumas imagens de clássicos de Banda Desenhada como *Fantasio e Spirou* de Franquin, *Asterix o gaulês* de Uderzo e Goscinny, *Tintin de Hergé* e ainda *Blake e Mortimer* de Edgar P. Jacobs. Em alternativa ou complemento propõe-se também dois romances policiais, um de Dorothy L. Sayers e outro de Conan Doyle, que têm como protagonistas Lord Peter Wimsey e Sherlock Holmes. O confronto é feito com dois livros belíssimos escritos a partir de dentro: A tabela *periódica* de Primo Levi e *Uma biografia da água* de Philip Ball.

Estas figuras falam não só da nossa actual imagem, mas também de como evoluiu ao longo dos anos. O druida Panoramix, das aventuras de Astérix e Obélix é o paradigma do alquimista bem sucedido, fig 1; a poção é mágica, os ingredientes secretos e transmitidos de geração em geração, de druida em druida; mais, de ouvido para ouvido de druida: segredo absoluto e total! O Professor Girassol, assim como Mortimer são uma imagem bem mais próxima de nós, terão cinquenta anos de data de criação, mas, ainda assim, o cientista que mostram já não existe. O homem do saber universal, que se sente tão à vontade nos domínios da Física, indo à lua ou construindo o indestrutível Espadão, como da Química ou Medicina, já não nos habita. O conde de Champignac, das aventuras de Spirou e Fantasio, reflecte também essa imagem do Cientista, versátil e brilhante em qualquer área do saber; no entanto, a figura do Conde apresenta a particularidade de ir evoluindo nos seus saberes ao longo das aventuras, ou seja, acompanha o ritmo dos tempos; nas primeiras aventuras (fig 2) é quase o druida alquimista que prepara poções a partir dos seus mágicos cogumelos, nas últimas já usa as mais modernas técnicas de espectroscopia e mesmo o microscópio electrónico (fig 2) [1]. Por fim temos o Gaston Lagaffe sempre em busca da ideia genial que lhe permitirá obter uma patente de milhões; tem um fraquinho pela Química e uma perseverança, curiosidade e entusiasmo vitais, vale a pena assistir às suas broncas!

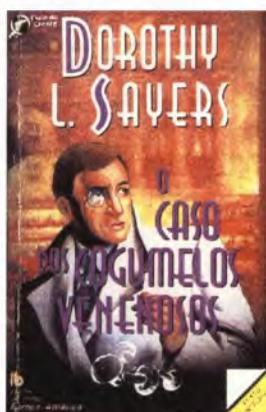
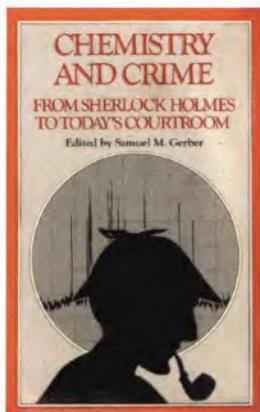
O livro "O caso dos cogumelos venenosos" editado pela Vampiro [2,3] tem uma intriga fabulosa, em que o criminoso só é descoberto graças à Química;

uma Química de nível universitário para a altura. Um *gentleman reformado*, com uma bonita e muito jovem esposa, tem uma paixão por cogumelos selvagens e outros alimentos que se podem apanhar nos bosques; ervas, bagas e outros que podem dar pratos deliciosos, sendo o custo apenas o de saber procurar. Este *gentleman* um pouco cinzento em muitos outros aspectos, está a preparar um pequeno e delicioso livro sobre este tema; a maior parte dos seus concidadãos ingleses é muito ignorante sobre este assunto, e como tal absolutamente desconfiados, ninguém acredita que um cogumelo pode ser um manjar dos deuses![4] De tal forma desconfiam, que acreditam que este apaixonado especialista possa ter confundido um *Amanita phalloides* com uma espécie comestível! Acreditem que qualquer apanhador de cogumelos vos dirá que isso é impossível! O crime será descoberto porque, numa reviravolta sensacional da investigação, se descobre que na "sopa venenosa" o princípio activo era uma mistura de dois isómeros ópticos; ora, no cogumelo selvagem, como em qualquer ser vivo, existe apenas um dos isómeros! Ou seja, o princípio activo letal era de síntese. Dos muitos contos e aventuras de Sherlock Holmes é fácil escolher; o diletante eclético usa a química como mais uma ferramenta na sua luta contra o crime [3].

O livro de Primo Levi, a Tabela Periódica, é uma dádiva de um químico que ama a sua profissão. A tradução que temos da Gradiva não é perfeita mas, pelo menos, tem o mérito de existir. O conto sobre o zinco será sempre um excelente ponto de partida para a beleza imperfeita da Química; Levi foi também aquele que soube como mostrar que a Tabela Periódica é uma poesia: "Que vencer a matéria é compreendê-la, e compreender a matéria é necessário para compreender o Universo e nós mesmos: e que portanto a Tabela Periódica de Mendeleev, que justamente naquelas semanas aprendíamos laboriosamente a desenredar, era uma poesia ..." [5]

A biografia da água de Philip Ball já foi livro escolhido no "Ex-libris" [6]; aproveitando o aniversário da descoberta do oxigénio, vale a pena pegar no capítulo 5 (parte II), onde ciência e aventura se misturam para nos falar de uma das mais importantes descobertas do Homem.

