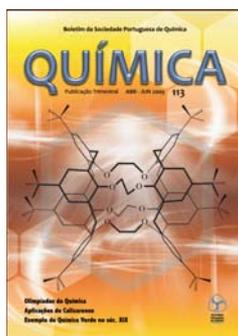


## BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



**Propriedade de**  
Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870 – 1180  
Registo na ERC n.º 125 525  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 113, Abril – Junho 2009

**Redacção e Administração**  
Av. da República, 45 – 3.º Esq.  
1050-187 LISBOA  
Tel.: 217 934 637  
Fax: 217 952 349  
bquimica@ist.utl.pt  
www.spq.pt

**Editor**  
Jorge Morgado

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

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

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

**Grafismo**  
Paula Martins

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

**Tiragem**  
1850 exemplares

**Preço avulso**  
€ 5,00  
Assinatura anual – quatro números  
€ 18,00  
(Continente, Açores e Madeira)  
Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

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

São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições, desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte do(s) autor(es) quando se trate de colaborações assinadas. A Orientação Editorial e as Normas de Colaboração podem ser encontradas nas páginas interiores deste fascículo.

Publicação subsidiada pela

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

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

EDITORIAL 2

### NOTICIÁRIO SPQ

Em Defesa da Química 3  
Final das Olimpíadas de Química.mais 2009 4  
O Inquérito SPQ - 2008 5  
Iniciativas Desenvolvidas Junto do Presidente da FCT 6

### NOTICIÁRIO ESCOLAS

Imaginação / Inovação - IV Encontro do D. João V 9

### QUÍMICA E ENSINO

Problemas de Preparação para as Olimpíadas Internacionais de Química (III) 11  
*J. Morgado*

### CONFERÊNCIAS

6º Encontro Nacional de Cromatografia 23  
Fray International Symposium 23  
3<sup>rd</sup> EuCheMS Chemistry Congress 24

### ARTIGOS

Fabrico Industrial do Carbonato de Sódio no Século XIX: Exemplos Precoces de Química Verde e Ecologia Industrial 25  
*Adélio A. S. C. Machado*

Calixarenos. II. Aplicações 33  
*Sandra Félix, Paula M. Marcos*

O Vocabulário da Química no VIM 41  
*António Cruz, Eduarda Filipe*

DESTAQUES 48

AGENDA 52



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

Estamos em pleno Verão, preparando-nos para retemperar as energias gastas no ano lectivo que passou. Foi mais um ano pouco calmo, que culminou com as provas de aferição e avaliação, cujos resultados foram, mais uma vez, objecto das mais variadas e até opostas interpretações.

Para alguns, é o período de um segundo teste: a candidatura ao Ensino Superior. Seguramente os resultados das várias provas, de Matemática, Química e Física e Português, entre outras, irão determinar médias de acesso e lugares ocupados na primeira fase. Se as notas são, no final, o parâmetro que determina o sucesso ou o fracasso nessas candidaturas, a preocupação dos pais e educadores deve ser no entanto mais profunda: qual o nível de preparação que os alunos conseguiram neste ano lectivo e qual a adequação dos métodos e provas de avaliação. Enfim, temas para pensar ou discutir ao longo deste período estival.

Também as consequências das recentes alterações legislativas para a Administração Pública (em termos de carreiras e vínculos e de aquisições de bens e serviços) que, por arrasto, abrangem Escolas, Institutos de Ensino e de Investigação, e Universidades, ou a implementação de leis mais antigas, mas a que até aqui foi dada pouca relevância, constituem adicionais motivos de preocupação. Não parece que a tutela tenha sentido necessidade de encontrar mecanismos de excepção para o Ensino e Investigação que são, dentro da Administração Pública, efectivos casos excepcionais.

Mais uma vez, a urgência de legislar, ditada quiçá por calendários e agendas políticas, veio criar nítidos embaraços e dificuldades na gestão das Escolas, Institutos e Universidades, podendo mesmo levar a uma atrofia no desenvolvimento da sua actividade. Nalguns casos, se nada for urgentemente feito, corremos o sério risco de as Universidades e Institutos de Investigação, por exemplo, não serem capazes de executar, dentro deste espartilho legislativo, as obrigações de execução de projectos e programas assumidas, daqui resultando uma menor capacidade de gerar receita própria, aumentando a sua dependência em relação ao financiamento directo do Orçamento do Estado. Esta

seria, seguramente, uma situação deveras complicada e perniciosa. Por esse motivo, a Direcção da SPQ iniciou contactos com o Presidente da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, de que vos damos conta neste número, de modo a sensibilizá-lo para alguns desses problemas.

Não se pretende que as Escolas e Universidades fiquem fora de um enquadramento legislativo e normativo que resulta, nalguns casos, da transposição de directivas comunitárias. Deve o poder político e legislativo atender, no entanto, às suas especificidades e consagrá-las.

Esta situação é, mais uma vez, reveladora da forma bem portuguesa de abordar os variados assuntos que relevam para a nossa sociedade e de que não é necessário dar exemplos, de tão variados! Movimentamo-nos habitualmente entre extremos (atingindo situações limite com vários graus de laxismo e desresponsabilização para a seguir pretendermos implementar ou impor situações opostas e extremas). Difícil tem sido arranjar soluções intermédias e ponderadas.

Neste número, concluímos a divulgação da série de problemas de preparação para as Olimpíadas de Química, reunidas pela *Royal Society of Chemistry*, esperando que, no seu conjunto, sejam encarados como um desafio para aqueles que pretendam aprofundar os seus conhecimentos de Química e, quiçá, preparar-se para a participação nestes importantes eventos, que incluem as Olimpíadas Internacionais e as Ibero-Americanas, em que a SPQ tem participado regularmente.

Queria chamar a vossa atenção para o artigo sobre as aplicações dos calixarenos, que completa uma primeira parte publicada no número 107, pela importância e versatilidade destes compostos. Há ainda um artigo que analisa a evolução do processo de fabrico do carbonato de sódio à luz da implementação precoce da Química Verde e um outro sobre o Vocabulário Internacional de Metrologia Legal e a sua relevância para a área da Química. Várias pequenas contribuições mais ligeiras completam este número que, espero, considerem interessante.

Boa leitura!

## EM DEFESA DA QUÍMICA

Recebeu recentemente a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ), na pessoa do Doutor Joaquim Faria (Presidente da Delegação do Porto da SPQ), uma mensagem de colegas nossos do grupo disciplinar de Física e Química de uma escola secundária. Transcreve-se em seguida a referida mensagem com as necessárias adaptações apenas para manter o anonimato da escola:

*Exmos Senhores,*

*Enquanto professores de Física e de Química consideramos fundamental que os alunos frequentem as disciplinas de Física e de Química do 12º ano, tendo em conta os cursos científicos superiores que pretendam frequentar, de forma a assegurarem a melhor preparação possível para os referidos cursos. Compreendemos a necessidade da frequência destas disciplinas por todos os alunos do curso Ciências e Tecnologias uma vez que lhes permite desenvolver competências para melhor exercerem a cidadania. No entanto, constatamos que nem toda a comunidade educativa se apercebe da importância do estudo destas disciplinas experimentais na formação integral dos alunos.*

*Neste contexto, e em consequência do deliberado em Conselho Pedagógico da nossa escola (pedido ao grupo disciplinar de fundamentação para a inclusão destas disciplinas na oferta curricular da escola), vimos solicitar o Vosso apoio, com algum carácter de urgência, no envio de um parecer para apresentarmos ao referido Órgão Pedagógico, com a finalidade de o sensibilizar e informar da relevância de incluir estas disciplinas na oferta educativa da escola.*

*Pensamos que um parecer, emitido por entidades de reconhecida competência como a SPQ, SPF e Equipas Responsáveis pela Elaboração dos Programas de Física e de Química do Ensino Secundário, que ateste a importância destas disciplinas, é muito importante para sensibilizar a comunidade escolar. Consideramos ainda que seria muito útil que o Vosso documento discriminasse os cursos superiores para os quais os*

*conteúdos programáticos dessas disciplinas são pré-requisitos fundamentais para uma formação académica com sucesso.*<sup>1</sup>

É bem possível que outras escolas, em outras ocasiões, tenham tido problema idêntico. É também plausível que estas questões tenham já sido postas por vários colegas nossos. É assim da maior relevância que se dê uma resposta pública a estas questões.

A importância de continuar a dispor do ensino da Química nos cursos do secundário prende-se com três ordens de razões: 1) a importância da Química nos dias de hoje; 2) a importância da Química numa cultura sólida e, 3) a noção de que nem tudo se obtém sem trabalho.

1) A Química assume hoje um papel fulcral numa Sociedade Tecnológica como a nossa. Praticamente nada do que fazemos na nossa vida diária está desligado da Química. Vestimos roupas de poliéster, meias de nylon e impermeáveis de oleado. Usamos talheres de aço inoxidável e guardamos a comida no frigorífico em caixas de plástico. Em todos estes materiais a química desempenha um papel fundamental na sua obtenção. Um dos exemplos mais marcantes na nossa sociedade é o automóvel. É feito com peças metálicas fabricadas numa siderurgia onde se dão reacções entre o ferro e outros metais/ou compostos para obtermos as ligas metálicas que hoje se usam. Grande parte das peças de um automóvel é "plástico",

isto é, polímeros que foram obtidos por diversas reacções químicas. O motor do carro, seja a gasolina ou a gasóleo, é um excelente exemplo de uma reacção de combustão. Os pneus foram obtidos a partir de borracha natural ou do petróleo através de uma reacção de vulcanização ou similar. Nada disto seria possível sem a Química.

2) Excluir a Química (ou outra Ciência qualquer) das possibilidades de escolha dos alunos é um atentado à cultura dos mais novos. Existe em alguns meios a ideia que a Química (ou a Física ou a Matemática) não faz falta a quem não tencione seguir essa área do conhecimento. É o mesmo que dizer que o conhecimento da Língua Portuguesa só interessa a quem se dedique às línguas ou à filologia. Tão ignorante é aquele que não sabe quem é Picasso, Mozart ou Camões como o que não sabe quem é Newton ou Lavoisier. "O binómio de Newton é tão belo como a Vénus de Milo. O que há é pouca gente para dar por isso." já dizia Fernando Pessoa (usando o seu heterónimo Álvaro de Campos). É fundamental que cada vez haja mais pessoas a dar por isso. A Cultura de uma pessoa e de todo um povo é uma rede de conhecimentos que se interpenetram e que juntos adquirem mais força. Eliminar alguma, ou algumas, das malhas dessa rede só a enfraquece. Impedir aos nossos alunos que possam aprender Química é cercear o futuro dos nossos jovens.

3) O terceiro argumento prende-se com a suposta dificuldade da aprendizagem da Química. Na realidade a Química não é difícil, mas requer algum trabalho e algum esforço. Se se pretender retirar tudo o que dá trabalho, e infelizmente tal tem-se verificado nos últimos anos, teríamos que estender o conceito a todas as áreas do saber. Na Língua Portuguesa não se ensinaria Fernando Pessoa e os seus heterónimos porque dão trabalho, apesar de ser um vulto incontornável da nossa Cultura. Na Filosofia teria

<sup>1</sup> Segundo a legislação actualmente em vigor ([http://www.mctes.pt/archive/doc/dl\\_2008\\_090.pdf](http://www.mctes.pt/archive/doc/dl_2008_090.pdf)) qualquer curso do ensino secundário permite concorrer ao ingresso em qualquer curso do ensino superior, desde que os alunos tenham as disciplinas definidas como provas de ingresso para os cursos de ensino superior que pretendam vir a frequentar ([http://tirateimas.terradepaixao.net/?page\\_id=84](http://tirateimas.terradepaixao.net/?page_id=84)). Existem assim muitos cursos do ensino superior que têm a disciplina de Química e Física (Q ou F) como prova de ingresso, mas o mais frequente é estar como alternativa a outras disciplinas (p. ex. Matemática, Biologia e Geologia, Geometria Descritiva, Economia ou Geografia). Na opinião do autor, se todos os alunos de todos os cursos do ensino secundário têm Filosofia, Português ou Educação Física, porque não ter também Matemática, Física e Química. Tal parece ser também o entendimento actual do Ministério da Ciência Tecnologia e Ensino Superior. Na aplicação do artigo 181º da Lei nº62/2007 de 10 Setembro (regime jurídico das instituições de Ensino Superior) está em preparação uma portaria em que se propõe no nº 2 do seu artigo 1º a disciplina de "Física e Química" como disciplina de acesso obrigatória em todos os cursos de Ciências Físicas (área 44), Ciências da Vida (área 42) e Engenharias, já em 2010.

que se banir Sartre, pois a sua leitura é trabalhosa. Na Língua Inglesa excluiríamos Shakespeare pois a sua linguagem está ultrapassada e dá trabalho entendê-lo. Levando um pouco ao limite, podíamos sugerir que fosse retirada a cadeira de Anatomia dos cursos de Medicina; dá muito trabalho. Não sei, depois, que médicos teríamos para nos tratar. O simples facto de algo ser trabalhoso não é argumento que se possa invocar a não ser por má fé ou ignorância.

Num país e num tempo em que ideias erradas são criadas e alimentadas por

tantos, é fundamental que aqueles que abraçaram a missão de transmitir os conhecimentos, os professores, não cedam à tentação de seguir a corrente. Sejam professores do 1º ciclo, 3º ciclo ou de cursos superiores é necessário e urgente que se dê um sinal de que é possível que as coisas sejam diferentes. É preciso que os alunos continuem a ter as várias opções em aberto, é preciso e necessário que possam entender o mundo que os rodeia, é preciso e necessário que tenham uma cultura completa e equilibrada, é preciso e necessário que saibam que há temas e matérias trabalhosos e que até por isso são muitas vezes mais compensadores.

E é preciso que haja professores que continuem a lutar para que isto aconteça. É preciso e necessário que se mude as mentalidades e que não se deixe o nosso ensino seguir em direcção ao facilitismo, ao estreitamento de horizontes e à ignorância encapotada. Obrigado aos que entenderem esta mensagem, pois, esses sim, estão a construir um melhor futuro para os nossos jovens e para todos nós.

JOÃO PAULO LEAL  
Secretário Geral Adjunto  
Direcção da SPQ

## FINAL DAS OLIMPIADAS DE QUÍMICA.MAIS 2009

A Final realizada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro no dia 9 de Maio, foram encontrados os vencedores absolutos das Olimpíadas Portuguesas de Química:

### Medalha de Ouro

Bruno Tiago Lopes Carneiro Devesa - Colégio Internato dos Carvalhos

### Medalha de Prata

Gonçalo Vitorino Bonifácio - ES José Saramago(Mafra)

### Medalha de Bronze

David Armando de Oliveira Pinto - Colégio Internato dos Carvalhos

Juntamente com estes 3 medalhados, foram também apurados para a fase preparatória das competições internacionais de 2010 os seguintes participantes:

▪ Marta Cristina Neves Aguiar - ES de Homem Cristo (Aveiro) ▪ Alexandre Faia Carvalho - ES/B3 de Peniche ▪ Maria de Azevedo António Machado da Silva - ES/B3 de Peniche ▪ Gonçalo Filipe Moura Ferreira - ES de Francisco Rodrigues Lobo (Leiria) ▪ Ana Catarina Rodrigues dos Santos e Silva - Colégio Internato dos Carvalhos ▪ Sergio Bruno Moura Marcos - ES/B3 Rio Tinto ▪ Jorge Pedro Martins Nogueiro - ES/B3 Emídio Garcia (Bragança)

O Prémio “Melhor Escola”, que distingue a instituição com o melhor conjunto de resultados dos seus 3 participantes foi atribuído ao Colégio Internato dos Carvalhos, que teve dois dos seus alunos medalhados. Os 27 alunos participantes na Final nacio-

nal foram apurados nas 3 semifinais realizadas a 14 de Março em Aveiro, Lisboa e Porto.

### \*\* LISTA DOS PARTICIPANTES NA FINAL \*\*

#### Vencedores da Semifinal de Aveiro (Departamento de Química, Universidade de Aveiro)

##### Medalhas de Ouro

ES de Homem Cristo  
Marta Cristina Neves Aguiar  
Daniel Martins  
Pedro Jorge Vieira

Professor: Maria Fernanda Quinta e Dulcina Carvalho

##### Medalhas de Prata

ES/B3 de Peniche  
Alexandre Faia Carvalho  
Maria de Azevedo António Machado da Silva  
Geisa Silva Félix  
Professor: Maria Leonor Chagas Marques e Manuel Lopes Martins

##### Medalhas de Bronze

ES de Francisco Rodrigues Lobo  
André Guarda  
Gonçalo Filipe Moura Ferreira  
João Carlos Marques  
Professor: Maria Amélia Moura

#### Vencedores da Semifinal do Porto (Departamento de Química, Universidade do Porto)

##### Medalhas de Ouro

Colégio Internato dos Carvalhos  
Bruno Tiago Lopes Carneiro Devesa

Ana Catarina R. dos Santos e Silva  
David Armando de Oliveira Pinto  
Professor: Joaquim Batista da Silva

##### Medalhas de Prata

ES/B3 Rio Tinto  
Sérgio Marcos  
Paulo Xavier  
Margarida Moura  
Professor: Maria José Borges

##### Medalhas de Bronze

ES/B3 Emídio Garcia - Bragança  
Jorge Pedro Martins Nogueiro  
Salomão Assis Campo Fernandes  
João Pedro Esteves Bragada  
Professor: Ana Cristina Ferreira

#### Vencedores da Semifinal de Lisboa (Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa)

##### Medalhas de Ouro

ES José Saramago – Mafra  
Alexandra Castelo  
Bianca Rosca  
Gonçalo Bonifácio  
Professor: Maria Manuela Raposo Martins

##### Medalhas de Prata

ES Pinheiro e Rosa - Faro  
Joana Isabel Afonso  
Ana Catarina  
Rafael Vieira  
Professor: Ana Paula Machado

##### Medalhas de Bronze

ES Bocage - Setúbal  
Carla Viegas  
Delfim Costa  
Marta Fidalgo  
Professor: Maria da Conceição Brito

## O INQUÉRITO SPQ - 2008

O Inquérito SPQ - 2008 esteve disponível para votação de Novembro de 2008 a Março de 2009. O Inquérito incidiu sobre alguns pontos fulcrais do funcionamento e serviços da Sociedade. Nesta prospecção de opiniões destacamos os serviços prestados aos sócios, os encontros e os meios de divulgação utilizados em 2008.

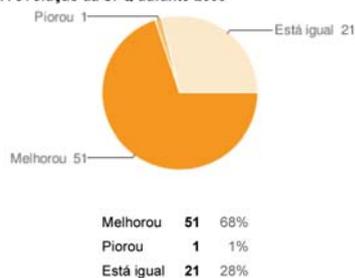
Nos meios de divulgação questionamos as melhorias do boletim, a receptividade das *newsletter* mensais e a mais valia do protocolo com o portal *cienciapt*.

Nos serviços aos sócios questionamos a eficiência do secretariado, o acesso e conhecimento dos recibos *online* e a criação de grupos: Química Terapêutica e Químicos Jovens. Para obter uma amostragem significativa, o inquérito foi anunciado em 4 *newsletters* e esteve visível no *website* durante 4 meses. Obtivemos assim 73 respostas, embora alguns sócios não tenham respondido a algumas questões.

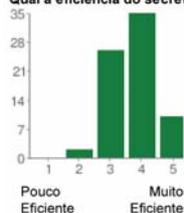
Os resultados nas áreas acima referidas assim como os da satisfação geral com a SPQ e dos seus encontros ajudarão a SPQ a melhorar e a otimizar os serviços no futuro.

Obrigado pela vossa colaboração.

### A evolução da SPQ durante 2008

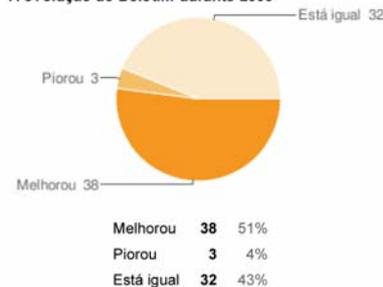


### Qual a eficiência do secretariado da SPQ ?



1 - Pouco Eficiente	0	0%
2	2	3%
3	26	36%
4	35	48%
5 - Muito Eficiente	10	14%

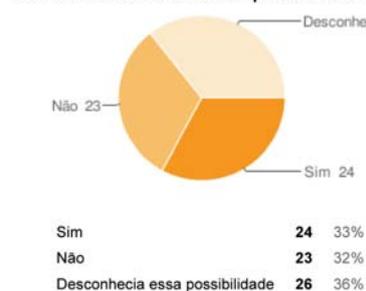
### A evolução do Boletim durante 2008



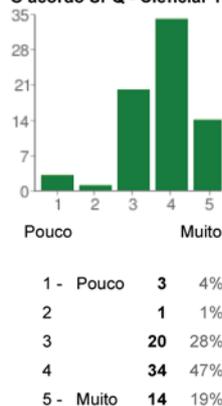
### Qual o grau de satisfação com a área de Sócio?



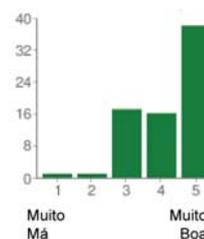
### Usa o acesso aos recibos online pela área de sócio?



### O acordo SPQ - CienciaPT é uma mais valia?

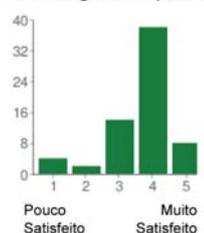


### Como classifica a criação dos Grupos de Química Terapêutica e Químicos Jovens?



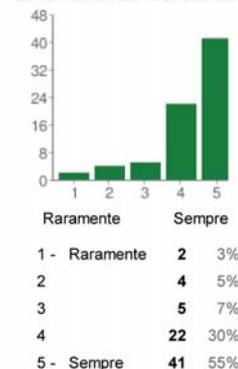
1 - Muito Má	1	1%
2	1	1%
3	17	23%
4	16	22%
5 - Muito Boa	38	52%

### Qual o grau de satisfação dos encontros organizados pela SPQ ?

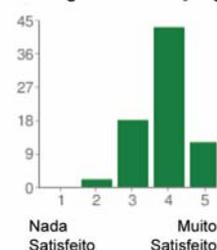


1 - Pouco Satisfeito	4	6%
2	2	3%
3	14	21%
4	38	58%
5 - Muito Satisfeito	8	12%

### Lê as newsletter mensais da SPQ?



### Qual o grau de satisfação global com a SPQ?



1 - Nada Satisfeito	0	0%
2	2	3%
3	18	24%
4	43	57%
5 - Muito Satisfeito	12	16%

## INICIATIVAS DESENVOLVIDAS JUNTO DO PRESIDENTE DA FCT

Na sequência de recentes alterações legislativas que têm influência directa na vida das Universidades, dos Laboratórios de Investigação e de Escolas Secundárias e ainda para tratar de assuntos de interesse para a SPQ, nomeadamente os relativos às efemérides em que a SPQ estará directamente envolvida: o Ano internacional da Química e Centenário da SPQ, houve uma reunião da Direcção da SPQ com o Presidente da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Prof. João Sentieiro, no passado dia 13 de Abril. Dessa reunião resultou, em particular, que: i) O carácter extraordinário das celebrações de 2011 será reconhecido pela FCT, que deverá conceder um apoio específico - naturalmente para além do que poderá ser concedido através dos programas normais (FACC, etc). O compromisso de apoio poderá ser assumido pelo actual presidente antes do fim da legislatura. Para se concretizar tal apoio, a SPQ deverá preparar até Setembro um programa de actividades provisório, mas já com alguma estrutura definida, eventos principais, e estimativa de custos, a ser entregue ao presidente da FCT numa audiência pedida para o efeito. ii) Relativamente às questões da legislação, o presidente da FCT demonstrou abertura para as abordar com o ministro da tutela, devendo no entanto ser-lhe fornecidos os elementos que evidenciem os problemas específicos. Neste sentido, reproduzimos abaixo o teor de duas cartas dirigidas pelo Secretário-Geral da SPQ ao Prof. João Sentieiro. É importante que, nesta fase, as Universidades, Laboratórios, Grupos de Investigação e Escolas Secundárias, façam sentir à tutela as restrições que estão a ser impostas pela legislação e que limitam o normal desenvolvimento das actividades de ensino, investigação e desenvolvimento. No limite, poderá estar em causa a capacidade de execução de programas e projectos geradores de receita própria das Universidades e Laboratórios.

Jorge Morgado

Ex.<sup>mo</sup> Senhor  
Prof. Doutor João Sentieiro

Presidente da Fundação para a Ciência e a Tecnologia

**Assunto:** Novas regras para a Aquisição de Bens e Serviços e o funcionamento normal de laboratórios de investigação e ensino.

27.Abril.2009

A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) foi alertada para o facto de as novas regras para Aquisição de Bens e Serviços – que obrigam a concursos públicos para aquisição de serviços e de compostos químicos – constituírem um entrave muito significativo ao normal desenvolvimento das actividades de investigação científica em Portugal, limitando inexoravelmente a competitividade, e inovação e a capacidade de resposta dos cientistas que desenvolvem a sua actividade nas instituições portuguesas.

Deste modo, a SPQ solicita o reconhecimento da especificidade da investigação científica, e propõe a criação de um regime próprio que contemple a imprevisibilidade de uma parcela das aquisições efectuadas.

O Decreto-Lei n.º 18/2008, de 29 de Janeiro, que aprova o Código dos Contratos Públicos, e regula aquisição de bens móveis e de aquisição de serviços, está a ser interpretado pelas entidades responsáveis como limitando ao valor máximo de 75.000 euros em 3 anos a aquisição de compostos químicos e pequeno material de laboratório por ajuste directo, implicando o recurso a concurso público para aquisições de montantes superiores. O mesmo se aplica a aquisição de serviços – o que inclui a reparação de equipamentos, por exemplo.

Esta limitação é particularmente gravosa para a actividade de investigação científica em Laboratórios de Química (e em todos os que dependem da aquisição de compostos químicos), porquanto as aquisições

anuais aos mais importantes fornecedores ultrapassam largamente este valor e a actividade de investigação científica é incompatível com a previsibilidade das aquisições assumida pelo legislador.

De facto, as informações recolhidas pela SPQ junto das instituições universitárias e laboratórios de investigação mostram que:

1) As aquisições por ajuste directo aos maiores fornecedores de compostos químicos especializados (de que é exemplo a empresa Sigma-Aldrich) por instituições universitárias ultrapassam o valor limite de 75000 euros em apenas 6 a 7 meses.

O concurso público torna-se, assim, inevitável para a aquisição da larga maioria dos reagentes necessários durante 3 anos (de facto, neste momento, já todas as instituições contactadas ultrapassaram o limite para aquisições por ajuste directo).

2) O grau de sobreposição entre as listas de produtos químicos adquiridos em 2007 e 2008 é inferior a 40% na maioria dos laboratórios de investigação. Isto significa que é possível prever – e sujeitar a concurso público – uma fracção considerável das aquisições, mas é virtualmente impossível prever a totalidade das necessidades com a antecedência necessária ao processo de concurso público.

Resulta daqui que sempre que um investigador pretenda adquirir um composto que não está previsto em nenhum concurso já realizado – em resultado da imprevisibilidade da sua actividade, como descobertas recentes, solicitações externas, aprovação de projectos, ou outras – terá de aguardar pela realização de um novo concurso.

O mesmo se passa com a reparação de equipamentos. Esta situação resulta num estrangulamento da actividade, que efectivamente penaliza a investigação realizada em território nacional.

É entendimento da SPQ que o problema pode ser facilmente ultrapassado reconhecendo a especificidade da actividade de investigação científica, com a criação de um regime que alargue o limite máximo concedido para ajuste directo a valores compatíveis com o normal desenvolvimento da Ciência em Portugal.

Esperando que este problema seja merecedor da atenção de V. Ex.<sup>a</sup>, a Sociedade Portuguesa de Química fica ao dispor para contribuir para a solução do mesmo.

Com os meus melhores cumprimentos,

Paulo Ribeiro Claro

Secretário-Geral da SPQ

x x x x x x  
x x x x  
x x x  
x

Ex.<sup>mo</sup> Senhor  
Prof. Doutor João Sentieiro

Presidente da Fundação para a Ciência e a Tecnologia

**Assunto:** Actual legislação sobre estupefacientes e substâncias psicotrópicas e o funcionamento normal de laboratórios de investigação e ensino.

A Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) foi alertada para o facto de a actual legislação sobre estupefacientes e substâncias psicotrópicas (DL15/93) poder penalizar a utilização de alguns compostos químicos de uso vulgar em laboratórios de investigação e de aulas. De facto, verifica-se que a aplicação cega desta legislação poderá colocar na situação de ilegalidade todas as instituições de ensino e investigação com laboratórios de química – o que inclui todos os departamentos de química universitários e inúmeras escolas secundárias.

No sentido de compatibilizar o normal funcionamento destes laboratórios com o cumprimento da Lei, a SPQ vem propor a definição de um regime de excepção, análogo ao utilizado na legislação relativa a Armas Químicas.

O Decreto-Lei nº15/93 de 22 de Janeiro tem por objecto (tal como referido no seu Artigo 1º) a definição do regime jurídico aplicável ao tráfico e consumo de estupefacientes e substâncias psicotrópicas. No preâmbulo, o legislador define três objectivos fundamentais, dos quais se transcreve o segundo pela relevância que tem para o assunto em análise: “Em segundo lugar, adoptar medidas adequadas ao controlo e fiscalização dos precursores, produtos químicos e solventes, substâncias utilizáveis no fabrico de estupefacientes e de psicotrópicos e que pela facilidade de obtenção e disponibilidade no mercado corrente, têm conduzido ao aumento do fabrico clandestino de estupefacientes e substâncias psicotrópicas.” No número 2 do Artigo 22º referente a precursores o referido Decreto-lei determina que “2- Quem, sem se encontrar autorizado, detiver, a qualquer título, equipamento, materiais ou substâncias inscritas nas tabelas V e VI, sabendo que são ou vão ser utilizados no cultivo, produção ou fabrico ilícitos de estupefacientes ou substâncias psicotrópicas, é punido com pena de prisão de um a cinco anos”. Se repararmos que na Tabela VI estão referidas substâncias que são solventes/reagentes comuns em qualquer laboratório de investigação/demonstração ou mesmo em laboratórios de escolas, como por exemplo a acetona, o tolueno, o permanganato de potássio, o ácido clorídrico ou o éter etílico, constata-se que a quantidade de pessoas ou instituições em possível transgressão é enorme. É verdade que o mesmo Decreto-Lei prevê, no número dois do Artigo 4º, a possibilidade de pedir à Direcção Geral do Comércio Externo a autorização para importação ou exportação dos referidos produtos, e no número 7 do mesmo Artigo o licenciamento de instalações onde se fabriquem os produtos, mas nada prevê para a detenção dos referidos compostos em laboratórios de investigação/demonstração.

Pode argumentar-se que o número 2 do Artigo 22º diz que, para que seja considerada a prevaricação é necessário “saber que os referidos produtos são ou vão ser utilizados com fins ilícitos”, mas tal parece não ser

justificação suficiente: de facto, é do conhecimento público pelo menos um caso de intervenção da Autoridade de Segurança Alimentar e Económica (ASAE) em laboratórios universitários, com ameaça de encerramento dos mesmos, fundamentada nesta legislação.

Neste sentido, seria fundamental e da máxima urgência que fosse efectuado um aditamento ao referido Decreto-Lei que previsse os laboratórios de investigação/demonstração e os laboratórios escolares como casos de excepção, eventualmente fixando os montantes máximos que seria possível deter sem violar a lei. Tal tem sido a prática usual. Por exemplo, na Lei nº66/2007 de 28 de Novembro sobre Armas Químicas, existe uma ressalva ao uso de compostos químicos referidos nas respectivas listas com fins não proibidos pela Convenção sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Armazenagem e Utilização de Armas Químicas e sobre a Sua Destruição quando se destinem a “actividades industriais, agrícolas, de investigação, médicas, farmacêuticas ou outras realizadas com fins pacíficos” (i) da alínea I) do Artigo 3º.

Esperando que este problema seja merecedor da atenção de V. Ex.<sup>a</sup>, a Sociedade Portuguesa de Química fica ao dispor para contribuir para a solução do mesmo.

Com os meus melhores cumprimentos,

Paulo Ribeiro Claro

Secretário-Geral da SPQ

### DESCOBERTO NOVO MATERIAL COM A ESPESSURA DE UM ÁTOMO

O grafeno não é o único material capaz de existir isolado na forma de filme com a espessura de um átomo. De acordo com uma equipa de investigação Alemã, o tão estudado material de carbono partilha agora essa distinção com o nitreto de boro (*Nano Letters*, DOI 10.1021/nl9011497).

Já há muito tempo que os cientistas previam que folhas de materiais com apenas um átomo de espessura, como o grafeno, se enrolariam espontaneamente formando tubos ou outras superfícies curvas se, de facto, tais filmes superfinos fossem possíveis de obter.

No entanto, há poucos anos atrás, investigadores mostraram que, não só é possível obter folhas de grafeno da espessura de um átomo, separando-as da grafite, como também é fácil de fazê-lo.

Essa descoberta gerou uma explosão de estudos que revelaram surpreendentes e úteis propriedades mecânicas, electrónicas e químicas do grafeno (*Chemical & Engineering News* **87** (9) (2009) 14).

Existem muitos outros tipos de monocamadas formadas com espessura atómica sobre suportes sólidos. Mas, ao contrário do grafeno, não é possível separar de uma forma intacta esses filmes dos suportes respectivos.

Agora, Jannil C. Meyer, Ute Kaiser e seus colaboradores na Universidade de Ulm, demonstraram que é possível também obter filmes de nitreto de boro com um átomo de espessura.

Estes investigadores prepararam amostras microscópicas de nitreto de boro hexagonal (h-BN) contactando cristais finos de h-BN com fita adesiva, um método normalmente usado para obtenção de filmes de grafeno. De seguida, transferiram os pequenos cristais obtidos com espessura de poucos átomos para uma grelha de microscopia, um suporte que permite manter suspensos sobre os orifícios da grelha secções de cristais relativamente grandes (com milhões de átomos).

Expondo a amostra ao feixe de um microscópio electrónico de transmissão, os investigadores ejectaram átomos da estrutura dos cristais até ficarem com uma monocamada com a espessura de um átomo.

O grupo controlou a velocidade à qual o feixe removia átomos do filme ajustando a intensidade do feixe e as condições de obtenção de imagem.

Foram capazes de analisar o processo de remoção atómica através do registo de imagens e vídeos de resolução atómica.

Entre outras descobertas, a equipa observou que o feixe de electrões remove uma camada atómica de cada vez, pela formação de lacunas com a forma triangular e de outros polígonos.

O físico da Universidade de Manchester, Kostya S. Novoselov, refere que este estudo fornece informações sobre as propriedades mecânicas e de formação de defeitos no nitreto de boro e salienta-o como “um importante marco no nosso conhecimento das propriedades dos cristais bidimensionais”.

(adaptado de *Chemical & Engineering News* **87** (23) (2009) 8)

Helder Gomes



Sociedade  
Portuguesa  
de Química

COLABORE CONNOSCO !

FAÇA PARTE DO CONCEITUADO LEQUE DE AUTORES, QUE JÁ ESCREVEU E ESCREVE, PARA O QUÍMICA, E AJUDE-NOS A ENRIQUECER O MUNDO DA QUÍMICA!

## IMAGINAÇÃO / INOVAÇÃO – IV ENCONTRO DO D. JOÃO V

Porque o processo de imaginação e inovação não está esgotado, pelo contrário, aplicando-se actualmente e cada vez mais em todas as actividades da vida humana, propusemos aos nossos alunos que fossem à conquista do conhecimento (que a passividade não é aliada do mesmo), e que, através da imaginação, ousassem inovar.

Neste IV Encontro, mostrámos a quem nos visitou o processo imaginação-criatividade-conhecimento-inovação e o resultado do mesmo. Assim, nos dias 25, 26 e 27 de Março, o Instituto D. João V dinamizou um vasto conjunto de actividades dirigidas à própria comunidade escolar, mas também aos alunos do 1.º Ciclo da sua área pedagógica.

Do programa, constou a realização de exposições permanentes, dramatizações, concursos em torno da língua portuguesa, acções de formação/ateliês, actividades físicas, sessões de cinema e outras actividades científicas e culturais, nomeadamente a apresentação pública de diversas Áreas de Projecto do 12.º ano - no âmbito da Química, da Física e da Biologia - a Feira do Livro e o encontro com um escritor.

*A Imaginação e Inovação na Química e na Física*, foi o título da exposição interactiva preparada e apresentada por alunos dos 10.º e 12.º anos, no Laboratório de Química. Nela, os alunos tiveram a oportunidade de relacionar, com a Química e com a Física, algumas das actividades que se fazem no dia-a-dia.

Foi feita a apresentação pública dos projectos desenvolvidos no âmbito das Áreas de Projecto do 12.º ano. Produção de biogás e de fertilizantes a partir de excrementos de suínos e divulgação deste método de tratamento de efluentes de suiniculturas; lavagem do biogás com um lavador de gases construído pelos alunos;



construção de um calorímetro para determinação de poderes caloríficos de vários gases (butano e biogás); determinação da massa volúmica do biogás.



Divulgação do estudo sobre o percurso do leite, desde que sai da ordenha até chegar ao mercado; divulgação de alguns processos físico-químicos e bioquímicos associados à produção de derivados do leite; produção de vários tipos de iogurtes e de leites fermentados, de manteiga, de queijo *brunost*, de queijo fresco, de *Kefir*, de iogurteiras/queijeiras com materiais reutilizados; realização de diversas análises químicas ao leite; construção do modelo molecular da lactose.



Estudo da composição de alguns cosméticos; divulgação de algumas reacções químicas e processos físicos e químicos usados na produção dos cosméticos; produção de uma linha de cosméticos naturais constituída por óleos essenciais de citrinos, cremes hidratantes, máscaras hidratantes, bálsamos para os lábios, sabonetes, loções faciais, loções para homem, cera depilatória...



Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares; divulgação das vantagens e inconvenientes da produção intensiva de biodiesel; estudo do rendimento da produção de biodiesel e glicerol; determinação das características do biodiesel tais como a densidade relativa, poder calorífico, *flash point*, ponto de congelação.



Produção de licores, divulgação de alguns dos efeitos das bebidas alcoólicas na sociedade, no cérebro e noutros órgãos do corpo humano; determinação da percentagem de álcool em várias bebidas por destilação fracionada; estudo de algumas reacções químicas relacionadas com a produção de bebidas alcoólicas, nomeadamente a fermentação alcoólica; simulação do "Teste do Balão", por reacção do etanol com dicromato de potássio, para identificar pessoas alcoolizadas.



Os alunos do 10.º ano, do curso de Ciências e Tecnologia, prepararam também algumas actividades experimentais para os visitantes tais como: Princípios da utilização das fibras ópticas; Demonstração do princípio de Arquimedes; Efeito da variação da pressão sobre o volume de uma mistura de gases; Transformação de um sinal sonoro num sinal eléctrico e comparação de sons puros com sons complexos.



### CATALISADOR SINTÉTICO MIMETIZA O PROCESSAMENTO NATURAL DE HIDROGÉNIO

Através da construção de um modelo de centro activo característico de uma enzima natural, uma equipa de Químicos da Universidade de Illinois obteve uma forma de compreender o processamento natural de hidrogénio.

Os investigadores há muito se interrogam sobre a capacidade da Natureza em usar núcleos comuns e baratos como ferro, níquel e enxofre com um desempenho catalítico semelhante ao observado em metais raros e muito mais dispendiosos.