As imagens aí ficam, na página do aluno, para brincar, discutir e percebermos como os outros nos vêem do outro lado do espelho; muitas outras imagens, textos, poesias poderão ser recolhidas e discutidas. Esse será o desafio para os alunos, descobri-las e olhar para elas!



Interesse da Actividade

Estas imagens/textos foram escolhidas para servir como ponto de partida para uma discussão sobre o que é a Química, o que investiga, o que descobre, a sua utilidade e impacto na sociedade. No entanto, podem, com vantagem, ser utilizadas para introduzir de forma lúdica aspectos vários da Química; o astrónomo, o Professor Hipólito Calis de Tintin e a Estrela Misteriosa, pode ser uma bonita imagem para introduzir um espectro de riscas, fig 4, e

até para ajudar a enquadrá-lo na sua realidade histórica, no contexto de uma época; basta olhar para os trajes do Professor e facilmente nos apercebemos que os tempos eram outros. As broncas do Gaston podem ajudar quer a enfatizar o que não se deseja obter de um revestimento polimérico, fig. 5, quer a partir para uma discussão detalhada sobre as propriedades a que deverá obedecer. As imagens da Banda Desenhada, nomeadamente destes clássicos fabulosos da geração de ouro belga, são belas e expressivas, guardam-se na memória com carinho e partilham-se com divertido prazer.

Referências

- [1] *Spirou et les hommes boules*, vol 17, Ed Dupuis; as imagens são retiradas de um conto *Spirou et les petits formats*.
- [2] Dorothy L. Sayers, "O caso dos cogumelos venenosos", Publicações Europa-América.
- [3] Samuel M. Gerber (ed.), "Chemistry and crime, from Sherlock Holmes to today's courtroom", American Chemical Society, 1983.

- [4] mas o *Amanita caesarea* lá está para mostrar que até dos imperadores foram favoritos.

- [5] "(...) Che vincere la materia è comprenderla, e comprendere la materia è necessario per comprendere l'universo e noi stessi: e che quindi il Sistema Periodico di Mendeleev, che proprio in quelle settimane imparavamo laboriosamente a dipanare, era una poesia, (...)"

- [6] J. J. Moura, *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 88 (2003) 19.

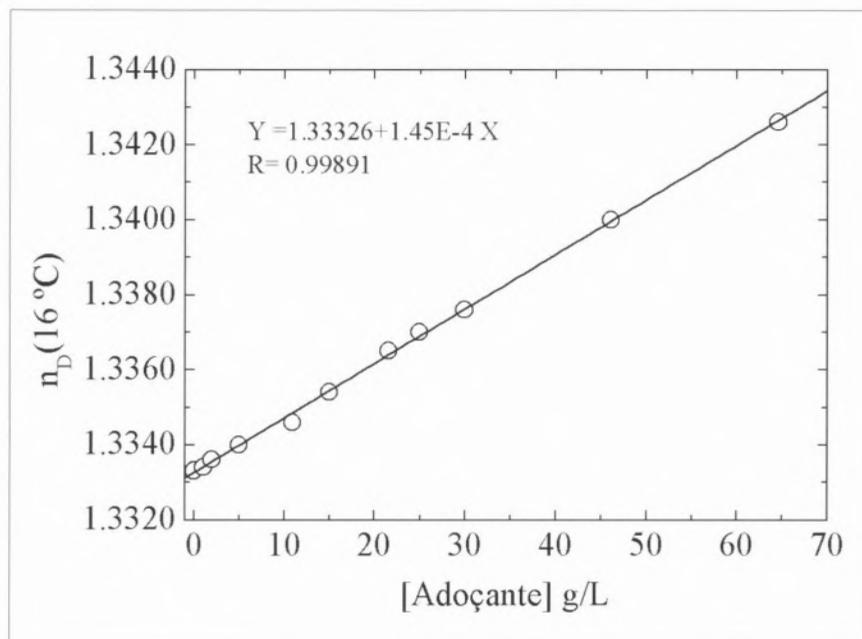


figura 4 Recta de calibração para o Aspartame.

rá escolher, por exemplo, Coca-Cola *light*[®], Pepsi *light*[®], 7-Up *light*[®], entre outras.

Determine o teor de aspartame nas bebidas através da curva de calibração. Também nestes casos, podemos ter uma mistura de adoçantes, que vão contribuir para o índice de refração da bebida, pelo que os resultados obtidos deverão também ser lidos com alguma reserva.

5. Na aula...

Uma das curvas de calibração obtida numa aula de laboratório deu origem à seguinte equação:

$$y = 1,3326 + 1,4480 \times 10^{-4} x$$

As soluções foram as preparadas de acordo com os dados da tabela 1, ponto 2.1.

Os mesmos alunos fizeram a determinação do teor de açúcar em diferentes bebidas, com base nesta recta de calibração. Os resultados apresentam-se na Tabela 4.

Na tabela 5 apresentam-se os resultados obtidos, de acordo com o procedimento descrito, agora para um conjunto de bebidas *light*, ou seja adoçadas com aspartame.