Particularmente, destaca-se o caso de duas enzimas – hidrogenase ferro-ferro e hidrogenase níquel-ferro – que funcionam como processadores de hidrogénio, da mesma forma que, por exemplo, a platina.

Thomas B. Rauchfuss, Químico da Universidade de Illinois afirma que “A Natureza baseia a sua pró-

pria economia de hidrogénio numa complexa e elaborada estrutura.

O nosso trabalho consiste em descobrir o processo e gerar simulações do centro activo catalítico que interage com o substrato de hidrogénio”.

O modelo assim construído de um complexo níquel-ferro é pioneiro na inclusão de um ligando de ponte de hidreto, que se revela um componente essencial do catalisador.

“Através de uma melhor compreensão do mecanismo de funcionamento do centro activo de níquel-ferro da hidrogenase, pretende-se desenvolver novos catalisadores sintéticos para diferentes aplicações”, afirma o estudante de graduação Bryan E. Barton, principal autor do estudo.

O estudante de graduação e co-autor Matthew Whaley acrescenta “O estudo de hidrogenases oferece um grande potencial no contexto do desenvolvimento da economia de hidrogénio, nas áreas da energia verde e das células de biocombustível.

A construção deste modelo que contém um ligando de hidreto demonstrou que o comportamento destes catalisadores naturais pode ser compreendido e optimizado.

A equipa de investigação (que inclui a cristalógrafa Danielle L. Gray) apresentou o seu trabalho no *Journal of the American Chemical Society*.

(adaptado de *ScienceDaily*  
www.sciencedaily.com/  
releases/2009/05/090518121002.  
htm, acedido em 24/05/2009)

Paulo Brito

## Impact at the Interfaces

Sister Journals of *Angewandte Chemie* (Impact Factor 2006: 10.232)  
Published on behalf of The Editorial Union of Chemical Societies (EUChemSoc)

Since 2000  
**Where Chemistry Meets Life Science**  
**ChemBioChem**  
Impact Factor (2006): 4.100  
For more information, please visit [www.ChemBioChem.org](http://www.ChemBioChem.org)

Since 2000  
**A Successful Concept**  
**ChemPhysChem**  
Impact Factor (2006): 3.449  
For more information, please visit [www.ChemPhysChem.org](http://www.ChemPhysChem.org)

Since 2006  
**Chemistry Enabling Drug Discovery**  
**ChemMedChem**  
For more information, please visit [www.ChemMedChem.org](http://www.ChemMedChem.org)

Coming Soon in 2008  
**Chemistry & Sustainability Energy & Materials**  
**ChemSusChem**  
For more information, please visit [www.ChemSusChem.org](http://www.ChemSusChem.org)

Subscribe now!  
cs-journals@wiley.com (USA/Canada)  
service@wiley-vch.de (Germany/Austria/Switzerland)  
cs-journals@wiley.co.uk (all other areas)

EUChemSoc | InterScience | WILEY-VCH

## Communicating Chemistry

“Communications are an important complement to the Full Papers in *Chemistry - A European Journal*. This change makes the journal even more attractive to younger authors, providing them with an ideal location of the rapid communication of urgent results.”  
Jan-Erling Backvall

ISSN: 0947-6539 (print), 1521-3765 (online)  
2008. Volume 14. 36 issues

**High ISI Impact Factor: 5.015 (2006)**

**Good reasons to publish in *Chemistry - A European Journal***

- New in 2008: Communications and Reviews
- Top quality contributions covering all areas of chemistry and related fields
- A truly international journal - Submissions from about 50 different countries
- Over 10000 pages of top quality chemistry

Geographical Distribution of Published Articles in 2007

Submitted Papers According to Origin of Submission 2007

Submit your next excellent manuscript to *Chemistry - A European Journal* through **manuscript press**

Chemistry - A European Journal is owned and supported by 14 European chemical societies and supported by **ACES**

Customer Service:  
cs-journals@wiley.com (North and South America)  
service@wiley-vch.de (Germany/Austria/Switzerland)  
cs-journals@wiley.co.uk (all other areas)

WILEY-VCH | InterScience | www.chemeurj.com

PROBLEMAS DE PREPARAÇÃO PARA AS OLIMPIADAS INTERNACIONAIS DE QUÍMICA (III)

Concluímos aqui a publicação da série de problemas reunida pela Sociedade Real de Química do Reino Unido. Séries mais antigas e respostas podem ser encontradas em [www.rsc.org/olympiad](http://www.rsc.org/olympiad).

SÍNTESE DA FEXOENADINA

Os anti-histamínicos são tomados para reduzir os efeitos de reacções alérgicas no organismo. O medicamento fexofenadina é usado para tratar os espirros, escorrimento nasal e irritação dos olhos que afectam as pessoas que sofrem de febre dos fenos, sem causar sonolência.

A fexofenadina, cuja estrutura se mostra abaixo, é vendida sob a forma de sal hidrocloreto em que cada comprimido contém 112 mg de fexofenadina correspondendo a 120 mg do seu sal com HCl.

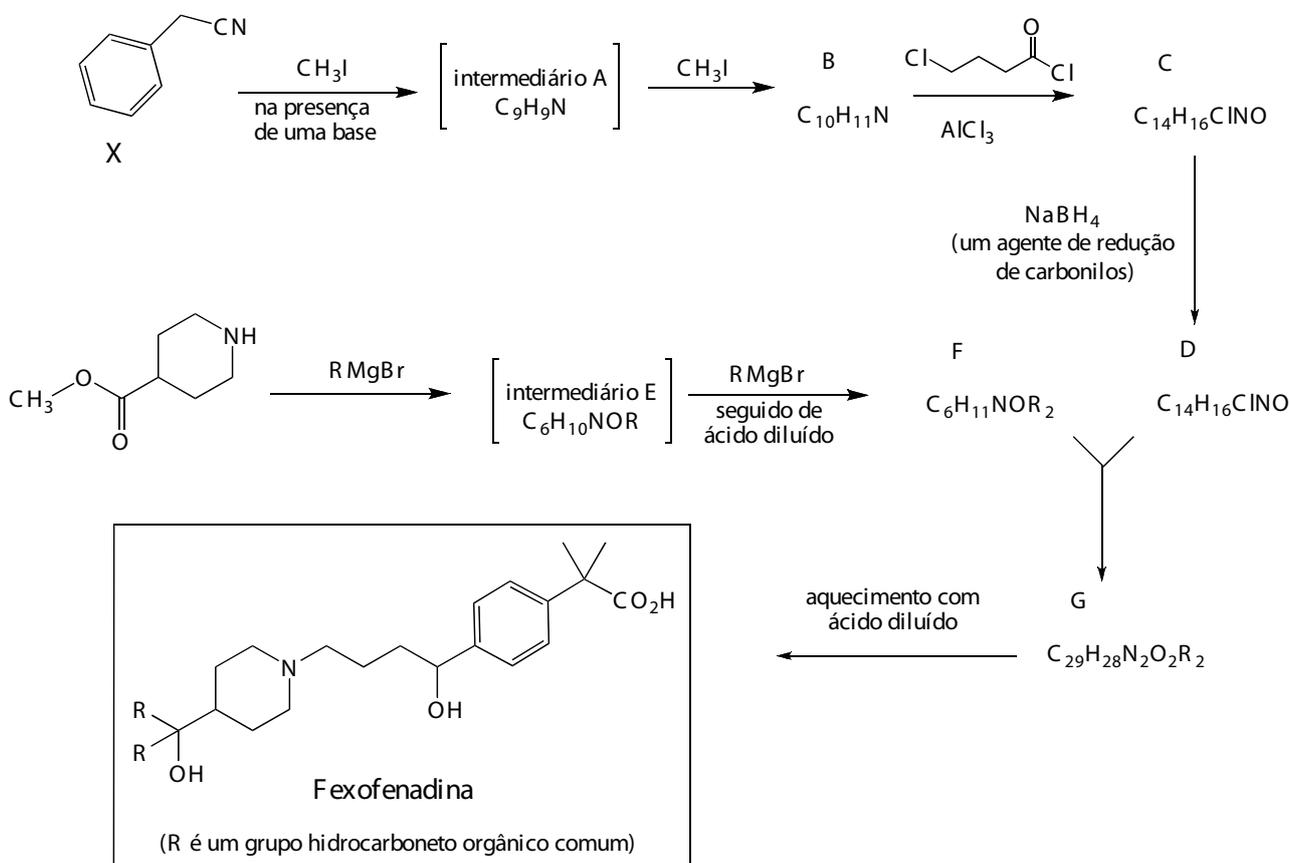
- a)
- Assinala com um círculo na estrutura da fexofenadina o átomo que será protonado aquando da formação do sal.
  - Considerando que 112,00 mg de fexofenadina estão contidas em 120,14 mg do sal, calcula a massa molecular relativa da fexofenadina.
  - A partir da resposta à alínea anterior, sugere qual o grupo orgânico comum R presente na estrutura da fexofenadina abaixo.

O esquema abaixo mostra uma síntese da fexofenadina.

- b) Desenha a estrutura do material de partida X e indica que átomos de hidrogénio são removidos pela base no primeiro passo da síntese.
- c) Desenha as estruturas dos compostos /intermediários A a G.

ANÁLISE

- a)
- A fexofenadina é vendida como sal hidrocloreto (HCl). Observando a estrutura da molécula deste medicamento, conclui-se que será o átomo de azoto do grupo amina que será protonado.



A estrutura da fexofenadina é dada aos candidatos na qual duas partes da molécula foram abreviadas pelo símbolo "R". Se a massa molecular da fexofenadina for conhecida, pode deduzir-se qual o grupo funcional representado por "R".

ii) É dito que 112,00 mg da molécula de medicamento estão presentes em 120,14 mg do sal, pelo que a massa restante (8,14 mg) deve ser a massa de HCl. Podemos assim calcular o número de moles de HCl presentes.

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ moles HCl} &= \frac{\text{massa de HCl}}{\text{massa molar(HCl)}} = \frac{8,14 \times 10^{-3} \text{ g}}{36,5 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= 2,23 \times 10^{-3} \text{ moles} \end{aligned}$$

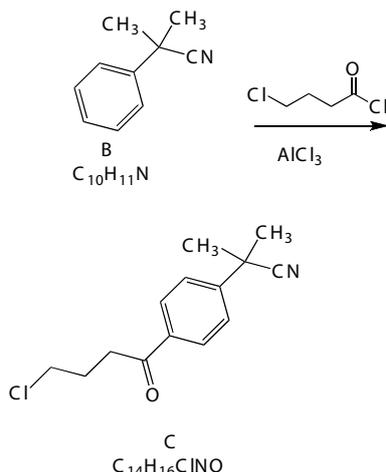
Como fexofenadina e HCl se encontram na proporção molar de 1:1, o número de moles de fexofenadina é também  $2,23 \times 10^{-3}$ . Podemos agora calcular a massa molar da fexofenadina.

$$\begin{aligned} \text{Massa molar (fexofenadina)} &= \frac{\text{massa de fexofenadina}}{\text{número de moles}} = \frac{112,00 \times 10^{-3} \text{ g}}{2,23 \times 10^{-3} \text{ moles}} \\ &= 501,6 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

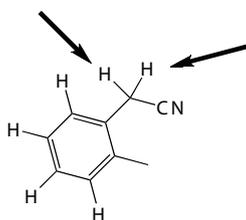
iii) A fórmula da fexofenadina é  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{R}_2$ , com uma massa molar de 347,4 mais a massa de dois grupos R. Como a massa molar tem que ser igual a 501,6, a massa molar de cada grupo R é portanto 77,1. A identidade do grupo R é de facto  $\text{C}_6\text{H}_5$ , ou seja, um grupo fenilo.

Os candidatos são depois questionados sobre o esquema de síntese, no qual as estruturas de alguns intermediários estão em falta. Mostra-se o esqueleto de carbono da molécula de fexofenadina, pelo que se alguma das reacções não for familiar, a estrutura pode ser usada como um guia útil.

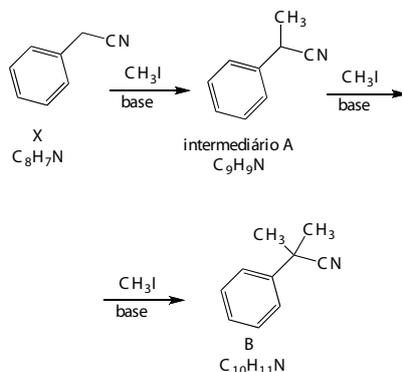
b) A molécula **X** possui átomos H nos carbonos do anel aromático e também no carbono adjacente ao grupo nitrilo. Se for localizado o esqueleto de **X** na molécula final, concluímos que os dois grupos metilo introduzidos neste passo foram ambos incorporados nesta posição e não em nenhuma das posições do anel. Isto dá-nos também uma pista importante sobre os protões que são re-



movidos pela base. De facto, o grupo nitrilo estabiliza o anião formado quando estes protões (identificados abaixo) são removidos pela base.



c) Como se explicou na alínea b) a base remove os protões do carbono adjacente ao nitrilo, e o anião formado reage então com o iodoetano. Isto pode acontecer duas vezes, dado que há dois protões que podem ser removidos. A partir das fórmulas moleculares, verifica-se que cada passo que conduz a **A** e depois a **B** envolve a adição de  $\text{CH}_2$ . Observado o produto final, conclui-se que os dois grupos metilo se encontram ambos localizados nesta posição próxima do anel aromático.



A conversão de **B** em **C** envolve a adição de  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OCl}$ . Os candidatos po-

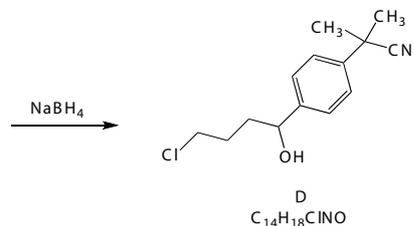
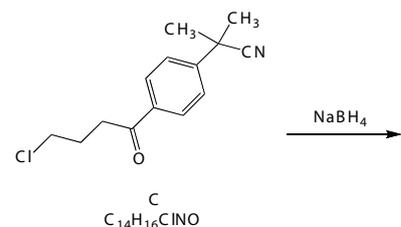
dem reconhecer os reagentes de uma acilação de Friedel-Crafts de um anel benzénico.

Observando a estrutura da fexofenadina, pode concluir-se que o anel aromático está dissubstituído em carbonos de posições opostas.

Não há, portanto, ambiguidade sobre a posição onde o novo grupo precisa ser introduzido. Podemos ainda dizer que o átomo de oxigénio se liga ao átomo de carbono adjacente ao anel.

É dito que o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) reduz os grupos carbonilos e que a fórmula molecular aumenta de dois átomos de hidrogénio.

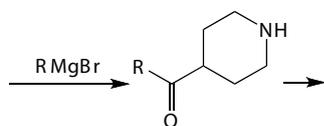
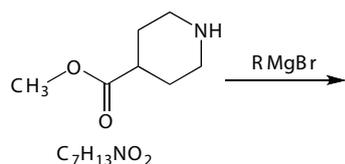
Assim, a cetona é reduzida a um álcool secundário neste passo.



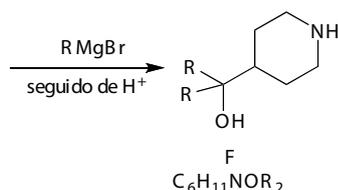
**E** é formado pela adição de  $\text{R-MgBr}$  ao éster mostrado. Tal reagente pode ter sido encontrado antes como um reagente de Grignard, que atacará carbonilos.

As fórmulas moleculares mostram a perda de  $\text{CH}_3\text{O}$  e a incorporação de R, formando **E**, e uma posterior integração de mais R e de um átomo de H para formar **F**.

Olhando mais para a frente, no esquema global de síntese, para a estrutura da fexofenadina e para a localização do anel de seis membros contendo o azoto, pode concluir-se que os dois grupos R acabam ambos na posição mostrada na figura da página seguinte.

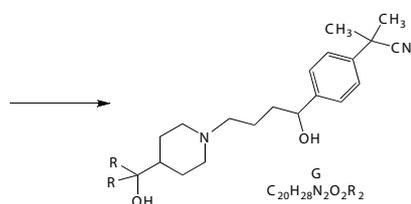
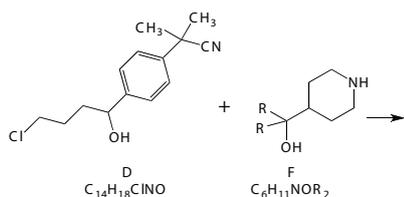


intermediário E  
 $C_6H_{10}NOR$



O acoplamento das moléculas **D** e **F** produz **G**, que contém o mesmo número de átomos de carbono que a fe-xofenadina.

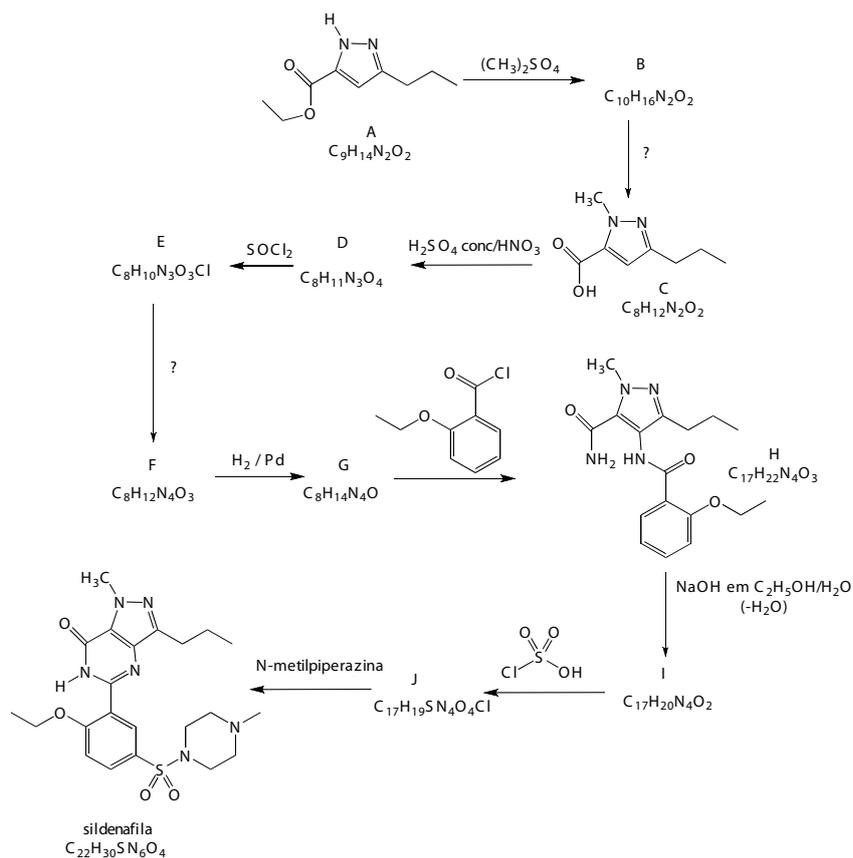
O esqueleto de carbono de **G** deve ser pois idêntico ao do produto final. Nesta reacção ocorre o ataque de uma amina a um cloroalcano, numa reacção de substituição nucleófila.



Para confirmar a estrutura de **G**, observa-se que o último passo envolve a hidrólise ácida do grupo nitrilo para formar o ácido carboxílico da fe-xofenadina.

## A SÍNTESE DE VIAGRA®

O esquema reaccional que se mostra abaixo é baseado na primeira síntese da sildenafil. Este é o ingrediente activo de Viagra, o medicamento usado para o problema da “disfunção eréctil do homem”. Note-se que os subprodutos não estão necessariamente indicados neste esquema.



a) Desenha as estruturas dos intermediários **B**, **D**, **E**, **F**, **G**, **I** e **J**.

b) i) Sugere o(s) reagente(s) adequado(s) para a conversão de **B** em **C**.  
ii) Sugere um reagente adequado para a formação de **F** a partir de **E**.

c) Na formação de **I** a partir de **H**, o primeiro passo no mecanismo é uma desprotonação pela solução de hidróxido de sódio. Na folha de respostas, indica claramente qual o hidrogénio que é removido pela base.

d) Deduz a estrutura da N-metilpiperazina, o reagente necessário para

converter **J** em sildenafil.

O composto **A** é de facto preparado pela reacção entre hidrazina,  $N_2H_4$ , e o reagente **K**, segundo a reacção abaixo, com os coeficientes estequiométricos adequados.



e) i) Desenha a estrutura da hidrazina.  
ii) Sugere uma estrutura para **K**.

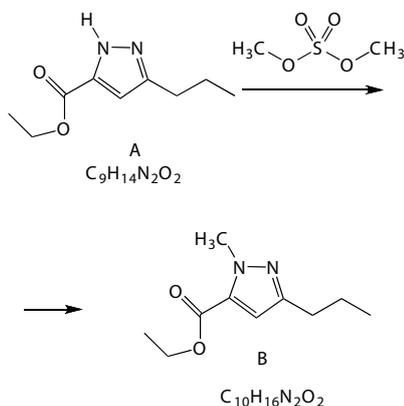
## ANÁLISE

Nesta questão sobre síntese orgânica usa-se uma sequência, passo-a-passo, de reacções para transformar uma molécula de partida simples numa determinada molécula-alvo.

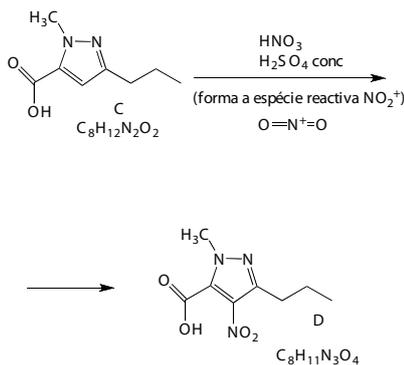
Aos candidatos é pedido que deduzam as estruturas dos intermediários em falta: a chave para resolver este puzzle é juntar toda a informação contida na pergunta e não entrar em pânico se algum dos reagentes não for familiar. Encorajamos os estudantes a manterem o máximo da estrutura de carbono intacta e a procurarem apenas os novos elementos que vão aparecendo no decurso da síntese.

a) Para reagentes familiares pode ser possível deduzir o produto de uma reacção sem informação adicional. Contudo, para reagentes que não são familiares, as fórmulas moleculares podem ser usadas para deduzir que novos átomos vão sendo introduzidos na estrutura. A posição destes novos átomos na estrutura pode muitas vezes ser identificada observando as estruturas que vão aparecendo mais tarde na síntese.

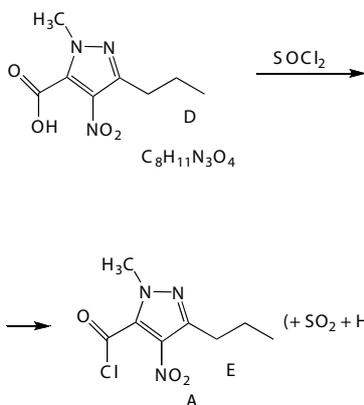
**Intermediário B:** O reagente pode não ser familiar, mas a partir das fórmulas moleculares de **A** e **B**, pode deduzir-se que foi adicionado  $\text{CH}_2$ . A partir da estrutura **C** pode observar-se que um dos átomos de azoto tem agora ligado um grupo metilo, pelo que o reagente deve metilar este azoto.



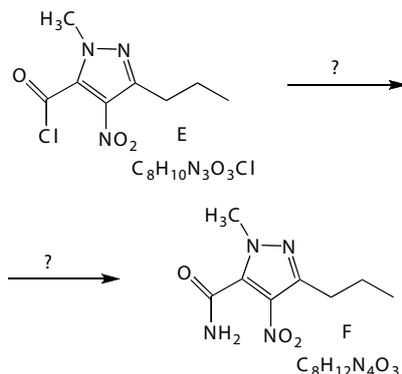
**Intermediário D:** A partir das fórmulas conclui-se que foi adicionado  $\text{NO}_2$  enquanto que um H é perdido quando se vai de **C** para **D**. A combinação de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado pode ter sido encontrada antes como um agente de nitração. Olhando mais para a frente para **H** na sequência reaccional, pode constatar-se que é adicionada uma ligação C-N ao esqueleto da pirrole, pelo que a nitração deve ocorrer nesta posição.



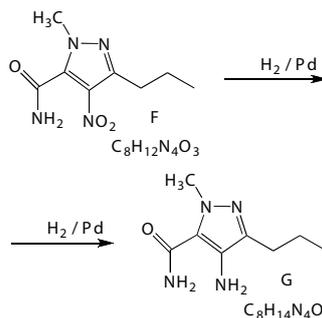
**Intermediário E:** De **D** para **E**, é adicionado Cl enquanto que se perde OH. O cloreto de sulfonilo é rotineiramente usado para converter ácidos carboxílicos em cloretos de ácidos (ou cloretos de acilo).



**Intermediário F:** De **E** para **F**, é adicionado  $\text{NH}_2$ , enquanto que se perde Cl. Novamente, observando a estrutura de **H**, verifica-se que se encontra presente um grupo formamida  $\text{C}=\text{O}(\text{NH}_2)$  onde se encontrava até então um cloreto de acilo, o que ajuda a deduzir a estrutura de **F**.



**Intermediário G:** De **F** para **G**, são adicionados dois átomos de hidrogénio e perdem-se dois oxigénios. **H** apenas difere por ter uma amina no lugar do grupo nitro. Olhando para a estrutura do reagente (cloreto de acilo) usado no passo seguinte da síntese, pode deduzir-se a estrutura de **G**.  $\text{H}_2$  reduz portanto o grupo nitro a uma amina primária.

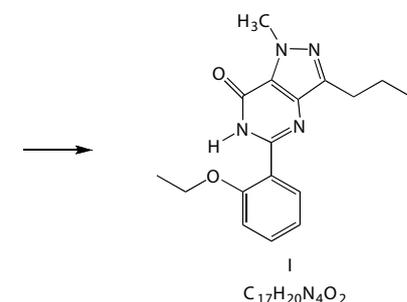
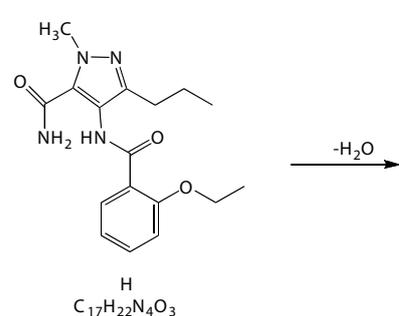


Deve ser realçado que não é necessário realizar este procedimento de forma rígida, percorrendo todas as estruturas por ordem alfabética.

Por exemplo, se a estrutura de **F** não for ainda conhecida, deve mesmo assim ser possível deduzir a estrutura de **G** andando para trás a partir da estrutura de **H**.

Removendo a parte da molécula que é claramente introduzida pelo reagente cloreto de acilo pode descobrir-se a amina primária **G**.

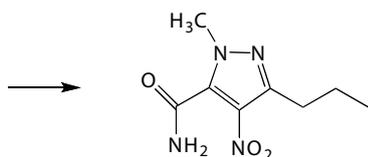
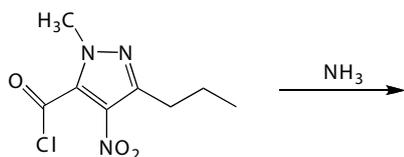
**Intermediário I:** É dito que a desidratação (perda de  $\text{H}_2\text{O}$ ) de **H** dá origem a **I**. Olhando mais para a frente, para a estrutura da sildefanila, conclui-se que se forma um anel a partir das duas aminas e que se perde  $\text{H}_2\text{O}$  a partir desta parte da molécula. Mesmo que se não esteja seguro acerca do mecanismo, há um número suficiente de pistas para deduzir a estrutura de **I**.



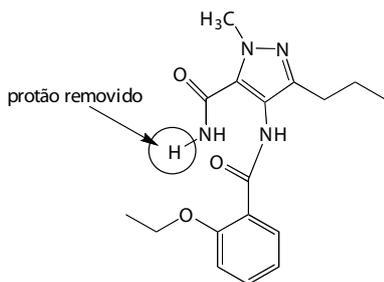
**Intermediário J:** De **I** para **J** incorpora-se  $\text{SO}_2\text{Cl}$  e perde-se H na fórmula molecular. Olhando para a estrutura da sildefanila conclui-se onde é que o enxofre se liga à molécula.

b) i) Após a dedução da estrutura de **B**, os candidatos devem ser capazes de reconhecer que a transformação de **B** para **C** envolve a hidrólise de um éster a ácido carboxílico. A hidrólise de um éster pode ser realizada sob condições ácidas ou básicas.

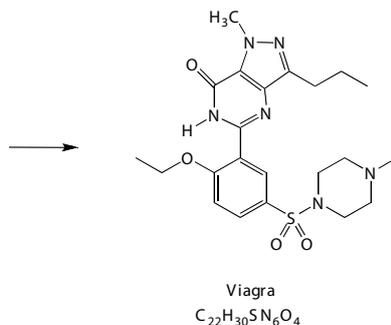
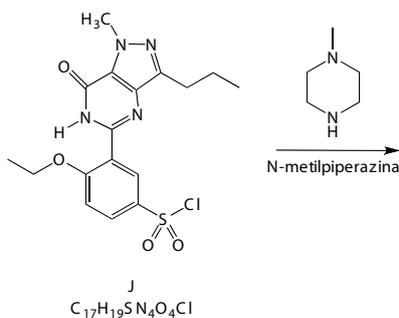
ii) A transformação de **E**, um cloreto de acilo, em **F**, uma amina, requer o uso de amoníaco.



c)

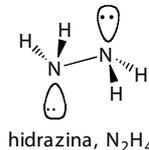
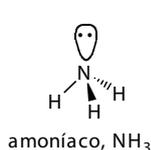


d) Olhando para a estrutura da sildenafil conclui-se que há um anel de seis membros contendo dois átomos de azoto (um dos quais tem ligado um grupo metilo). Nos dois passos reaccionais, indo de **H** para **J**, nenhum dos reagentes usado poderia possivelmente fornecer esses átomos. Portanto, a estrutura da N-metilpiperazina pode ser deduzida.

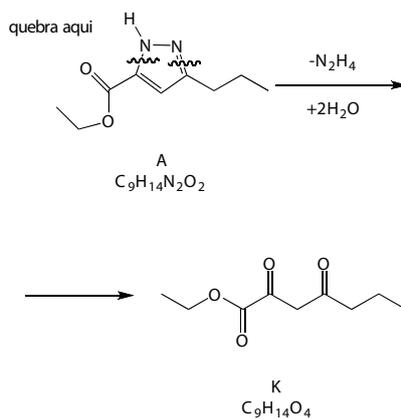


e)

i) A estrutura piramidal do amoníaco, na qual o azoto tem três ligações a hidrogénios e um par isolado, deve ser familiar. Na hidrazina, os dois átomos de azoto são piramidais e estão ligados directamente um ao outro.



ii) A estrutura de **K** pode obter-se andando para trás a partir de **A**, removendo os dois átomos de azoto que provêm da hidrazina. Dado que são produzidas duas moléculas de água, os dois átomos de oxigénio devem estar incorporados na estrutura de **K**.

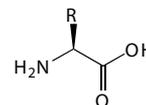


## TOXINAS DE CARACÓIS DE CONE

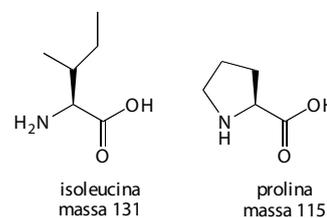
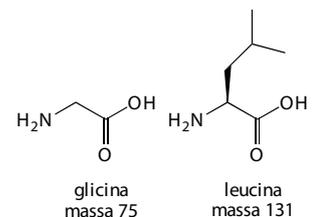
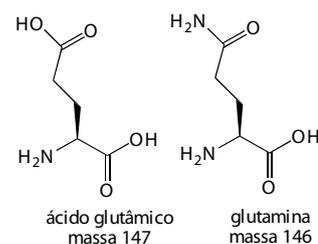
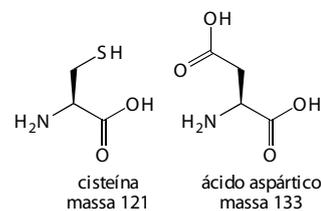
Os caracóis de cone são predadores que usam veneno para capturar as presas.

As espécies tóxicas no veneno são polipeptídeos. As toxinas dos caracóis de cone têm interesse farmacológico porque são usadas como materiais de partida para o desenvolvimento de novos anestésicos. Há muitos grupos de investigação que trabalham na identificação das sequências de aminoácidos de novas toxinas de caracóis de cone.

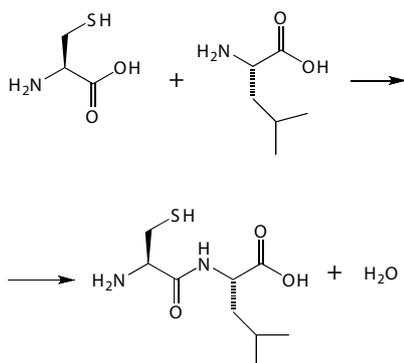
Os polipeptídeos são polímeros de aminoácidos; as estruturas e massas relativas de alguns aminoácidos são mostradas abaixo:



Estrutura geral de um aminoácido. Cada um tem um grupo R diferente

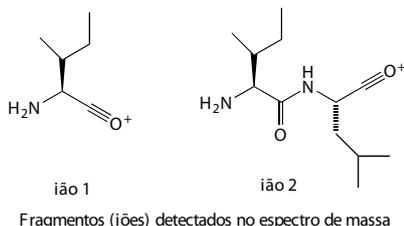
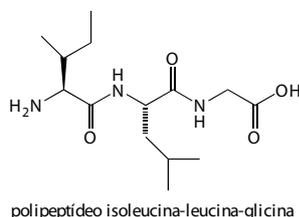


Quando os aminoácidos formam um polipeptídeo, forma-se uma ligação amina com perda de água:



Em sistemas biológicos a função de um polipeptídeo depende da ordem dos aminoácidos na sequência. Por convenção, o desenho de uma estrutura de um polipeptídeo começa com a escrita do grupo amino à esquerda. Assim, a sequência do polipeptídeo mostrado acima é cisteína-leucina e NÃO leucina-cisteína.

Os polipeptídeos são muitas vezes sequenciados usando espectrometria de massa. Num espectrômetro de massa o polipeptídeo é quebrado em fragmentos sendo que as ligações amida são as mais prováveis de serem quebradas. Por comparação das massas de diferentes íons formados é possível determinar a sequência de aminoácidos. Os íons mais detectados na fragmentação de um polipeptídeo isoleucina-leucina-glicina mostram-se abaixo:



Em todas as partes desta questão devem ser usadas as massas dos isótopos mais comuns de cada um dos elementos: 12 para C, 14 para N, 16 para O e 1 para H.

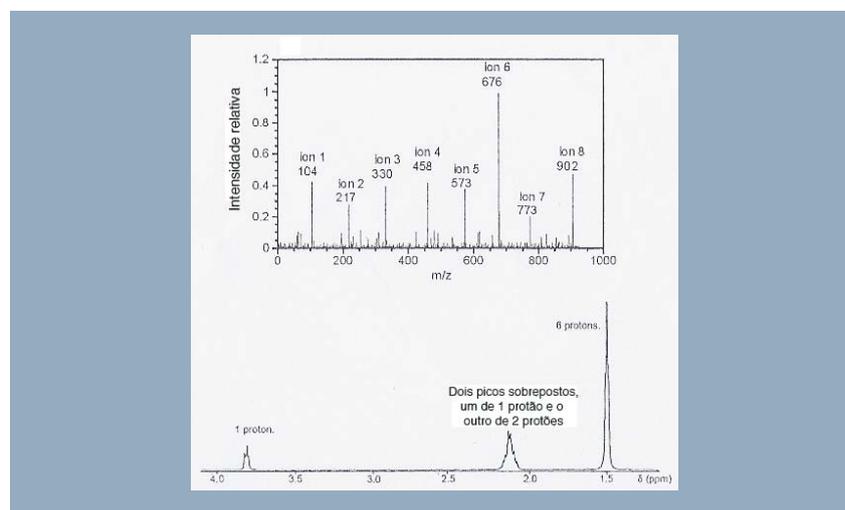
- a)
- Qual é a massa do polipeptídeo isoleucina-leucina-glicina ?
  - Qual é a massa do **ião 1** ?
  - Qual é a massa do **ião 2** ?

Um polipeptídeo **X**, de massa 976, foi isolado de um caracol de cone. Descobriu-se, por análise química, que tem a seguinte composição de aminoácidos:

2x cisteína, 1x ácido aspártico, 1x ácido glutâmico, 1x glicina, 1x isoleucina, 1x leucina e 1x prolina.

- b) Quantas sequências únicas de polipeptídeos se podem formar usando todos estes aminoácidos ?

O espectro de massa de fragmentação de **X** e o espectro de <sup>1</sup>H-RMN do terceiro aminoácido da sequência são mostrados abaixo. Nas condições usadas para obter o espectro de RMN não se observam quaisquer picos de prótons de NH<sub>2</sub> ou de COOH.



- c) Os dois últimos aminoácidos na sequência são ácido glutâmico-glicina. Qual é a sequência dos 7 primeiros aminoácidos ? [As estruturas e massas dos aminoácidos são mostradas acima].

### ANÁLISE

Esta questão de química biológica envolve a interpretação de dados grá-

ficos. As moléculas de polipeptídeos podem não ser familiares para muitos candidatos mas há pistas nas partes iniciais da questão que devem ajudar a encontrar a solução das seções seguintes.

- a) É possível resolver todas as partes da alínea a) desta questão encontrando o número de cada tipo diferente de átomos em cada composto e depois multiplicar pela massa atômica adequada. Em muitos casos este método dá erros, em particular é fácil cometer um erro de contagem dos prótons em cada composto. Uma abordagem alternativa é usar as massas e estruturas dos aminoácidos dados na questão. Isto é também útil para a resolução das várias alíneas do problema.