Notas finais

O aluno pode verificar que ao beber um litro de um qualquer refrigerante usualmente consumido para matar a sede, ingere uma quantidade geralmente superior a 100 g de açúcar!! Se ingerir uma garrafa de 330 mL, consome algo como 30 g de açúcar o que é equivalente a cerca de 5 (ou mais) pacotes de açúcar para café. Ao utilizar adoçante, pelo contrário, ingere-se uma quantidade significativamente menor de composto (cerca de 100 vezes) reduzindo-se, em simultâneo, o conteúdo calórico da bebida.

A técnica de refractometria revela-se de muito simples utilização sem necessitar de grandes recursos, podendo este trabalho constituir um ponto de partida para a exploração de outros temas, em aulas de laboratório.

Agradecimentos

Aos alunos da disciplina de Laboratórios de Química IV (Licenciatura em Química, Ramo Educacional) que em muito contribuíram para o melhoramento deste trabalho.

Bibliografia

[1] <http://food.oregonstate.edu/sugar/com6.html>

[2] <http://food.oregonstate.edu/sugar/index.html>

[3] http://www.metrohm.com/applications/ic/sugar/sugar_idx.html

[4] S. K. Henderson, C. A. Fenn, J. D. Domijan, "Determination of Sugar Content in Commercial Beverages by Density: A Novel Experiment for General Chemistry Courses", *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 1122

[5] Y. Roggo, L. Duponchel, B. Noe, J. -P. Huevenne, "Sucrose Content Determination of Sugar Beets by Near Infrared reflectance Spectroscopy. Comparison of Calibration Methods and Calibration Transfer", *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2002**, 10, 137

[6] <http://www.sbreb.org/99/Production/99p148.htm>

[7] J. M. Garrigues, M. Akssira, F. J. Rambla, S. Garrigues, M. de la Guardiã, "Direct ATR-FTIR Determination of Sucrose in beet root", *Talanta*, **2000**, 51, 247

[8] E. Hughes, Jr., V. Jelks, "The Determination of the Concentrations of Sugar Solutions by Laser refractometry", *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 1007

[9] http://www.lafacu.com/apuntes/fisica/ABBE_ERNST/default.htm

[10] <http://www.geocities.com/ondascenter/a.html>

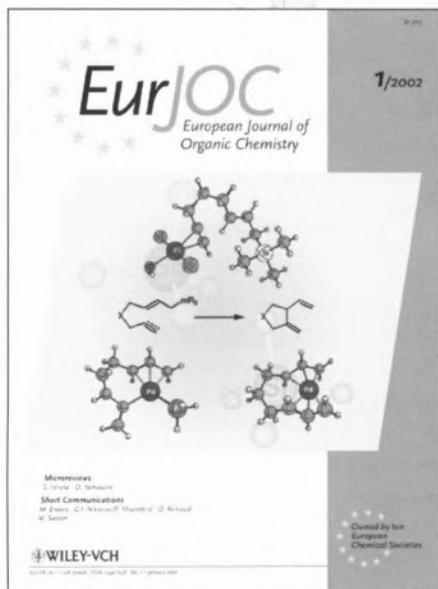
EurJOC

European Journal of
Organic Chemistry

Your Journal

- First Impact Factor: 2.150
- Rapid publication times especially for short communications
- Now supported by ten national chemical societies (Belgium, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences, Italy, The Netherlands, Portugal, Spain)
- Authors' work exhibited on the cover
- Attractive personal member subscription rates available; see: www.EurJOC.com
- More color

European Journal of Organic Chemistry



Wiley-VCH
2002 24 issues
ISSN Print 1434-193X
ISSN Electronic 1099-0690

The *European Journal of Organic Chemistry* publishes full papers, short communications and microreviews covering the entire spectrum of synthetic organic, physical organic and bioorganic chemistry, as well as that of natural products. Example microreviews from past and forthcoming issues are listed on this page.

Senior Editor: Henning Hopf
(Germany)

Order Your Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49/(0)6201/606-172

- Please send me a free sample print copy
- Please enter our/my 2002 subscription to:
European Journal of Organic Chemistry
2002, ISSN Print 1434-193X
2002, ISSN Electronic 1099-0690
at the institutional rate*:
- print electronic
- Europe € 2498 € 2498
- Switzerland sFr 4328 sFr 4328
- All other countries US\$ 3158 US\$ 3158
- * For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

For members of the owner societies from Belgium, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Portugal and Spain, at the personal rate:

- print
- Europe € 298
- Switzerland sFr 588
- All other countries US\$ 318

Prices include postage and handling charges.

Please tick: private business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order to your local bookseller or to:

Customers in Germany, Austria and Switzerland:

Wiley-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172
e-mail: subservice@wiley-vch.de

Customers in all other areas:

John Wiley & Sons, Ltd.
Journals Administration Department
1 Oldlands Way
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,
England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

FREE SAMPLE COPY

The *European Journal of Organic Chemistry* is available online through Wiley InterScience. Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details and see the FREE full text virtual sample copy.

WILEY-VCH

Entrevista: Escola Secundária de Estarreja

PAULO RIBEIRO CLARO

Por sair um pouco da linha das entrevistas anteriores, esta necessita de uma nota prévia. De facto, a história desta entrevista começa bem longe da Escola Secundária de Estarreja e dos seus alunos e professores. Começa com um comentário de uma colega minha: "Os senhores da SPQ é que deviam visitar esta exposição organizada pela *Escola Secundária X*, para verem o que de bom se faz no secundário!". Como faço parte da direcção da SPQ, calculei que também fosse um "senhor da SPQ" e perguntei: "E avisaram alguém da SPQ acerca desta iniciativa?". "Não... mas estou a avisá-lo agora a si...". "E a exposição dura até quando?". "Acabou hoje..."

Há, de facto, muitas actividades meritórias que a SPQ deveria conhecer e ajudar a divulgar, muitas até que teria a obrigação de apoiar dentro das suas possibilidades (oferta de prémios, participação de conferencistas, divul-

gação aos sócios da região, etc.). Mas, para que tudo isso suceda, alguém tem de fazer chegar a informação aos membros da direcção! Já agora: os contactos dos membros da direcção da SPQ – que inclui os presidentes das Delegações Regionais – estão acessíveis em www.spq.pt.

Foi pouco depois do episódio acima descrito que surgiu a oportunidade desta entrevista: a Escola Secundária de Estarreja apareceu na Universidade de Aveiro para apresentar o seu espectáculo "A Magia da Ciência", a convite da Dra. Clara Magalhães (presidente da Delegação Regional de Aveiro). Uma excelente ocasião para uma entrevista diferente, com professores e alunos, efectuada entre duas representações de um espectáculo muito participado.

Os professores entrevistados: Lúcia Salgado, Juvelina Centeno Amaro e António Almeida.

PRC – Vou começar pela professora Juvelina, que eu conheço como participante activa das Olimpíadas de Química... diga-nos, o que é que se passou aqui hoje?

JCA – Foi um espectáculo de magia – "A Magia da Ciência". Primeiro tentámos mostrar alguns fenómenos de uma forma mágica, para posteriormente isso ser desmistificado e explicarmos tudo o que se passou à luz da ciência. Ou seja, começámos com uma fase de espectáculo, seguida de outra fase com a explicação científica de tudo o que se passou.

PRC- Como é que este projecto surgiu na Escola? Ou melhor, como é que um grupo de professores e alunos – em vez de estarem numa sala de aula – se envolvem num espectáculo com vassouras e chapéus de bico?

JCA – Este espectáculo está integrado num projecto que se realiza todos os

anos – desde há algum tempo – designado "Encontros com a Ciência" e que envolve o Departamento de Ciências Experimentais da Escola, ou seja, os professores (e alunos, obviamente) de Química, Física, Biologia e Geologia.

PRC – Trata-se, portanto, de um projecto multidisciplinar...

JCA – Sim. E há muitos professores envolvidos... Há um tema central, que é depois dividido em sub-temas a serem abordados nos diferentes laboratórios (química, física, biologia, geologia), mas todos tratados de forma multidisciplinar. A nós coube-nos tratar da "Magia da Ciência"...

PRC – Vou sublinhar aqui o facto de ser um projecto multidisciplinar e aproveitar para incluir também nesta conversa a professora Lúcia Salgado, delegada de grupo de Química. É fácil conseguir manter essa multidisciplinaridade?

LS – É complicado. O nosso Departamento tem os professores distribuídos por quatro grupos: Química, Física, Biologia e Geologia. Há sempre visões diferentes, por vezes há conflitos de opinião ou de projectos... mas a discussão também é positiva, e geralmente no final – com grande ajuda dos alunos – tudo acaba por bem.

JCA – Mas fácil não é... é possível, devido à boa vontade de todos os professores envolvidos. Por exemplo, nós não temos horários compatíveis e, portanto, temos de nos encontrar fora do horário normal para coordenar as actividades.

PRC – Falemos então um pouco dos "Encontros com a Ciência"... como é que surgiram? A que público se destinam?

JCA – Inicialmente era uma semana de divulgação da ciência, designada Semana da Ciência, dirigida aos alunos do 9.º ano. Depois foi-se alargando à comuni-



figura 1 I acto



figura 2 II acto

dade. Já tivemos visitas de alunos de escolas primárias, pré-primárias... Actualmente, os "Encontros com a Ciência" duram 3 dias, com actividades de manhã, à tarde e à noite...

PRC - À noite?

JCA - ... para dar aos encarregados de educação oportunidade de virem à escola, ver as actividades.

LS - Mas essa questão (o público a que se destina), está actualmente em discussão. Realmente, tudo começou dirigido aos alunos do 9.º ano... para os ajudar a escolher a carreira no secundário, já que viriam para o 10.º ano no ano seguinte. Este ano houve, de facto, visitas de alunos da primária, mas não resultou muito bem. Havia muitas experiências que eles não podiam compreender... e também foi criado o horário da noite, para os pais, e houve convites aos industriais da região... mas ainda estamos a avaliar estas opções, para escolher o modelo a seguir.

PRC - Esta iniciativa da Semana da Ciência encontra facilmente apoio da direcção da Escola?

LS - Evidentemente, de outra forma não seria possível!

PRC - E em termos de custos? Por exemplo este espectáculo requer adereços, material, reagentes... têm uma verba atribuída pela escola?

LS - Sim, mas com algumas restrições. Não temos "carta branca"... normal-

mente é atribuída uma verba limite pelo Conselho Executivo, que temos de gerir.