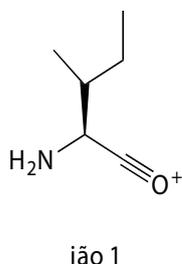
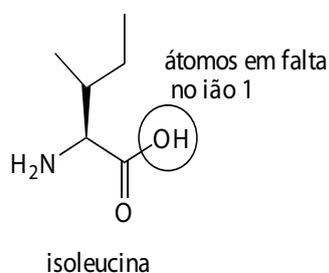
- i) Quando se forma um polipeptídeo a partir de dois aminoácidos perde-se uma molécula de água, assim:

$$M_r(\text{polipeptídeo com dois aminoácidos}) = M_r(\text{aminoácido1}) + M_r(\text{aminoácido2}) - M_r(\text{H}_2\text{O})$$

Cada vez que se adiciona um aminoácido ao polipeptídeo perde-se outra molécula de água, assim:

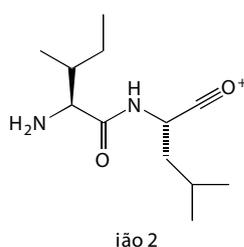
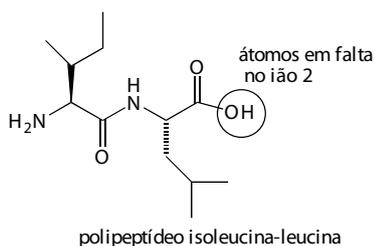
$$M_r(\text{polipeptídeo isoleucina-leucina-glicina}) = M_r(\text{isoleucina}) + M_r(\text{leucina}) + M_r(\text{glicina}) - (2 \times M_r(\text{H}_2\text{O}))$$

- ii) A massa do **ião 1** pode ser determinada por comparação com a estrutura dada para a isoleucina:



$$M_r(\text{ião 1}) = M_r(\text{isoleucina}) - M_r(\text{OH})$$

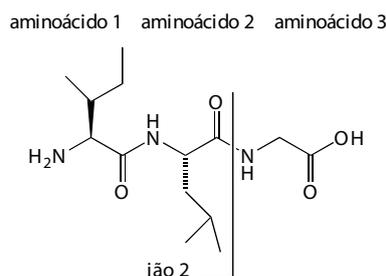
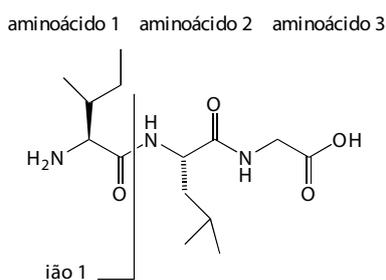
iii) De modo semelhante à parte ii), a massa do **ião 2** pode ser encontrada por comparação com a estrutura de um polipeptídeo isoleucina-leucina:



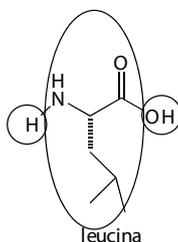
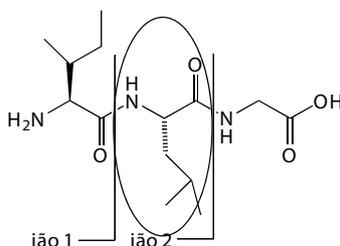
b) O número de diferentes permutações é 9! (porque há 9 aminoácidos – 9! é  $9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$ ) dividido por 2! (o número de diferentes arranjos dos dois aminoácidos cisteína). Isto dá um total de 181440 seqüências diferentes!

c) O espectro de massa de fragmentação do polipeptídeo de 9 aminoácidos e a identificação dos dois últimos na seqüência são dados nesta secção. Uma forma de resolver este problema é olhar para quais as ligações que são quebradas na frag-

mentação do polipeptídeo de isoleucina-leucina-glicina da alínea a):



Da secção a) sabe-se que  $M_r(\text{ião 1}) = M_r(\text{aminoácido 1}) - M_r(\text{OH})$ , pelo que o primeiro aminoácido na seqüência de 9 aminoácidos deve ser a cisteína ( $M_r = 121$ ). Para descobrir a identidade dos aminoácidos restantes a diferença em massa entre iões consecutivos pode ser usada:



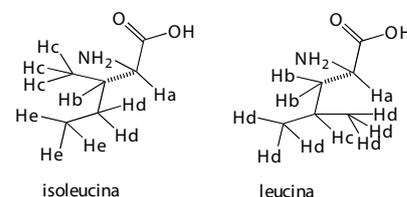
Comparando as regiões rodeadas mostra-se que:

$$M_r(\text{ião 2}) - M_r(\text{ião 1}) = M_r(\text{aminoácido 2}) - M_r(\text{H}_2\text{O})$$

Encontrando as diferenças de massa entre iões consecutivos permite a determinação da seqüência de ami-

noácidos como sendo: 1, cisteína, 2, isoleucina ou leucina, 3, isoleucina ou leucina, 4, glutamina, 5, ácido aspártico, 6, cisteína, e 7, prolina (os aminoácidos 8 e 9 são dados).

Finalmente o espectro de RMN pode ser usado para diferenciar entre isoleucina e leucina na posição 3 da seqüência. O número de picos no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN corresponderá ao número de diferentes vizinhanças químicas do  $^1\text{H}$ . É importante notar que a pergunta estabelece que nas condições usadas para obter este espectro não são visíveis nem os prótons do álcool nem da amina. Os prótons em diferentes vizinhanças químicas são indicados na estrutura abaixo:



O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN dá um total de quatro picos (dois dos quais se sobrepõem), sendo portanto o espectro da leucina. O aminoácido 2 é portanto a isoleucina, sendo o 3 a leucina.

## QUÍMICA DO ALUMÍNIO E VENENO DE RATO

O alumínio metálico reage com vários não-metais para formar compostos simples, binários. Da reação com o fósforo forma-se fosforeto de alumínio, AIP. Este composto tem sido usado como raticida.

O tipo de ligação nos compostos de alumínio depende dos elementos aos quais se liga. Por exemplo, o óxido de alumínio é predominantemente iônico, enquanto que o cloreto de alumínio (de fórmula empírica  $\text{AlCl}_3$ ) tem características de ligação covalente.

a) Quantos electrões de valência possui cada átomo de alumínio numa molécula de  $\text{AlCl}_3$  formada por ligações covalentes ?

Na fase de vapor a  $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ , o cloreto de alumínio existe como uma molécula, **A**, a qual tem  $M_r = 266,66$ .

- b)
- Qual é a fórmula molecular de **A**?
  - Sugere uma estrutura para **A**.
  - Quantos electrões de valência estão em redor de cada átomo de Al na tua estrutura de **A**?

O fosforeto de alumínio é hidrolisado pela água para gerar o gás fosfina altamente tóxico,  $\text{PH}_3$ . A fosfina tem uma estrutura similar ao amoníaco e, como  $\text{NH}_3$ , pode actuar como ligando usando o par de electrões isolado do P.

- c) Escreve uma equação para a hidrólise de AIP.

Tem havido interesse em vários compostos contendo ligações covalentes Al-P como precursores de AIP. Quando igual número de moles de  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  e  $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2$  são misturados num solvente comum a  $25^\circ\text{C}$ , liberta-se hidrogénio gasoso e ocorre a formação de um sólido cristalino branco **B** ( $i\text{-Bu}=(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ;  $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$ ).

- d) Quantos electrões de valência possui o Al quando forma ligações covalentes no composto  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ ?

O espectro de massa de **B** mostra um pico com o máximo valor de  $m/z$  de 864.

- e)
- Com base na resposta à alínea b), sugere uma estrutura para o composto **B**.
  - O composto **B** exhibe isomerismo. Desenha estruturas que mostrem a forma tridimensional dos dois isómeros geométricos de **B**.

Quando é aquecido, o composto **B** converte-se em **C** com a libertação de metilpropano. O espectro de  $^{31}\text{P}$ -RMN de **C** mostra uma só vizinhança para o fósforo, e o espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN mostra igual número de grupos  $i\text{-Bu}$  e  $\text{Ph}_3\text{Si}$ .

- f) Sugere a estrutura do composto **C**.

Quando o composto **C** é aquecido a temperaturas superiores a  $150^\circ\text{C}$ , começa a decompor-se, libertando  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  e um gás **D**. A cerca de  $500^\circ\text{C}$ , o que resta é fosforeto de alumínio.

- g) Identifica o gás **D**.

## ANÁLISE

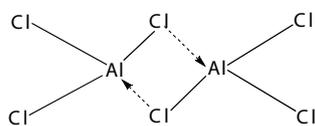
Esta questão incide sobretudo na capacidade de o alumínio aceitar uma ligação dativa de um doador de um par de electrões para completar o seu octeto na camada de valência. A primeira parte desta questão (alíneas a)–d)) foi elaborada para fazer os alunos pensarem sobre esta área da química usando o cloreto de alumínio como modelo. A este nível, requer-se que a maioria dos alunos seja capaz de racionalizar a química de  $\text{AlCl}_3$  em termos da sua estrutura e ligação. Assume-se, portanto, que a estrutura de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  seja conhecida da maioria dos candidatos das Olimpíadas. Na hipótese de os alunos não estarem familiarizados com este composto, espera-se que seja seguido o esquema de raciocínio descrito a seguir.

- a) Numa molécula de  $\text{AlCl}_3$  há apenas 6 electrões na camada exterior do Al e esta situação não está, por isso, de acordo com a regra do octeto.

b)

- i) O valor de  $M_r$  da forma gasosa de cloreto de alumínio sugere a fórmula molecular de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

- ii) A estrutura de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  permite, provavelmente, que os átomos de Al completem o seu octeto, sendo que a única fonte “extra” de electrões é o par isolado dos átomos de Cl. Não há, claramente, electrões suficientes no sistema para permitir o estabelecimento de ligações Al-Al. A resposta à alínea b) ii) é:



- iii) Esta questão confirma simplesmente que a estrutura tem agora 8 electrões na camada exterior de cada átomo de Al.

Na pergunta menciona-se que a fosfina,  $\text{PH}_3$ , é como o amoníaco e que pode actuar como ligando através do par de electrões isolados do átomo de P. Esta é uma informação importante: P pode formar ligações covalentes dativas.

- c) A equação para a hidrólise de AIP a fosfina deve ser fácil de escrever. O subproduto pode ser  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

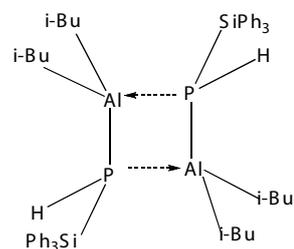
Chegamos à parte essencial da questão. São introduzidos os dois compostos  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  e  $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2$ .

- d) Primeiro pergunta-se quantos electrões ocupam a camada de valência do Al em  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  – sendo a resposta 6; *i.e.* é como em  $\text{AlCl}_3$ , no sentido em que é deficiente em electrões (não tem a camada de valência completa).

Abordemos agora o produto da reacção, **B**, e a sua estrutura. Os dados de espectrometria de massa de **B** devem ajudar. O  $M_r$  de  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  é 142 e o de  $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2$  é 292. Uma vez que é dito que **B** é formado a partir de igual número de moles destes dois compostos, com a libertação de hidrogénio gasoso, e tem  $M_r=864$ , deve ter sido levados a deduzir que  $2 \times (142 + 292) = 868$ , pelo que **B** deve ser formado por duas moles de cada um dos compostos  $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  e  $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2$ , com a libertação de duas moles de  $\text{H}_2$ .

e)

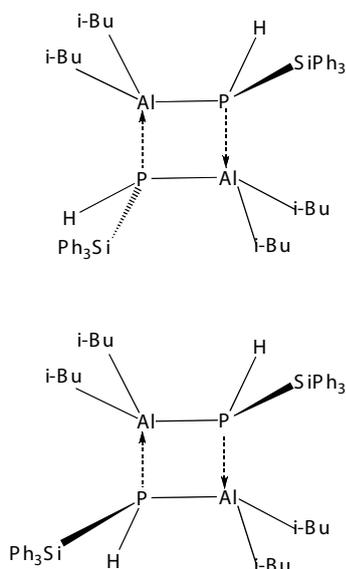
- i) Juntando toda a informação obtida até agora (estabelecimento de ligações dativas com o Al que lhe permitem completar o seu octeto, P é um doador de um par de electrões isolado), pode-se estabelecer a resposta:



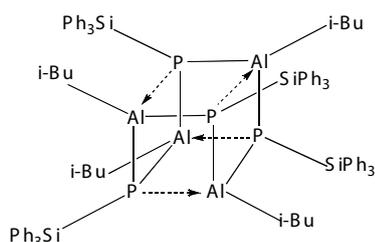
As ligações Al-P são formadas pela perda de um átomo de H por cada um dos dois compostos, de que resultam duas moléculas de  $\text{H}_2$  com a formação de **B**. As ligações dativas  $\text{P} \rightarrow \text{Al}$  estão lá para completar o octeto dos átomos de Al.

- ii) Este composto pode formar isómeros geométricos (mesma fórmula molecular, mesma fórmula estrutural, diferente arranjo das

ligações no espaço) porque a presença do anel de quatro membros impede a rotação das ligações Al-P. Isto significa que os dois grupos  $\text{SiPh}_3$  podem estar do mesmo lado do anel (cis) ou em lados opostos (trans). Isto poderá ser identificado nos diagramas usando a representação convencional de ligações em cunha e a tracejado.



f) Esta é, talvez, a parte mais exigente mas, atendendo ao que se fez antes, é possível de resolver. Os dados espectroscópicos de **C** mostram que este composto tem uma estrutura bastante simétrica. Há apenas uma vizinhança para o fósforo. Contudo, nas estruturas desenhadas até aqui para **B**, o número de grupos *i*-Bu é o dobro do número de grupos  $\text{Ph}_3\text{Si}$ . É dito que em **C** há igual número destes dois grupos. Combinando com a informação de que ocorre a libertação de metilpropano quando **C** se forma (i.e. *i*-Bu+H) e considerando que há agora 4 átomos de Al e 4 átomos de P por molécula de **C**, conduz-nos à estrutura que se mostra abaixo:



Pode verificar-se que a formação de **C** ocorre quando se juntam duas mo-

léculas de **B**. Pense-se nelas como as faces superior e inferior do cubo. Estas duas faces são unidas pela formação de ligações covalentes Al-P em resultado da libertação de metilpropano.

g) Quando **C** se aquece até à sua destruição, resta AIP, dado que se liberta  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  e um gás **D**. Portanto **D** deve ser  $\text{C}_3\text{H}_6$  ou metilpropeno, ou seja, *i*-Bu menos um H.

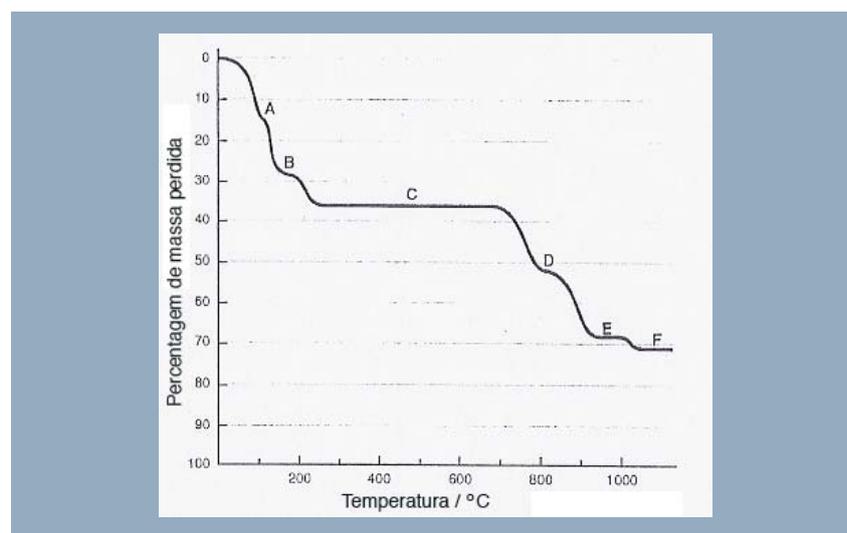
Esta era uma questão difícil, mas foi elaborada de forma a dar ao químico toda a informação necessária para resolver o problema.

### DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO SULFATO DE COBRE (II)

A termogravimetria é uma técnica analítica que envolve o aquecimento de uma substância e a medição da alteração da sua massa.

A figura abaixo mostra a alteração de massa do sulfato de cobre (II) pentahidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , quando aquecido.

Ocorre decomposição quando o gradiente é mais acentuado, deixando vários produtos de decomposição, identificados no termograma pelas letras **A** a **F**.



a) Usando os dados do gráfico, sugere a fórmula dos compostos **A**, **B** e **C**.

b) Por aquecimento de **E** ocorre uma reacção redox para formar **F**. Identifica **E** e **F** e escreve uma equação para esta reacção.

c) O composto **D** forma-se quando exactamente metade de **C** se decompõe para originar **E**. Qual a fórmula empírica de **D** ?

### ANÁLISE

Esta questão é exigente, envolvendo a interpretação de dados gráficos além do conhecimento químico. A utilização de dados gráficos e a obtenção de conclusões é uma parte importante da carreira científica, quer para análise de resultados experimentais quer para a revisão de resultados publicados. Nesta questão é dado um gráfico que mostra a variação de massa que ocorre quando se aquece sulfato de cobre (II) pentahidratado,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . O gráfico pode ser utilizado para encontrar a fórmula química dos produtos de decomposição que se formam às diferentes temperaturas. Estes produtos são identificados pelas letras **A** a **F** e são representados por regiões horizontais no gráfico. No primeiro passo para responder a esta questão usa-se o gráfico para estimar a percentagem da massa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que se perde quando ocorre a formação de cada um dos compostos **A** a **F**. É ainda útil calcular a percentagem de massa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que se perde entre espécies consecutivas e a massa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (249,7).

a) A formação dos compostos **A**, **B** e **C** dá uma redução da massa relativa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de 14,5%, 29% e 36%, respectivamente. Nesta altura deves usar o teu conhecimento químico e pensar sobre que espécies podem presumivelmen-

te perder-se por aquecimento do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Considera os tipos de ligações presentes e a quantidade de energia necessária para as quebrar. Com estes factores em mente, é muito provável que as moléculas de água sejam perdidas primeiro. A perda de uma mole de água por uma mole de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  corresponde a uma redução de massa de 7,2%. Começando com uma mole de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , isto sugere que a formação de **A** corresponde a uma perda de 2 moles de água, a formação de **B** a uma perda de 4 moles de água e **C** a uma perda de 5 moles de água. Assim, **A** é  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , **B** é  $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  e **C** é  $\text{CuSO}_4$ .

A estrutura de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi determinada usando difracção de raios X e de neutrões. Cada ião cobre possui uma coordenação octaédrica com quatro moléculas de água nas posições equatoriais e um átomo de oxigénio do ião sulfato em cada uma das posições axiais. A quinta molécula de água não se coordena ao cobre. Em vez disso, interage com os iões sulfato. A estrutura de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  pode ser encontrada *on-line* em <http://www.teach.ch.cam.ac.uk/links/crystals/web/CuSO4-2.html>.

b) A reacção redox ocorre quando **F** se forma a partir do composto **E**. Há dois estados de oxidação comuns para o cobre, cobre (II) e cobre (I), pelo que a reacção redox envolverá a formação de espécies cobre (I). O composto **E** pode ser identificado olhando para a perda de massa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entre os compostos **C** e **E** e para a fórmula de **C**. Nesta altura é útil calcular qual é a contribuição percentual de Cu, S e O para a massa de uma mole de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25,5%, 12,8% e 6,4%, respectivamente). Com base no gráfico pode concluir-se que aproximadamente 31% da massa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se perde entre o composto **C** e o composto **E**. Isto é consistente com a perda de uma mole de átomos de S e três moles de átomos de O (perda de massa de 32,1%) ou de uma mole de átomos de Cu com uma mole de átomos de O (31,9%). Apenas a primeira destas opções é razoável – resulta na

perda de espécies que se espera sejam gases a 800 °C e dá CuO como a fórmula do composto **E**.

Na formação do composto **F** a partir do composto **E** ( $\text{CuO}$ ), perde-se cerca de 3,5% da massa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . A partir da variação de massa esperar-se-ia que ocorresse a perda de uma mole de átomos de O (6,4%), o que sugere que metade dos átomos de O se perdem quando se forma o composto **F**. Isto dá  $\text{CuO}_{1/2}$ , adequadamente escrito como  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como a fórmula de **F**. Este é óxido de cobre (I) – pelo que a formação de **F** a partir de **E** é uma reacção redox, como pretendido. A equação para esta reacção é



c) Finalmente, o composto **D** forma-se a meio caminho entre a decomposição do composto **C** ( $\text{CuSO}_4$ ) e a formação do composto **E** ( $\text{CuO}$ ). Na formação de uma mole de **E** a partir de uma mole de **C** perdem-se 1 mole de S e 3 moles de O. Assim, a meio caminho deste processo, perdem-se 0,5 moles de S e 1,5 moles de O. Subtraindo isto da fórmula de **C** dá  $\text{CuS}_{1/2}\text{O}_{5/2}$ , que se deve escrever  $\text{Cu}_2\text{SO}_5$ .