JCA - Mas temos também outros apoios. Por exemplo, temos o apoio de indústrias químicas, que nos fornecem os reagentes necessários.

PRC - Consegue dizer-me quais as indústrias que apoiaram? Acho que merecem essa divulgação.

JCA - Certamente: Cires, Dow Portugal, Ar líquido e Químigal Uniteca. Temos uma boa relação com estas empresas, inclusivamente vêm à escola ver as actividades.

PRC - E os alunos? Eu fiquei com a ideia que agora estão muito entusiasmados, mas foi fácil motivá-los no início? A adesão é espontânea? Vamos ouvir agora o professor António Almeida.

AA - É espontânea, eles colaboram nisto espontaneamente. Como já organizamos a Semana das Ciências há vários anos, eles já estão motivados a participar de um ano para o outro. Aliás o que eles querem é isto...

PRC - Quebra a rotina das aulas...

AA - Principalmente nas aulas em que a componente prática não é tão relevante. Essas são mais monótonas... e desta forma eles participam muito mais...

PRC - Pois, evidentemente, isto é uma actividade muito mais divertida do que

ter aulas... mas os alunos aprendem realmente mais qualquer coisa?

AA - Aprendem. Sem dúvida que aprendem, porque uma grande parte das experiências tem muito a ver com os conteúdos das aulas. E mesmo os alunos do 12.º ano estão aqui a colaborar. E o 12.º ano é um ano muito importante para eles...

PRC - Já que falamos do 12.º ano e na importância que tem para os alunos... uma coisa que se nota neles é que a primeira ambição para prosseguimento de estudos está muito longe das ciências (Medicina, Fisioterapia,...). As ciências são pouco atraentes para os alunos?

LS - De modo nenhum, e a prova está aqui, no empenho que puseram neste trabalho, na forma como conseguiram fazer um espectáculo muito interessante.

PRC - Mas crê que este tipo de iniciativas pode mudar a visão deles em relação ao futuro, ou eles podem interessar-se por ciências mas na hora de escolher uma actividade profissional isso não conta?

LS - Quando pensam na escolha de uma actividade profissional, pensam na saída nas possibilidades que terão, e aí é sobejamente conhecido que uma licenciatura em Medicina garante mais saída que uma licenciatura em Química.



figura 3 O grupo

PRC – Agora vou ouvir alguns dos alunos aqui presentes, actores e apresentadores deste espectáculo. Não vou perguntar o nome a cada um, mas incluo os nomes de toda a equipa:

Alunos participantes no espectáculo:

- Cátia Arrojado – 12.º C
- Rosa Pereira – 12.º C
- Rui Pereira – 12.º C
- Teresa Ferreira – 12.º C
- Tiago Corujo – 12.º C
- Ana Carolina Trindade – 11.º B
- Marta Feliz Sousa – 11.º B
- Sérgio Gonçalves – 11.º B
- Fábio Matos – 11.º B
- Carlos Pinto – 11.º D
- João Breda – 10.º B
- Daniela Guerra – 10.º B
- Filipa Lacerda – 10.º B
- Cátia Lopes – 10.º B
- Ana Moutela – 10.º B
- Pedro Ferreira – 10.º B

Alunos responsáveis pela explicação posterior:

- Ana Carolina Ferreira – 10.º A
- Ana Luísa Domingues – 10.º A
- Ana Sofia Marques – 10.º A
- Andreia Gonçalves – 10.º A

- Cecília Vigário – 10.º A
- Eliana Almeida – 10.º A
- Iolanda Estrela – 10.º A
- Joana Sousa – 10.º A
- Juliana Lamego – 10.º A
- Liliana Cruz – 10.º A
- Mónica Costeira – 10.º A
- Diana Filipa Rebelo – 10.º B
- João Paulo Sousa – 10.º B
- João Sanhudo – 10.º B
- Pedro Reis – 10.º B
- Rui Valente – 10.º B

PRC – Como vos foi apresentado este projecto?

Aluno #1 – Nós tínhamos de escolher um trabalho nestas disciplinas. Depois de escolhermos, os professores disseram-nos o que tínhamos de fazer.

PRC – E a ideia agradou-vos logo, ou foram ganhando entusiasmo com o tempo?

Aluno #2 – À partida, pareceu-nos que ia ser engraçado, mas no final foi muito mais interessante do que esperávamos, porque vimos que realmente muita coisa parece magia.

Aluno #3 – Eu já estava ansioso pelos "Encontros com a Ciência", ou seja, a ideia agradou-me ainda antes de começar...

PRC – Foi a vossa primeira experiência deste género na Escola?

Aluno #4 – Para alguns sim, mas já a partir do 10.º ano pudemos participar na Semana da Ciência (antes disso só podemos ir ver). Eu, nos anos anteriores fui à Escola ver os espectáculos que houve... mas nada parecido com isto, este ano foi uma coisa totalmente diferente.

PRC – Mas deu para aprenderem alguma coisa?

Aluno #5 – Eu acho que o fundamental da Semana das Ciências é que, além de não ser uma aula, durante os 3 dias que lá estivemos, ao fazermos as experiências, ao estarmos a comunicar com outras pessoas, ao fazer novos amigos, aprendemos muito mais do que numa semana de aulas normais. As experiências são muito simples de fazer, mas aprende-se muito com isso.

Aluno #6 – Nas pequenas experiências de magia que fazemos, por vezes encontramos coisas novas, que acontecem por acaso, e que nós não sabemos logo explicar. Depois de nos interrogarmos um pouco, encontramos a explicação. E também aconteceu o mesmo ao nível das relações com os outros, porque nunca imaginámos que era possível criar as amigadas que criámos nos 3 dias dos Encontros com a Ciência.

Técnicas Laboratoriais de Química

Video Cassette



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

Índice

- Pesagem e Preparação de Soluções (11 minutos)**
Operação de balanças técnicas e de precisão
Preparação de soluções rigorosas e não rigorosas
- Análise Volumétrica Quantitativa (11 minutos)**
Operação com pipetas e buretas
Titulações manuais
- Recristalização e Filtração (24 minutos)**
Recristalização por dissolução e arrefecimento
Filtração em papel e à trompa
Filtração a quente
- Extracção Líquido-Líquido (7 minutos)**
Operação com ampolas de decantação
- Destilação (23 minutos)**
Destilações simples, fraccionada, a pressão reduzida e por arrastamento de vapor
- TLC e Pontos de Fusão (9 minutos)**
Cromatografia de Camada Fina
Enchimento de capilares para p.f.
- Sopragem de Vidro (11 minutos)**
Estirar tubos capilares
Cortar e dobrar tubos de vidro
Demonstração do fabrico e reparação de material de vidro executada por sopradores de vidro profissionais do IST.

Ficha Técnica

- Coordenação**
Carlos Romão
Hermínio Diogo
- Texto e Locução**
Carlos Romão
- Execução Laboratorial**
Hermínio Diogo
João Paulo Telo
Conceição Mesquita
João Ferreira
Carlos Nuno
José Luis Rodrigues
- Filmagem e Montagem Vídeo**
Luís Raposo
Anabela Martins
Hermínio Costa
Joaquim Pinto
- Produção**
Núcleo de Audio Visuais do IST
- Apresentação e Duração**
1h 36min; Cassette VHS
- Distribuição Exclusiva**
Sociedade Portuguesa de Química

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

Tel: 217934637 / Fax: 217952349

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

Sócios 6000\$00 + IVA + portes

Os novos programas de Física e Química A

ANA TAVARES SOUSA*

Resumo

Este artigo pretende alertar para a organização dos novos programas de 10.º e 11.º anos da disciplina de Física e Química A.

Não é uma exposição exaustivo dos pontos que considero incorrectos nos programas, mas apenas um comentário sucinto que me ocorre fazer após a leitura dos mesmos.

Ao ler a introdução ao programa de Física e Química A fica-se encantado. Finalmente vê-se escrita e sublinhada a obrigatoriedade de aulas prático-laboratoriais, com um máximo de 12 alunos, a presença de um técnico de laboratório e até especificações relativas ao horário dos alunos. Trata-se de meia página, que com um texto claro e objectivo, descreve aquilo que deve ser a abordagem da Física e da Química ao nível do Ensino Secundário.

O encanto quebra-se quando se lê o título da unidade 1 da componente de Química – Das Estrelas ao Átomo. Volta-se atrás, verifica-se o número da página, relê-se a citação inicial, que é do físico Steven Weinberg, pensa-se que algo não está no sítio. Avança-se umas páginas e em "Objecto de ensino" verifica-se que no ponto 1.1 se deve abordar a "Arquitectura do Universo", focando temas como a teoria do Big-Bang, escalas de tempo, aglomerados de estrelas, etc. Ainda não se acredita e avançam-se mais umas páginas à procura do desenvolvimento destes temas.

E a dúvida dissipa-se. Pretende-se mesmo a leccionação destes temas na sua essência. A pergunta que surge em seguida é: qual a forma adoptado pelos manuais para tal?

Abrem-se alguns manuais, aprovados (não sei por que entidade) e lá está des-

crita a teoria do Big-Bang. Seguem-se as escalas de temperatura, tempo e comprimento em jeito de revisão, apresentando a unidade Kelvin para temperatura, como se a mesma já fizesse parte do saber adquirido dos alunos. Curiosamente mais tarde, na componente de Física, esta escala vai ser explicada como algo de novo. Também curiosamente todos os manuais exibem uma grande precisão na generalidade dos valores apresentados, excepto na conversão da escala Kelvin para a escala Celsius, em que apenas mostram o valor 273 como factor de conversão. Pergunto-me qual será nestas circunstâncias a diferença entre o ponto de fusão e o ponto triplo da água. Não sendo obviamente esta uma preocupação ao nível do 10.º ano, é uma questão de rigor e correcção de aprendizagem.

Mais adiante nos manuais podemos aprender o que é um ano-luz e, em alguns, podemos até ficar a saber como se mede a distância a um astro pelo método de triangulação. Nascimento, vida e morte das estrelas e nucleossíntese estelar são outros dos temas que se podem desenvolver nesta unidade. O que são nebulosas e anãs brancas, pulsares e buracos negros, também se pode aprender aqui.