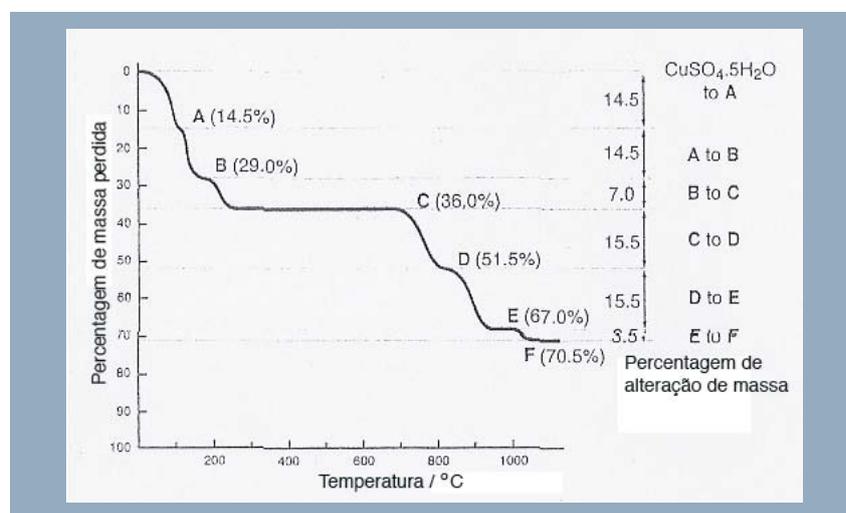
A energia de um electrão num átomo de hidrogénio (ou qualquer átomo ionizado com carga nuclear  $Z$  e com um electrão apenas) é dada pela seguinte equação:

$$E_n = -R_H \frac{Z^2}{n^2}$$

A energia de um electrão livre, ionizado, é zero; os electrões nos átomos têm menos energia, daí o sinal menos.

Na equação,  $Z$  é o número de protões no núcleo ( $Z=1$ , para o hidrogénio);  $n$  é o número quântico principal ( $n=1$  para a orbital 1s, 2 para as orbitais 2s e 2p, 3 para as orbitais 3s, 3p e 3d, etc...);  $R_H$  é a constante de Rydberg que é igual à energia de ionização de um átomo de hidrogénio ( $R_H=2,179 \times 10^{-18} \text{J}$ ).

- Calcula a energia de um electrão numa orbital 2p de um átomo de hidrogénio excitado.
- Calcula a energia necessária para promover um electrão de um átomo de hidrogénio da orbital 1s para a orbital 2p.
- Calcula a energia de ionização de um ião de hélio,  $\text{He}^+$ .



## UMA SUPERNOVA

O estado electrónico fundamental (*i.e.* o estado electrónico de mais baixa energia) de um átomo de hidrogénio pode escrever-se como  $1s^1$  que indica que o único electrão se encontra na orbital 1s. Se for fornecida energia suficiente a um átomo, o electrão pode ser promovido da orbital 1s para uma orbital de energia mais elevada, tal como a orbital 2p ou a orbital 3p.

Quando um electrão regressa de uma orbital de energia superior para uma de energia mais baixa, há libertação de energia sob a forma de luz (causa das familiares chamadas de cores). A frequência da luz,  $f$  (em Hz), está relacionada com a energia da transição,  $\Delta E$ , pela equação

$$\Delta E = hf$$

em que  $h$  é a constante de Planck  $= 6,626 \times 10^{-34} \text{J s}$

d) Calcula a frequência da luz para a transição electrónica num átomo de hidrogénio da orbital 2p para a a orbital 1s (a denominada linha de Lyman- $\alpha$  do hidrogénio).

Descobriu-se que a supernova E0102-72, localizada a cerca de 200000 anos-luz da Terra, possui uma quantidade de oxigénio que é mais de mil milhões de vezes a quantidade existente nos oceanos e na atmosfera terrestres. Às temperaturas incrivelmente elevadas da supernova (vários milhões de graus kelvin), os átomos de oxigénio são ionizados múltiplas vezes para originar a espécie monoeléctronica  $O^{7+}$ . Esta espécie foi detectada pela frequência específica da sua linha Lyman- $\alpha$  (associada à transição de  $n=2$  para  $n=1$ ).

e) Calcula a frequência da linha Lyman- $\alpha$  de  $O^{7+}$ .

f) Outro elemento presente em grandes quantidades tem a sua linha de Lyman- $\alpha$  a  $2,471 \times 10^7$  Hz. De que elemento se trata?

## ANÁLISE

A equação para a energia,  $E_n$ , de um electrão num átomo de hidrogénio ou num átomo ionizado com carga nuclear  $Z$  e contendo apenas um electrão é dada pela equação

$$E_n = -R_H \frac{Z^2}{n^2}$$

em que  $Z$  é o número de protões no núcleo,  $n$  é o número quântico principal e  $R_H$  é a constante de Rydberg que é igual à energia de ionização de um átomo de hidrogénio;  $R_H = 2,179 \times 10^{-18}$  J.

Olhando para esta equação, nota-se que para um determinado ião (*i.e.* com  $Z$  fixo), a energia se torna cada vez menos negativa, tendendo para zero, à medida que o número quântico principal,  $n$ , aumenta. Isto corresponde a um electrão que se encontra em camadas energéticas de energia cada vez maior e localizado, em média, cada vez mais afastado do núcleo. Quando a energia é zero, o electrão deixa de estar associado ao núcleo.

Para o electrão no átomo ou ião, a sua energia é sempre negativa. Esta energia é relativa ao zero de energia que

um electrão livre possui quando se encontra completamente separado do núcleo. Para remover um electrão do átomo ou ião, é necessário fornecer uma quantidade de energia que aumente a energia do electrão até zero, pelo que no átomo ou ião, a energia do electrão deve ser negativa.

Note-se que a equação implica que, por exemplo, a energia de um electrão numa orbital 2s é exactamente a mesma que a de um electrão numa orbital 2p. De igual modo, a energia de um electrão quer se encontre nas orbitais 3s, 3p ou 3d, será a mesma. Isto porque a energia de um sistema monoeléctronico depende apenas do número quântico principal da camada e não da subcamada em que o electrão se encontra. Este resultado pode parecer estranho, dado que estamos habituados a afirmações do tipo “a subcamada 2s tem menor energia do que a subcamada 2p”. Contudo, esta afirmação é de facto apenas válida para sistemas com mais do que um electrão (que inclui todos os átomos excepto o átomo de hidrogénio):

a) Para um electrão numa orbital 2p ( $n=2$ ) do átomo de hidrogénio ( $Z=1$ ), a energia,  $E_2$ , é dada por

$$E_2 = -2,179 \times 10^{-18} \times \frac{1^2}{2^2} = -0,5448 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Como seria de esperar, esta energia é superior (menos negativa) do que a de um electrão numa orbital 1s.

b) Nesta alínea deve ter-se particular atenção ao sinal, embora deva ser intuitivo.

Energia necessária para promover um electrão de 1s para 2s =  
 =(energia do electrão em 2s)-(energia do electrão em 1s)=  
 =(-0,5448  $\times 10^{-18}$  J)-(-2,179  $\times 10^{-18}$  J)=  
 =+1,634  $\times 10^{-18}$  J.

Como se pode ver, o valor tem sinal positivo, como esperado, o que significa que tem que ser fornecida energia para promover o electrão a um nível de energia superior.

c) Para ionizar um ião  $He^+$  ( $Z=2$ ), o electrão deve ser promovido da camada 1s ( $n=1$ ) para energia nula. A energia do electrão na camada 1s

é dada por:

$$E = -2,179 \times 10^{-18} \times \frac{2^2}{1^2} = -8,716 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Assim, a energia de ionização é:  
 + 8,716  $\times 10^{-18}$  J.

d) Da alínea b), a energia libertada,  $\Delta E$ , quando um electrão regressa da orbital 2p do hidrogénio para a orbital 1s é +1,634  $\times 10^{-18}$  J.

A frequência,  $f$ , que corresponde a luz com esta energia é dada por

$$f = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1,643 \times 10^{-18}}{6,626 \times 10^{-34}} = 2,480 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

Esta pode converter-se num comprimento de onda,  $\lambda$ , usando a relação  $\lambda = c/f$ , em que  $c$  é a velocidade da luz ( $3,00 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>). O valor do comprimento de onda vem assim 1,210  $\times 10^{-7}$  m ou 121,1 nm. Este comprimento de onda corresponde a radiação na região UV do espectro electromagnético. Os dados para a alínea seguinte provêm do observatório de raios X de Chandra. Uma pesquisa na *Internet* sobre supernova E0102-72

deve revelar muitas fotografias a cores belas desta supernova que se encontram no *site* da NASA.

e) Para o ião monoeléctronico  $O^{7+}$ ,  $Z=8$ . A alteração de energia que ocorre durante a transição de  $n=2$  para  $n=1$  é dada por

$$\begin{aligned} & (\text{energia para o electrão em 1s}) - (\text{energia do electrão em 2s}) = \\ & = (-2,179 \times 10^{-18} \times \frac{8^2}{1^2}) - (-2,179 \times 10^{-18} \times \frac{8^2}{2^2}) = \\ & = -1,046 \times 10^{-16} \text{ J} \end{aligned}$$

Note-se que a alteração de energia é negativa o que significa que há libertação de energia nesta transição.

A frequência da luz correspondente a esta energia é

$$f = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1,046 \times 10^{-16}}{6,626 \times 10^{-34}} = 1,579 \times 10^{17} \text{ Hz}$$

Esta cai na região dos raios X do espectro electromagnético.

f) Uma frequência de  $2,471 \times 10^{17}$  Hz corresponde a uma energia de

$$(2,471 \times 10^{17}) \times (6,626 \times 10^{-34}) \text{ J} = 1,637 \times 10^{-16} \text{ J}$$

Podemos escrever a seguinte equação para a linha de Lyman- $\alpha$  (transição de  $n=2$  para  $n=1$ ) para o ião desconhecido de número atómico  $Z$ :

$$(-2,179 \times 10^{-18} \times \frac{Z^2}{1^2}) - (-2,179 \times 10^{-18} \times \frac{Z^2}{2^2}) = -1,637 \times 10^{-16} \text{ J}$$

Rearranjando, vem

$$\left(\frac{Z^2}{1^2}\right) - \left(\frac{Z^2}{2^2}\right) = \frac{3Z^2}{4} = \frac{-1,637 \times 10^{-16}}{-2,179 \times 10^{-18}}$$

pelo que

$$Z = \sqrt{\frac{4 \times (-1,637 \times 10^{-16})}{3 \times (-2,179 \times 10^{-18})}} = 10$$

O elemento com número atómico  $Z=10$  é o neon.

Jorge Morgado

## Where Chemistry Meets Life Science

14 national  
chemical societies  
of EUChemSoc



are co-owners of  
*ChemBioChem*



Austria



Belgium



Czech Republic



France



Germany



Greece



Hungary



Italy



Netherlands



Poland



Portugal



Spain



Sweden

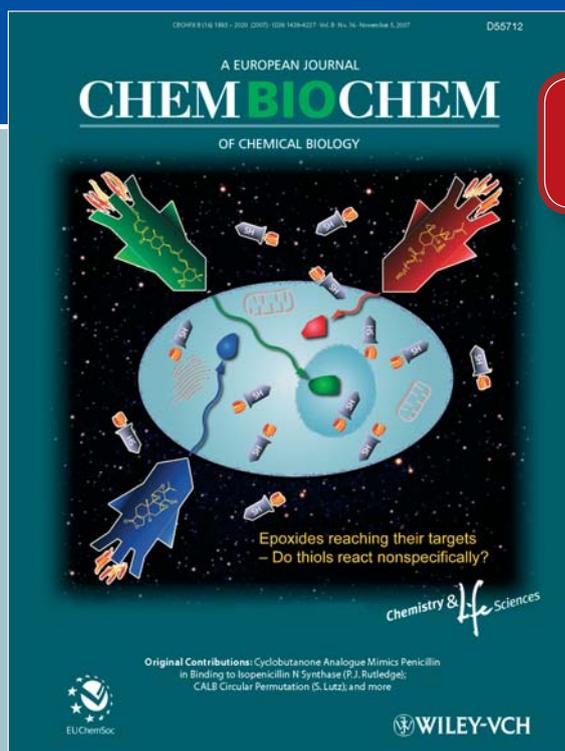
**Subscribe now!**

For further information  
and to subscribe please  
send an E-mail to:

[cs-journals@wiley.com](mailto:cs-journals@wiley.com)  
(North and South America)

[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
(Germany/Austria/Switzerland)

[cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)  
(all other areas)



ISI Impact  
Factor (2006):  
**4.100**

2008. Volume 9.  
18 Issues.  
ISSN 1439-4227 print  
ISSN 1439-7633 online

**ChemBioChem is  
a leading journal for  
chemical biology and  
biological chemistry  
covering**

- bioinorganic and bioorganic chemistry
- biochemistry and biophysics
- molecular and structural biology
- biotechnology

**Chairmen of the Editorial Advisory Board:**

Alan R. Fersht (UK)  
Jean-Marie Lehn (France)

**Editor:** Peter Göllitz

**Deputy Editor:** Lobat Doostdar

**Managing Editor:** Lisa Abel

**ChemBioChem offers:**

- FREE Table of Contents
- Early View – fully citable articles ahead of the printed version
- RSS feeds: Be automatically informed of new articles as soon as they are published online
- An attractive mixture of Communications, Full Papers, Reviews & Minireviews

Visit *ChemBioChem* online [www.chembiochem.org](http://www.chembiochem.org)



392/00712

## 6º ENCONTRO NACIONAL DE CROMATOGRAFIA



**Grupo de Cromatografia**



**SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**





UNIVERSIDADE da MADEIRA



CQM  
CENTRO DE QUÍMICA DA MADEIRA

**Comissão Organizadora**  
 José S. Câmara – UMA (Funchal)  
 Sílvia M. Rocha – UA (Aveiro)  
 José Manuel F. Nogueira – FCUL (Lisboa)  
 José C. Marques – UMA (Funchal)  
 Paula C. Castilho – UMA (Funchal)

**Comissão Científica**  
 Adriano Teixeira – INETI (Lisboa)  
 Ana Costa Freitas – UE (Évora)  
 António César Ferreira – ESBUCP (Porto)  
 Aquiles Barros – FCUP (Porto)  
 Celeste Lino – FFUC (Coimbra)  
 Elisabete Lima – UAc (Açores)  
 Fernando Nunes – UTAD (V. Real)  
 Ivonne Delgadillo – UA (Aveiro)  
 João A. Queiroz – UBI (Covilhã)  
 José Carlos Marques – UMA (Funchal)  
 José Manuel F. Nogueira – FCUL (Lisboa)  
 José Maria Oliveira – UM (Braga)  
 José S. Câmara – UMA (Funchal)  
 Luís Vilas Boas – IST/UTL (Lisboa)  
 Marcela Segundo – FFUP (Porto)  
 Marco Gomes da Silva – FCT/UNL (Lisboa)  
 Maria Concelção Mateus – UAlg (Faro)  
 Maria Cristina Climaco – INRB, I.P. (Torres Vedras)  
 Maria H. Florêncio – FCUL (Lisboa)  
 Maria Rosário Bronze – FFUL (Lisboa)  
 Paula C. Castilho – UMA (Funchal)  
 Paulo Jorge Fernandes – LDRA (Funchal)  
 Sílvia M. Rocha – UA (Aveiro)

### 6º Encontro Nacional de Cromatografia

### Funchal

14 a 16 de Dezembro de 2009

**Conferencistas Convidados**

**Pat Sandra** - Research Institute for Chromatography (Belgium)  
**Janusz Pawliszyn** - Department of Chemistry, University of Waterloo (Canada)  
**Juan Cacho Palomar** - Faculty of Sciences, University of Zaragoza (Spain)

**Informações Gerais**  
 Prof. José S. Câmara  
 Departamento de Química - Universidade da Madeira  
 Campus da Penteada, 9000-390 Funchal, PORTUGAL  
 Tel.: +351 291 705 100  
 Fax: + 351 291 705 149  
 e-mail: [jsc@uma.pt](mailto:jsc@uma.pt)  
 Website: <http://www.uma.pt>

## FRAY INTERNATIONAL SYMPOSIUM



SECOND NOTICE

### FRAY INTERNATIONAL SYMPOSIUM

On Metals and Materials Processing in a Clean Environment :

- Principles
- Technologies
- Industrial Practice

**Hilton Cancun Golf & Spa Resort**  
**CANCUN, MEXICO 4 - 7 December 2011**

**ORGANIZERS**



Florian Kongoli, Chair  
Flogen Technologies, Inc  
Canada / USA



Maurits Van Camp  
Co-Chair  
UMICORE, Belgium



R. Vasant Kumar, Co-Chair  
University of Cambridge  
United Kingdom



Hongmin ZHU, Co-Chair  
U of Science and Technology  
Beijing China

This symposium honors the very distinguished work and lifetime achievement of prof. Fray. He is a well known figure in metals and materials extraction and processing world for its deeply original impact in several fields such as non-ferrous, ferrous and recycling, in various processing routes such as pyrometallurgy (sulphide and metallic smelting), hydrometallurgy and electro-chemistry and is several investigating techniques such as experimental measurements measurements and physical modelling

He is Fellow of some of the most prestigious professional organizations, author of almost 400 scientific papers and inventor on approximately 179 patents arising from 62 families of patents. Reflecting his rich activity the symposium will cover the equally important areas of principles, technologies, and industrial practice with special emphasis on a globally sought clean environment of 21 century.

Contact information : Dr. Florian Kongoli ([fkongoli@flogen.com](mailto:fkongoli@flogen.com))  
 Web site : [www.flogen.com/FraySymposium](http://www.flogen.com/FraySymposium)

# 3<sup>RD</sup> EUChEMs CHEMISTRY CONGRESS

Image: © Stadt Nürnberg, Freizeithalle (D&F SE, Bam)

## 3<sup>rd</sup> EuChEMs Chemistry Congress

# Chemistry – the Creative Force



29.08. – 02.09.2010 · NÜRNBERG · GERMANY

### Topics

Innovative Materials  
Resources and Environment  
Supramolecular Systems  
Synthetic Methods and Catalysis  
Molecular Life Sciences  
Analysis, Manipulation and Simulation  
Advances in Organic and Inorganic Chemistry  
Sustainability in Chemistry Education



### Chairmen

**François Diederich**  
Swiss Federal Institute of Technology Zurich/CH

**Andreas Hirsch**  
University Erlangen-Nuremberg/D

[www.euchems-congress2010.org](http://www.euchems-congress2010.org)

EuChEMs, the European Association for Chemical and Molecular Sciences incorporates 50 member societies, which in total represent some 150,000 individual chemists in academia, industry and government in over 35 countries across Europe.

**Contact:** Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. · Congress Team · P.O. Box 90 04 40 · 60444 Frankfurt am Main · Germany  
Phone: +49 69 7917-358/-366 · E-mail: [euchems-congress2010@gdch.de](mailto:euchems-congress2010@gdch.de)



## FABRICO INDUSTRIAL DO CARBONATO DE SÓDIO NO SÉCULO XIX: EXEMPLOS PRECOSES DE QUÍMICA VERDE E ECOLOGIA INDUSTRIAL

ADÉLIO A. S. C. MACHADO \*

Uma análise dos dois processos industriais que foram sucessivamente inventados nos séculos XVIII e XIX para o fabrico do carbonato de sódio (Processos Leblanc e Solvay) mostra que os problemas resultantes da poluição pelos resíduos do primeiro foram um dos factores que pressionaram o desenvolvimento do segundo – o que constitui um exemplo precoce de substituição de processos poluentes hoje recomendada pela Química Verde. No entanto, a substituição foi lenta, tendo o Processo Leblanc resistido à competição durante algumas décadas devido, em parte, ao desenvolvimento de um sistema eco-industrial que realizava o aproveitamento dos seus resíduos poluentes – o que mostra que a então nascente Indústria Química proporcionou logo um exemplo temporário de Ecologia Industrial, hoje preconizada pela Engenharia Química Verde. O Processo Leblanc foi também suportado por factores de natureza não tecnológica, o que evidencia o papel importante que os factores sócio-económicos podem assumir na resistência à substituição de processos.