Não obstante o interesse que tais matérias suscitam nos jovens, elas enquadram-se na área da Física e não da Qui-

mica. Mais concretamente numa sub-área de nome Astronomia (de acordo com o que aprendi na faculdade). Sou a favor da interdisciplinariedade e praticá-la nas minhas aulas, mas isso não invalida o enquadramento correcto de cada tema numa determinada área do saber.

No programa segue-se um desenvolvimento de Química-Física, válido mas para o qual infelizmente os nossos alunos de 10.º ano não estão preparados, nem a nível da química e da física nem a nível da matemática. Actualmente um jovem de 15 ou 16 anos não tem a capacidade de raciocínio abstrato desenvolvida para lhe permitir compreender a teoria atómica do ponto de vista da Química Quântica. Mesmo no 12.º ano, onde agora esta matéria é leccionada, as dificuldades são muitas. Está errado; a capacidade de abstracção deve ser trabalhada a nível do Ensino Básico, mas a realidade não é essa. Como é que se pode exigir a alguém que está habituado a trabalhar no concreto que de repente seja capaz de começar a quantificar átomos? Congratular-me-ia muito se estivesse enganada e, se no final do próximo ano lectivo, os nossos alunos tivessem adquirido as competências que são o objectivo deste programa.

Passemos à componente de Física. Inicia-se de forma muito mais suave do que a componente de Química. Aqui os alunos começam por estudar a energia

* Escola Secundária Stuart Carvalhais, Rua dos Jasmins, Massamá, 2745-796 Queluz

repetindo o que aprenderam no Ensino Básico. Mas não nos iludemos; para que se fique bem consciente dos problemas ambientais do planeta devem-se aprender coisas como a lei de Stefan-Boltzmann, que tem um monte de letras esquisitas, aquelas que os professores dizem que são gregas, e um T à quarta, o tal da temperatura absoluta que ainda ninguém percebeu exactamente o que é (expectativa da visão dos alunos). Mas calma que a sua explicação há-de chegar. Entretanto há que aprender (fixar na óptica do aluno) mais umas quantas equações com muitas letras gregas e muitas potências e índices.

Não me vou alargar mais em exemplos do programa. Ele está disponível para todos, tal como os manuais. Também não vou comentar a carga horária semanal atribuída à disciplina de Física e Química A, nem a opção tomada para o actual ano lectivo de colmatar a falta de tempos lectivos nesta disciplina com os tempos atribuídos à disciplina de Técnicas Laboratoriais de Química, bloco I, porque a discussão de tais temas já atingiu a saturação sem que nada se tenha feito para emendar os erros.

A questão que coloco é a seguinte: trabalhamos tendo como primeiro objectivo a excelência do ensino das ciências ou a economia dos parceiros envolvidos?

Independentemente da minha opinião pessoal, considero que é necessária estabelecer um paradigma a longo prazo. A mudança constante de objectivos conduz à desmotivação de quem aplica os programas – os professores – e de quem os absorve – os alunos. A longo prazo duvido que os últimos adquiram uma sólida preparação para frequentar um curso superior na área das ciências, que é o objectivo da maioria.

A leitura pormenorizada dos programas de 10.º e 11.º anos da disciplina de Física e Química A e a preparação do programa de Química do 10.º ano, bem como a carga horária a eles destinada, suscitam-me as seguintes considerações:

- pretende-se que os alunos do Ensino Secundário adquiram uma consciência cientificamente fundamentada

dos problemas ambientais que assolam o planeta, criando-lhe competências para, futuramente, actuarem sobre os mesmos ou pelo menos não contribuírem para a sua proliferação.

- pretende-se que estes alunos compreendam a importância da Química e da Física no desenvolvimento económico e social das comunidades.
- as opções tomadas para atingir os objectivos descritos acima, foram começar pelo topo da pirâmide e ir descendo, aos saltos para a base. Isto é, tentar partir do problema concreto e a partir dele descer ao nível da sua explicação teórica, abordando então uma série de conceitos fundamentais da Física e da Química, que se aplicam não só ao problema em questão mas à explicação de toda a estrutura do Universo. Os títulos das diversas unidades são disto ilustrativos.
- no meio de tentativa tão arrojada perdeu-se a noção do que se enquadra em cada área do saber e do nível de desenvolvimento cognitivo do público alvo.

Não duvido das intenções nobres subjacentes à elaboração destes programas, mas não concordo com as estratégias escolhidas. Poder-se-ia atingir os mesmos objectivos, leccionando os mesmos conteúdos básicos, de forma mais equilibrada. Quando cheguei ao final da leitura do programa do 10.º ano formou-se na minha mente um organigrama totalmente diferente para alcançar a meta pretendida.

Considero que uma nova estrutura para estes programas não deve ser apresentada a título individual. Seria útil que os agentes propulsores do conhecimento da Física e da Química não se limitassem a contestar as directrizes que lhes chegam do Ministério da Educação, acabando sempre por tentar cumpri-las a qualquer preço, mas aplicassem os seus esforços elaborando propostas alternativas concretas. Fica lançado o desafio.

Bibliografia:

[1] Adelaide Bello, Helena Caldeira, *Ontem e Hoje, Física 10.º ano*, Porto Editora, 2003.

[2] Alda Pereira, Filomena Camões, *Química, 10.º ano*, Texto Editora, 2003.