Num artigo anterior [1], discutiu-se a biografia de Alfred Nobel como um praticante precursor da Química Verde (QV) – mostrou-se que ele tinha adoptado precocemente posturas que se integram perfeitamente nas preconizadas agora pelos Doze Princípios da QV [2,3]. No presente artigo, apresenta-se outro exemplo temporário de QV: revê-se a história da produção industrial do carbonato de sódio (“soda”) com o objectivo de mostrar que a mudança, ocorrida predominantemente ainda no século XIX, do Processo Leblanc, um processo muito poluente de síntese do composto, para o Processo Solvay, mais inócuo para o ambiente, constituiu um primeiro exemplo da substituição de uma síntese tradicional por uma síntese verde (na nomenclatura actual) – revelando que, afinal, certas atitudes hoje consideradas inovatórias no âmbito da nova abordagem da química que é a QV começaram a manifestar-se na Indústria Química logo aquando da sua formatação inicial, mais de um século antes da emergência da QV.

Além do objectivo anterior, este artigo tem um segundo objectivo: analisar as razões porque os dois processos

coexistiram durante dezenas de anos, isto é, porque a substituição do Processo Leblanc pelo Processo Solvay foi lenta – o primeiro resistiu ao desmantelamento, apesar do segundo ser tecnologicamente superior [4,5]. A discussão mostra que isso se deveu, em parte, à utilização do Processo Leblanc como o cerne de um sistema de Ecologia Industrial [6-8] – o que constitui um exemplo de emergência temporária desta, que formalmente só surgiu nos finais do século XX. O problema da substituição de produtos e processos tem presentemente grande actualidade no âmbito da QV, já que esta prescreve, como objectivo global decorrente dos Doze Princípios, a substituição dos perigosos por alternativas benignas – por exemplo, a substituição vai ser pressionada no futuro próximo pelo REACH [9]. No entanto, há barreiras de índole não tecnológica a vencer na realização da substituição, que também são exemplificadas quando se analisa a história da competição entre os Processos Leblanc e Solvay.

### PROCESSO LEBLANC

O processo de Leblanc (ver Quadro 1) [10-14]<sup>1</sup> foi implementado pelo médico francês Nicolas Leblanc (1742-1806) na esteira de um concurso aberto em 1783 pela Academia Francesa, por or-

dem de Luís XVI, para um prémio de 2400 libras a ser atribuído a quem desenvolvesse um processo de fabrico da soda (carbonato de sódio) a partir do sal (cloreto de sódio). Até então, o composto era obtido por queima de matérias-primas vegetais, portanto renováveis: era extraído das cinzas de certas madeiras e plantas marinhas – barrilha (por exemplo, o arbusto *Salsola soda*, cujas cinzas chegavam a atingir 30% em carbonato de sódio), na Espanha Mediterrânica e nas Ilhas Canárias, e “kelp” (espécie *Focus*), na Escócia [12].<sup>2</sup> Com o aumento de procura do composto, que era utilizado no fabrico do sabão, vidro, papel, na nascente indústria têxtil, etc., em consequência do avanço da Revolução Industrial, as quantidades obtidas pela via natural começaram a mostrar-se insuficientes, além de que o acesso ao seu fornecimento, em França e Inglaterra, era problemático devido a guerras. Após estudar o assunto no laboratório, Leblanc diviso o processo descrito pelas equações no Quadro 1 e, em 1791, com o apoio do Duque de Orléans,<sup>3</sup> montou uma fábrica em St. Denis, nos arredores de Paris, com capacidade para fabricar uma quantidade de soda da ordem de 300 kg/dia (ou 100 ton/ano, o que no dealbar da Indústria Química era uma escala elevada!). O lançamento do empreendimento sofreu as vicissitudes da Revo-

\* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, R. Campo Alegre, 687 4169-007 Porto amachado@fc.up.pt

lução Francesa – o Duque de Orléans foi guilhotinado em 1793 e Leblanc foi obrigado a tornar públicos os detalhes da sua invenção a favor de quem os quisesse usar, tendo abandonado a fábrica, que só conseguiu recuperar em 1801. O abandono foi fatal para as instalações, que ficaram tão delapidadas que Leblanc, após a sua devolução, em situação económica difícil, não as conseguiu recuperar, também porque entretanto tinham surgido competidores com fábricas tecnologicamente mais evoluídas – e Leblanc suicidou-se em 1806 (e, claro, como Luís XVI tinha sido guilhotinado na Revolução, nunca chegou a receber o prémio!).

metálicos, tecidos, etc., para já não falar da vegetação. Uma das primeiras leis ambientais inglesas (o “Alkali Act”, 1863) impôs um corte de 95% nas respectivas emissões. Por isso, os gases começaram a ser absorvidos em água em torres de absorção cheias com carvão ou coque (um primeiro exemplo da instalação de equipamento antipoluição em fim-de-linha, vulgarizada nas últimas décadas do século XX, após a emergência do ambientalismo!) – mas como o efluente líquido era lançado nos rios, matava a respectiva fauna e flora (um primeiro exemplo de transferência de poluição industrial entre compartimentos ambientais!).

produtos químicos têm de suportar se não praticam QV!). Independentemente do destino dos resíduos sólidos, a incorporação neles do enxofre usado na preparação do ácido sulfúrico significava a sua perda (também um primeiro exemplo de custos acrescidos quando não se pratica uma boa economia atómica – Segundo Princípio da QV!).<sup>5</sup>

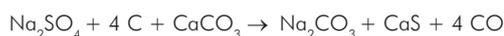
As perdas de materiais em resíduos pressionaram, mais tarde, o desenvolvimento de processos para os aproveitar (ver adiante). Por outro lado, o processo de fabrico era tecnologicamente complicado, o que limitava o aumento de escala. O pico de produção de soda pelo Processo Leblanc, no Reino Unido, foi da ordem de 280.000 toneladas por ano, à volta de 1880, decrescendo depois, quando surgiu o Processo Solvay, mas houve fábricas em funcionamento até aos anos vinte do século XX. O processo nunca foi usado nos EUA, onde a industrialização foi mais tardia e se usou o Processo Solvay desde o início [12]. No entanto, o Processo Leblanc foi um grande pilar da Indústria Química europeia durante o século XIX, muito contribuindo para a consolidação definitiva da sua emergência.

#### Quadro 1 Processo Leblanc

(1) Sal + Ácido sulfúrico → “Bolo de sal” (Sulfato de sódio) + Ácido clorídrico



(2) “Bolo de sal” (Sulfato de sódio) + Carvão + Calcite → “Cinza negra”



(3) Extração da “cinza negra” com água → Carbonato de sódio + Resíduo alcalino

O Processo Leblanc, conjuntamente com o processo das câmaras de chumbo para o fabrico do ácido sulfúrico, constituíram a fundação da Química Industrial – foram os dois primeiros processos químico-industriais montados em grande escala.<sup>4</sup> Nas primeiras décadas do século XIX foram construídas diversas fábricas de soda em França, que preparavam já 10.000-15.000 toneladas do composto por ano [12]. Os ingleses também adoptaram o processo – a primeira fábrica inglesa foi construída em 1823, em Liverpool, por James Muspratt (1793-1886), um grande industrialista a quem a Indústria Química deve um primeiro grande avanço para a sua consolidação. Em meados do século XIX, a Inglaterra produzia já 70.000 toneladas por ano de soda [12] – e dominava a incipiente Indústria Química mundial.

Com o aumento de escala de produção do composto, tornou-se óbvio que o Processo Leblanc causava grandes danos no ambiente em redor das instalações. Por um lado, os fumos de ácido clorídrico que se libertavam na primeira etapa (Quadro 1) eram muito destrutivos para os materiais nos arredores da fábrica – edifícios, objectos

Por outro lado, a deposição no ambiente da “cinza negra” residual, produzida após extração da soda na terceira etapa (Quadro 1), constituía também um problema: este material, formado por sulfureto de cálcio e excesso de carvão não reagido, co-produzido em grande quantidade (duas toneladas de resíduos por tonelada de soda) e sem utilidade, era deixado em volta das fábricas em grandes montões. Quando chovia, a chuva ácida proveniente da “lavagem” do ácido clorídrico no ar, por absorção deste gás nas gotas de água, reagia com o sulfureto de cálcio e libertava sulfureto de hidrogénio, provocando um cheiro terrível (este problema era mais grave quando a chuva era pouco intensa e não diluía muito o ácido que absorvia – com ácido mais concentrado, o ataque era mais eficaz). Além disso, com o tempo, acabava por ocorrer também oxidação do sulfureto a dióxido de enxofre, que se libertava para o ar e contribuía para a poluição atmosférica e respectivos danos. Por isso, acabou por se ter de remover os resíduos para o mar ou para minas abandonadas, mas o transporte acarretava custos adicionais (um primeiro exemplo dos custos da poluição que as empresas industriais que fabricam

## PROCESSO SOLVAY

As limitações do Processo Leblanc levaram à investigação de processos alternativos, o que conduziu à invenção do Processo Solvay. Este processo (ver Quadro 2) [11,15-18]<sup>6</sup> foi inventado pelo belga Ernest Solvay (1838-1922) e seu irmão Alfred, no início dos anos sessenta do século XIX – a primeira fábrica foi instalada em 1863, em Couillet, Bélgica. O processo depressa se começou a espalhar por toda a Europa, nomeadamente para Inglaterra, em 1872, introduzido por Ludwig Mond (1839-1909), um imigrante alemão, que foi um inventor de destaque e um notório empreendedor no domínio da Indústria Química. A vantagem do Processo Solvay na competição com o Processo Leblanc resultou de ser tecnologicamente menos complicado e mais económico – e, também, de ser mais verde: o amoníaco era recuperado, não havendo emissão de poluentes em quantidade significativa, e não produzia resíduo

os tão inconvenientes (um primeiro exemplo da vantagem da verdura na prática da Química Industrial).

posteriormente a respectiva produção estabilizou – e, não obstante as vantagens do Processo Solvay, o Processo

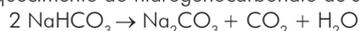
cluído que não. O Processo Leblanc foi sustentado em competição com um competidor mais eficiente porque foram encontradas aplicações para os respectivos resíduos (ver Quadro 3): por um lado, o ácido clorídrico passou a ser usado na produção de cloro e, a partir deste, de “pó de branqueação” (CaClOCl);<sup>8</sup> por outro, o enxofre do sulfureto de cálcio podia ser recuperado pelo processo de Claus (1888), após libertação de sulfureto de hidrogénio obtida por borbulhamento de dióxido de carbono, para ser reutilizado no fabrico do ácido sulfúrico usado na primeira reacção do processo.

#### Quadro 2 Processo Solvay

(1) Borbulhamento de dióxido de carbono numa solução de sal saturada com amoníaco: separação de hidrogenocarbonato de sódio



(2) Aquecimento do hidrogenocarbonato de sódio



(3) Recuperação do amoníaco



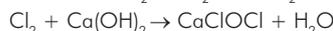
Deve referir-se, no entanto, que presentemente, em termos dos padrões ambientais actuais, a deposição do cloreto de cálcio residual levanta problemas [16, 19, 20], o que tem levado a que continue ainda hoje a ser feita investigação para alterar e melhorar o Processo Solvay [19, 20]. Por outro lado, a descoberta de volumosos depósitos minerais de trona (sesquicarbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e de salmouras de carbonato de sódio, em certas regiões dos EUA, levou à descontinuação do processo naquele continente [16, 17, 21], por razões técnico-económicas: é tecnicamente mais fácil extrair os minerais e recristalizar o carbonato de sódio (ou cristalizá-lo a partir de salmoura) do que sintetizá-lo e o produto fica mais barato (redução do custo da ordem de metade). O Processo Solvay continua, porém, a ser usado no resto do mundo, já que o preço baixo da soda não permite acomodar o custo de transporte a longa distância.

#### SUBSTITUIÇÃO DO PROCESSO LEBLANC PELO PROCESSO SOLVAY

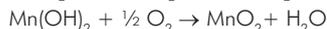
Após a sua introdução, o Processo Solvay, mais eficaz e barato, foi substituindo o Processo Leblanc, mas não o eliminou imediatamente do mercado. Na Fig. 1 apresentam-se dados sobre a competição entre os dois processos no Reino Unido, desde a introdução do Processo Solvay até ao início do século XX (produção anual por cada processo) [4,5]. A figura mostra que na década de oitenta do século XIX o novo Processo Solvay ganhou rapidamente quota de mercado ao processo vigente, cuja produção diminuiu (ocorreu “destruição criativa” [4]), mas

#### Quadro 3 Aproveitamento dos resíduos do Processo Leblanc

(1) Aproveitamento do HCl – Fabrico de “pó de branqueação” (CaClOCl)



Com recuperação do Mn



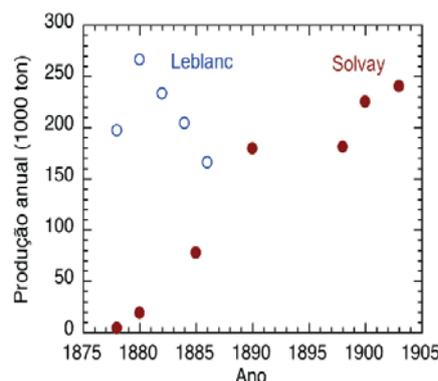
Alternativamente (fase gasosa, catalisador:  $\text{CuCl}_2$ )



(2) Recuperação do Enxofre (processo de Claus-Chance)



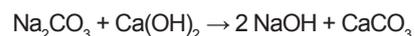
Leblanc manteve-se em funcionamento até aos fins da Primeira Guerra Mundial [12], tendo portanto os dois processos coexistido durante mais de quarenta anos.



**Figura 1** Substituição do Processo Leblanc pelo Processo Solvay após introdução deste no Reino Unido. Os dados para o traçado da figura foram obtidos em [4,5], presumindo-se, em face da sua origem, que os valores são expressos em ton imperiais (Reino Unido)

Embora as fontes históricas analisem a substituição [10,11], informação mais completa sobre esta foi proporcionada por um estudo recente do processo de substituição no âmbito da gestão da inovação da tecnologia [4,5]; este estudo analisou a substituição com vista a determinar se teria ocorrido o “efeito de barco à vela”,<sup>7</sup> tendo con-

Por outro lado, os utilizadores do Processo Leblanc passaram a realizar a segunda reacção de outro modo, na presença de hidróxido de cálcio (“cal apagada”), para preparar hidróxido de sódio (“soda cáustica”), cuja procura era crescente, em vez de soda – acoplando-lhe a reacção:



Como a soda cáustica obtida a partir do Processo Solvay era mais cara, as empresas que usavam o Processo Leblanc conseguiram uma vantagem competitiva quando transferiram a sua produção da soda para a soda cáustica.

Em suma, os praticantes do Processo Leblanc ao montarem um sistema eco-industrial centrado naquele processo (ver a Fig. 2), que lhes permitia aproveitar resíduos e ampliar a gama de produtos fabricados, deram um passo importante para se manterem em competição com as empresas do Processo Solvay. A actividade industrial desenvolvida em torno do Processo Leblanc, à volta de 1880, constitui um exemplo precoce da emergência da Ecologia Industrial – com mais de um século de avanço sobre a sua

criação recente, que data dos anos noventa do século XX.<sup>9</sup>

adversário. Por isso, apesar de a sua tecnologia Solvay ser mais eficaz que

QV – demonstra a sua emergência, por via heurística (auto-aprendizagem pela prática, sem formulação deliberada de qualquer intenção, tal como no caso de Alfred Nobel [1]), mais de um século antes de se ter começado a falar em QV, nos fins do século XX, e a procurar definir princípios básicos e gerais para a sua implementação.

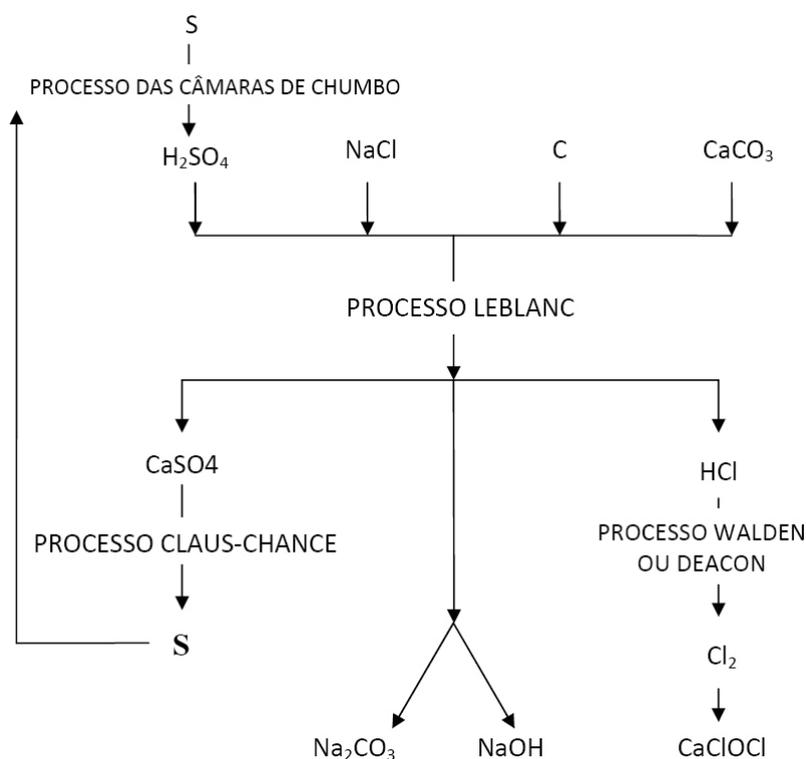


Figura 2 O sistema eco-industrial com cerne no Processo Leblanc como exemplo de Ecologia Industrial (Adaptado de [14])

No entanto, outros dois movimentos realizados pelas empresas do Processo Leblanc tiveram também importância para adiar a sua obsolescência. Primeiro, em 1891, as mais de quarenta empresas em actividade no Reino Unido aglomeraram-se numa única, a United Alkali Co (UAC), consolidando a sua actividade nas unidades mais eficientes.

Por outro lado, a UAC chegou a um acordo com o competidor (Mond), quanto a preços e quotas de mercado da soda, o que pode parecer irracional da parte deste último, já que dispunha de um processo tecnologicamente superior. A razão de ser do acordo tem por base factores não tecnológicos: a patente do Processo Solvay terminava em 1886, data em que este ficava acessível a todas as empresas, o que era uma vulnerabilidade dos seus utilizadores – a concorrente UAC poderia passar a usar o processo; outra vulnerabilidade resultava dos monopólios da produção do pó de branqueamento e da soda cáustica de que a UAC dispunha – que, em situação de “guerra comercial”, lhe permitiria baixar os preços da soda para retaliar sobre o

a da UAC, Mond preferiu entrar em acordo com esta, o que, embora possa parecer estranho, teve uma base racional [4].

Nos fins do século XIX, com o desenvolvimento da produção de electricidade e do processo electrolítico de fabrico do cloro e soda cáustica a partir do cloreto de sódio, mais eficiente do que o baseado no Processo de Leblanc, a obsolescência deste acabou por vir à tona e o Processo Solvay acabou por se impor – as últimas fábricas do Processo Leblanc encerraram à volta de 1920.

## CONCLUSÕES

Embora os aspectos ambientais da incipiente Indústria Química fossem pouco valorizados na altura, os problemas do processo de Leblanc para o fabrico da soda eram tão nocivos que pressionaram a procura de processos alternativos menos inconvenientes. A mudança do Processo Leblanc para o Processo Solvay, ocorrida na segunda metade do século XIX, constitui assim mais um exemplo temporão de

Além de ser curioso, o caso contém uma lição pertinente para a actualidade: a substituição inexorável do Processo Leblanc pelo Processo Solvay, após algumas décadas de competição,<sup>10</sup> evidencia a força natural da QV como modo de implementar a Química Industrial. No entanto, os acontecimentos em torno da substituição mostram que esta não é apenas determinada pela “competitividade da verdura” dos processos – a substituição é um processo complexo, que envolve factores de outra natureza que não os da química e respectiva tecnologia. A substituição é um assunto com muito interesse actual, sendo preconizada pela QV – por exemplo, o REACH prevê a substituição de produtos perigosos, o que pode implicar substituição de processos, embora não avance com explicitações do modo como deve ser feita [9].<sup>11</sup>

A montagem de um sistema eco-industrial com âmagão no Processo Leblanc, fez diminuir o Factor E [22,23], que avalia a perda de átomos dos reagentes em resíduos de um processo, de cerca de 5,3 para cerca de 2 (ver Notas 5 e 9, valores aproximados em face da imprecisão dos dados históricos sobre as quantidades de materiais envolvidos no processo).