[3] Alexandre Costa, Ana M. Costa, Augusto M. F. Caeiro, *VER + Física A 10.º ano*, Plátano Editora, 2003.

[4] Ana M. Morais, Conceição Lopes, Victor M. S. Gil, *O Universo dos Átomos, Química 10.º ano*, Didática Editora, 2003.

[5] Carlos Corrêa, Adriano Nunes, Noémia Almeida, *Química, 10.º ano*, Porto Editora, 2003.

[6] Daniel M. Silva, *Desafios da Física, 10.º ano*, Lisboa Editora, 2003.

[7] Domitília C. A. Menezes, Maria João M. Curto, *Química 10.º ano*, Lisboa Editora, 2003.

[8] Graça Ventura, Manuel Fiolhais, Carlos Fiolhais, João Paiva, António J. Ferreira, *10 F*, Texto Editora, 2003.

[9] João Paiva, António J. Ferreira, Graça Ventura, Manuel Fiolhais, Carlos Fiolhais, *10 Q*, Texto Editora, 2003.

[10] Isabel P. Martins, Helena Caldeira, *et al*, *Programa de Física e Química A, 10.º ano*, Ministério da Educação, DES, 2001.

[11] Isabel P. Martins, *et al*, *Física e Química A, 11.º ano – Componente de Química, Projecto do Programa*, Ministério da Educação, DES, 1.ª versão, 2001.

[12] Lucinda S. Mendonça, Maria C. Dantas, Marta D. Ramalho, *Jogo de Partículas, Química 10.º ano*, Texto Editora, 2003.

[13] Luisa Melo, *A Física no Nosso Mundo, 10.º ano*, Constância 2003.

[14] Maria H. D. Silva, Maria P. M. Santos, José D. Silva, *Velhos Rumos, Caminhos Outros – Química A 10.º ano*, Plátano Editora, 2003.

[15] Maria M. R. D. Rodrigues, Fernando M. L. Dias, *Física na Nossa Vida, 10.º ano*, Porto Editora, 2003.

[16] Maria T. M. Sá, *Física, 10.º ano*, Texto Editora, 2003.

[17] Noémia Maciel, Maria J. Camponte, Maria M. Gradim *Eu e a Química, 10.º ano*, Porto Editora, 2003.

[18] Noémia Maciel, Maria M. Gradim, Maria J. Camponte *Eu e a Física, 10.º ano*, Porto Editora, 2003.

[19] Teresa S. Simões, Maria A. Queirós, Maria Simões, *Química em Contexto, 10.º ano*, Porto Editora, 2003.

[20] Vera Daniel, *A Química no Nosso Mundo, 10.º ano*, Constância, 2003.

Trabalhamos pela sua segurança...



para garantir a sua **integridade**

Especialistas em planificação,
integração e instalação de
laboratórios

Estamos onde
você quer, que
estejamos ...



www.burdinola.com burdinola@burdinola.com

The whole world of

CHEMISTRY

Chemistry – A European Journal is the fastest growing international forum for the publication of the most innovative full papers from all areas of chemistry and its related fields.

Its success has come from attracting first-rate full papers from international top authors together with great features such as "Concepts", which provide a useful insight to new areas of chemistry and new angles on familiar problems.

Chemistry – A European Journal is a collaboration of 14 national chemical societies.

A comparison of the page prices and Impact Factors of similar journals underlines that *Chemistry – A European Journal* gives you excellent value for money. This journal belongs in every chemistry library.

every two weeks

2002 Volume 8
24 issues per year
ISSN Print 0947-6539
ISSN Electronic 1521-3756
www.wiley-vch.de/home/chemistry



The place to be in chemistry:

- The ISI measured Impact Factor is at 4.698
- Full-text online access through *Wiley InterScience* for subscribing institutions and members of the owner societies included in subscription rate
- *EarlyView*: Issues appear online prior to print distribution
- *Virtual Sample Copy*: FREE online access to full text of sample copy:
www.interscience.wiley.com

2002

Please send me a free sample copy

Please enter our/my 2002 subscription to:
Chemistry – A European Journal
at the institutional rate*:

	print	electronic
Europe	<input type="checkbox"/> € 1958	<input type="checkbox"/> € 1958
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 3338	<input type="checkbox"/> SFr 3338
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$2418	<input type="checkbox"/> US\$2418

* For a 5% premium, institutions can choose both print and electronic access.

for members of the owner societies from Austria, Belgium, Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary, Italy, The Netherlands, Poland, Portugal, Spain and Sweden at the personal rate:

	print
Europe	<input type="checkbox"/> € 168
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 278
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$258

Prices include postage and handling charges.

Please tick: home business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order form to your local bookseller or to:

WILEY-VCH Customer Service
P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim, Germany
Phone: +49 (0) 6201-606 147
Fax: +49 (0) 6201-606 172

John Wiley & Sons, Ltd. • Journals Administration Department
1 Oldlands Way • Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, England
Phone: +44 (0) 1243-779 777
Fax: +44 (0) 1243-843 232
e-mail: cs-journals@wiley.co.uk

John Wiley & Sons, Inc.
605 Third Avenue • New York, NY 10158-0012, USA
Fax: +1 212-850 6088

 WILEY-VCH