A inclusão do Processo Leblanc num sistema industrial que mimetizava os ecológicos aportou-lhe robustez sistémica, que foi determinante para o manter no mercado em competição com um processo tecnologicamente melhor – esteve na base do acordo sobre preços e quotas de mercado entre a UAC e o seu competidor, já que lhe trouxe vantagens competitivas. Este caso mostra desde logo, precocemente, a importância da Ecologia Industrial quando se pretende montar a Indústria Química como um sistema industrial que metabolize resíduos em produtos vendáveis.

## NOTAS

- <sup>1</sup> Sobre a bibliografia do Processo Leblanc: as Refs. [10] e [11] incluem análises históricas do desenvolvimento do processo, a segunda das quais detalhada e incluindo as vertentes humana e societária; o artigo [12] apresenta uma versão mais sumária (adequada para o ensino secundário); os artigos [13] e [14] contêm biografias de Leblanc, descrevendo as vicissitudes da implementação inicial do processo que tem o seu nome e da sua vida no âmbito da Revolução Francesa (o primeiro, mais breve, parece adequado para o ensino secundário).
- <sup>2</sup> É interessante notar que presentemente o Sétimo Princípio da QV [2,3] preconiza o uso de matérias-primas renováveis para o fabrico de produtos químicos. O caso presente mostra que esta prescrição tem limitações severas – desde o século XIX que o percurso histórico foi das matérias-primas renováveis para as minerais, porque as primeiras se mostraram insuficientes para satisfazer os requisitos intensos de produtos químicos da Civilização Industrial. Em consequência, provavelmente, o referido princípio só poderá ser cumprido em casos favoráveis e terá uma aplicação limitada.
- <sup>3</sup> Leblanc era funcionário do Duque de Orléans, mas não muito ocupado – era médico, o que lhe deixava tempo livre para praticar química! De notar que, naquela altura, muitos dos praticantes da química eram médicos.
- <sup>4</sup> Como mostra a primeira equação química do Processo Leblanc, o ácido sulfúrico é um dos reagentes do mesmo e, por isso, o desenvolvimento daquele processo pressionou o desenvolvimento do processo das câmaras de chumbo para o fabrico do ácido.
- <sup>5</sup> Genericamente, o aproveitamento das matérias-primas no processo de Leblanc era baixo: estimou-se que, em 1863, o consumo destas foi de 1.760.000 toneladas, para produzir 280.000 toneladas de soda ([10], p. 283) – destes valores pode-se calcular um valor do Factor E (= 5,3), que, sendo elevado, evidencia que uma fracção elevada dos átomos aportados nos reagentes eram perdidos nos resíduos.
- <sup>6</sup> Sobre a bibliografia do Processo Solvay: as Refs [11] e [15] incluem análises históricas do desenvolvimento do processo, a última em versão mais sumária (adequada para o ensino secundário); as Refs. [16] e [17] apresentam descri-

ções detalhadas do processo tal como é praticado actualmente, informação sobre as aplicações actuais da soda, etc.; em [18] são incluídos detalhes técnicos do processo quando realizado segundo as melhores tecnologias disponíveis.

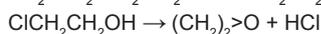
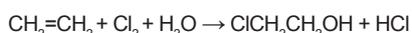
<sup>7</sup> O chamado “efeito do barco à vela” (introduzido por Gilfillan, 1935) consiste na aceleração da inovação numa tecnologia quando ameaçada pelo aparecimento de outra que aporta inovação radical; o nome provém de a construção de barcos à vela ter progredido muito quando surgiu o barco a vapor, segundo Gilfillan – estudos recentes, porém, colocam esta conclusão em xeque [24].

<sup>8</sup> A fórmula é empírica e aproximada; a substância é uma mistura do hipoclorito  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  e do hidroxocloreto  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ , contendo também  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

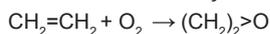
<sup>9</sup> Após a montagem do sistema eco-industrial, o aproveitamento das matérias-primas melhorou: a partir de 9.000 unidades de matérias-primas obtinham-se 3.000 de produtos vendáveis ([10], p. 288), o que corresponde a um valor de Factor E = 2 (comparar com a Nota 5). Este valor é apenas ligeiramente superior ao valor teórico ideal do Factor E = 1,98, calculado a partir das equações estequiométricas do Processo Leblanc admitindo que o cloro e o enxofre são totalmente recuperados e que não há outras perdas, pelo que parece demasiado optimista.

<sup>10</sup> É interessante notar que no século XX, quando a Indústria Química já envolvia uma tecnologia muito mais evoluída, houve outro caso de substituição lenta com dois processos em competição para o fabrico do óxido de etileno [25]:

Processo da cloro-hidrina:



Processo da oxidação directa:



O processo da cloro-hidrina surgiu nos anos trinta, o da oxidação directa nos anos quarenta. Este último, como mostram as equações, apresentava economia atómica superior (idealmente, 100%) e não requeria reagentes problemáticos (cloro), pelo que era mais verde. Além disso, era tecnologicamente mais simples – e acabou por eliminar o processo da cloro-hidrina do mercado (este caso constituiu assim um outro exemplo de QV antes do tempo). No entanto, a eliminação só ocorreu nos anos oitenta, isto é, demorou também cerca de quatro décadas a ocorrer, apesar de, após um

século de prática da Indústria Química, o respectivo progresso tecnológico ter acelerado. Tanto quanto o autor deste artigo tem conhecimento, esta substituição nunca foi analisada sob o ponto de vista da gestão da inovação tecnológica.

<sup>11</sup> Em face da complexidade da Indústria Química, provavelmente o processo de substituição variará muito de caso para caso.

<sup>12</sup> BREF é abreviatura de “Best available technique REFerence document”.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. A. S. C. Machado, “Alfred Nobel – O Primeiro Químico Verde?”, *Química – Boletim da SPQ* **103** (2006) 45-55.
- [2] P. T. Anastas e J. C. Warner, *Green Chemistry – Theory and Practice*, Oxford UP, 1998, p. 30.
- [3] A. A. S. C. Machado, “Química e Desenvolvimento Sustentável – QV, QUIVES, QUISUS”, *Química – Boletim da SPQ* **95** (2004) 59-67.
- [4] J. Hoewells, “The Response of Old Technology Incumbents to Technological Competition – Does the Sailing Ship Effect Exist?”, *J. Manag. Studies* **39** (2002) 887-906.
- [5] J. Hoewells, *The Management of Innovation and Technology – The Shaping of Technology and Institutions of the Market Economy*, SAGE Publications, 2005, p. 88-96.
- [6] D. T. Allen, “Industrial Ecology”, em D. T. Allen e D. R. Shonnard, *Green Engineering – Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*, Prentice-Hall, 2002, p. 461-473.
- [7] R. U. Ayres e L. W. Ayres, *Handbook of Industrial Ecology*, Elgar, 2002
- [8] T. E. Graedel e B. R. Allenby, *Industrial Ecology*, 2ª ed, Prentice-Hall, 2003
- [9] Royal Society of Chemistry, *A Brief Guide to Reach*, RSC, 2008
- [10] W. H. Brock, *The Fontana History of Chemistry*, Fontana, 1992, p. 276-293.
- [11] W. A. Campbell, “The Alkali Industry”, em C. A. Russell (ed.), *Chemistry, Society and Environment – A New History of the British Chemical Industry*, RSC, 2000, p. 75-106.
- [12] D. F. Kiefer, “It Was All About Alkali”, *TCAW* **11**(1) (2002) 45-49.
- [13] M. Sutton, “A Revolutionary Casuality”, *Chem. World* **5**(11) (2006) 54-57.
- [14] R. P. Oesper, “Nicolas Leblanc (1742-1806)”, *J. Chem. Ed.* **19** (1942) 567-572; **20** (1943) 11-20.

- [15] D. F. Kiefer, "Soda Ash, Solvay Style", *TCAW* **11**(2) (2002) 87-90.
- [16] R. D. A. Woode, "Sodium Carbonate", em R. Thompson (ed.), *Industrial Inorganic Chemicals: Production and Use*, 1995, p. 123-148.
- [17] J. A. Kent, *Kent and Riegels's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, 11<sup>a</sup> Ed, Vol.II, Springer, 2007, p. 1185-1189.
- [18] ESAPA – European Soda Ash Producers Association, *Process BREF for Soda Ash*, CEFIC (2004).<sup>12</sup>
- [19] G. Steinhäuser, "Cleaner Production in the Solvay Process: General Strategies and Recent Developments", *J. Clean Prod.* **16** (2008) 833-841.
- [20] T. Kasikowski, R. Buczkowski e E. Lemanowska, "Clean Production in the Ammonia-Soda Industry: An Ecological and Economic Study", *J. Env. Manag.* **73** (2004) 339-356.
- [21] D. S. Kostick, "Soda Ash", *2005 Minerals Yearbook*, USGS (2006), p.70.1-70.10.
- [22] R. A. Sheldon, "Organic Synthesis – Past, Present and Future", *Chem. Ind. (London)* (1992) 903-906.
- [23] A. A. S. C. Machado, "Métricas da Química Verde – A Produtividade Atômica", *Química – Boletim da SPQ* **107** (2007) 47-55.
- [24] N. De Liso e G. Filatrella, "On Technology Competition: A Formal Analysis of the Sailing-Ship Effect", *Econ. Innov. New Techn.* **17** (2008) 593-610.
- [25] G. H. Vogel, *Process Development – From the Initial Idea to the Chemical Production Plant*, Wiley-VCH, 2005, p. 6-7.

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### A ESTREIA DO PALÁDIO (III) COMO ACTO R NO PALCO DA CATÁLISE

Uma equipa de Químicos da Universidade de Harvard demonstrou pela primeira vez a participação de complexos de paládio no estado de oxidação +3 em processos catalíticos de formação de ligações.

Esta descoberta vem fornecer um novo entusiasmo à química do paládio que poderá permitir o desenvolvimento de novas reacções.

O paládio é utilizado como catalisador numa grande variedade de reacções e a química dos seus estados de oxidação 0, +1, +2 e +4 é bem conhecida. O estudante de graduação David C. Powers e o Professor Assistente de Química Tobias Ritter fizeram a nova descoberta enquanto investigavam o mecanismo de uma série de reacções de formação de ligações entre carbono e heteroátomos catalisadas por paládio.

Sempre se pensou que este tipo de reacções seguia por um ciclo catalítico envolvendo alternadamente Pd(II)

e Pd(IV), onde cada centro activo metálico de Pd podia fornecer até dois electrões para formar a nova ligação.

Tendo por base experiências cinéticas, os investigadores propuseram um mecanismo alternativo envolvendo complexos contendo dois centros activos metálicos de Pd(III) como intermediários nas reacções, contribuindo cada Pd com um electrão para a formação de uma ligação C-heteroátomo (*Nature Chemistry*, DOI: 10.1038/nchem.246).

Não é garantido que o novo mecanismo possa ser aplicado de uma forma generalizada, mas a equipa pretende explorar o potencial do catalisador bimetálico Pd(III) numa variedade de reacções.

De acordo com Allan J. Canty da Universidade da Tasmânia, a equipa de investigadores da Universidade de Harvard "forneceu uma contribuição oportuna e fascinante para o actual rápido desenvolvimento da química orgânica envolvendo paládio nos seus estados de oxidação mais elevados e uma avaliação estimulante do potencial de envolvimento desses estados em síntese orgânica".

Canty demonstrou recentemente que os complexos análogos de Pt(III) também podem actuar como intermediários de reacção (*Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 7236).

(adaptado de *Chemical & Engineering News* **87** (23) (2009) 10)

**Helder Gomes**

# Where Chemistry Meets Physics

The chemical societies of nine European countries are co-owners of *ChemPhysChem*



France



Germany



Czech Republic



Greece



Austria



Belgium



Hungary



Portugal

## Subscribe now!

For further information and to subscribe please send an E-mail to:

[cs-journals@wiley.com](mailto:cs-journals@wiley.com)  
(USA/Canada)

[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
(Germany/Austria/Switzerland)

[cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)  
(all other areas)



ISI Impact  
Factor (2006):  
**3.449**

2008, Volume 9.  
18 Issues.  
ISSN 1439-4235 print  
ISSN 1439-7641 online

*ChemPhysChem* is a leading journals for physical chemistry and chemical physics covering

- Solid-State and Soft-Matter Research
  - Electro- and Photochemistry
  - Femtochemistry and Nanotechnology
  - Complex Systems
  - Single-Molecule Research
  - Clusters and Colloids
  - Catalysis and Surface Science
  - Biophysics and Physical Biochemistry
  - Atmospheric and Environmental Chemistry
- and many more topics

Chairmen of the Editorial Advisory Board:  
Frans C. De Schryver (Belgium)  
James T. Hynes (France, USA)

Editor: Peter Göllitz

Deputy Editor: Melanie de Souza

*ChemPhysChem* offers:

- FREE Table of Contents
- Early View – fully citable articles ahead of the printed version
- RSS feeds: Be automatically informed of new articles as soon as they are published online

Visit *ChemPhysChem* online [www.chemphyschem.org](http://www.chemphyschem.org)



39210712

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### GRAFENO EM CIRCUITOS INTEGRADOS

As propriedades únicas do grafeno, uma camada monoatómica de grafite, tornam-no muito importante para várias aplicações electrónicas que começam a ser exploradas.

Num trabalho recentemente publicado por um grupo de investigação do *Georgia Institute of Technology*, EUA, no número de Junho da revista *IEEE Electron Device Letters*, foi analisada a resistividade eléctrica de várias nanotiras (*nanoribbons*) de grafeno, com larguras de 18 nm a 52 nm.

Raghunath Murali e colaboradores verificaram que, em média, a sua resistividade é cerca de 3 vezes a de fios

de cobre de idêntica secção, tendo observado, nos melhores casos, uma resistividade semelhante à do cobre.

Este estudo mostra que, a esta escala, estas nanotiras de grafeno podem substituir nanofios de cobre nas interligações de circuitos integrados.

Convém referir que a resistividade do cobre é, à escala macroscópica, independente das dimensões da amostra. Contudo, quando se atingem dimensões nanométricas, a resistividade aumenta, devido ao efeitos dos limites de grão e dos limites da amostra.

A possibilidade de, num espaço de cinco anos, se conseguirem fabricar circuitos integrados que usem motivos

à escala dos 20 nm, vem colocar estas nanotiras de grafeno no caminho dessa elevada densidade de integração, em alternativa ao cobre.

JM

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### URINA COMO FONTE RENOVÁVEL DE HIDROGÉNIO

A urina, o resíduo mais abundante na Terra, pode ser usada com matéria-prima para a produção de hidrogénio.

A tecnologia desenvolvida por um grupo de investigação da Universidade de Ohio, EUA, e descrita na revista *Chemical Communications* (DOI: 10.1039/b905974a) promete não só uma alternativa mais barata do que aquela que se baseia na obtenção de hidrogénio a partir da água, mas também ajudar a purificar os resíduos aquosos municipais.

O grupo dirigido por Gerardine Botte desenvolveu um processo electrolítico que usa a ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), o constituinte maioritário da urina, para a produção de hidrogénio.

Os átomos de hidrogénio encontram-se mais fracamente ligados na ureia do que na água, sendo por isso mais fácil de separar.

O potencial necessário para efectuar a electrólise da ureia é de 0,37V, valor inferior ao necessário para separar a molécula de água (1,23V).

Este grupo de investigação desenvolveu um eléctrodo à base de níquel que, sendo barato, permite a oxidação selectiva e eficiente da ureia, com produção de azoto, hidrogénio e dióxido de carbono.

Apesar de no processo electroquímico se formar dióxido de carbono, este não se detecta nos gases libertados, dado que reage com o hidróxido de potássio da solução, formando carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

O processo foi inclusivamente optimizado para a utilização da urina em vez da ureia sintética.

No entanto a aplicação em larga escala desta tecnologia pode ser limitada pela rápida conversão da ureia em amónia por bactérias.

Por outro lado, a presença de elevados teores de sal em águas residuais contendo a ureia pode também levantar dificuldades de aplicação.

JM

## CALIXARENOS. II. APLICAÇÕES

SANDRA FÉLIX,<sup>\*,A,C</sup> PAULA M. MARCOS<sup>B,C</sup>

Os calixarenos possuem uma extrema versatilidade para complexar e transportar iões e moléculas neutras de um modo selectivo. Considerando a relativa facilidade com que os compostos de partida podem ser sintetizados e posteriormente modificados, juntamente com a grande variedade de tamanhos da cavidade do macrociclo, estes compostos tornam-se muito atractivos para aplicações industriais. A análise de resultados obtidos à escala laboratorial tem conduzido a inúmeras aplicações dos calixarenos, as quais se têm traduzido quer no elevado número de patentes registadas, quer mesmo através de aplicações industriais já concretizadas. O presente artigo faz uma revisão geral deste tema, com especial enfoque nos principais campos de aplicação dos calixarenos, nomeadamente: catálise, separações iónicas e moleculares e sensores de vários tipos. Referem-se também as últimas patentes envolvendo a aplicação deste tipo de compostos.

## INTRODUÇÃO

Uma das características mais importantes dos calixarenos é a sua extrema versatilidade para complexar e transportar iões e moléculas neutras de um modo selectivo. Como foi descrito no artigo publicado anteriormente [1], os compostos de partida podem ser sintetizados e posteriormente modificados (nas coroas superior e inferior) através de sínteses relativamente fáceis, e por outro lado podem obter-se macrociclos com cavidades de tamanhos consideravelmente diferentes, o que torna esta classe de compostos muito atractivos para aplicações industriais. Existem mais de 400 patentes registadas descrevendo aplicações de moléculas baseadas nestes compostos macrocíclicos. Muitas destas patentes dizem respeito às propriedades ionofóricas de calixarenos capazes de coordenar iões metálicos, predominantemente catiões alcalinos e alcalino-terrosos.

Devido à importância vital que os catiões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  têm no organismo humano, surgiram, a partir do fim da década de 1960, vários receptores sintéticos macrocíclicos. Estes eram constituídos essencialmente por cavidades centrais circulares e hidrófilas, contendo átomos ligantes electro-negativos e esqueletos exteriores fle-

xíveis e hidrófobos. Ao contrário dos éteres de coroa (primeiros ligandos macrocíclicos neutros eficientes para aqueles tipos de catiões) e dos esferandos, que possuem apenas uma cavidade circular a duas dimensões, os calixarenos, assim como os criptandos, contêm cavidades tridimensionais capazes de rodear completamente o catião e protegê-lo assim do meio exterior. Relativamente àqueles últimos macrociclos, a cavidade dos calixarenos não é tão rígida, tornando-se assim mais versátil.

5, 6, 8;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $t\text{-Bu}$ ;  $\text{Y} = \text{R}'$ ,  $\text{OR}'$ ,  $\text{NR}'_2$ ,  $\text{OH}$ ). Mais recentemente, têm vindo a ser sintetizados calixarenos contendo átomos dadores mais macios do que o oxigénio, tais como o azoto (outros grupos funcionais), o enxofre e o fósforo. Os estudos de complexação têm também sido estendidos a outros catiões metálicos, como os de transição, pesados e lantanídeos, devido à importância (ambiental, económica, na saúde, entre outras) que estes catiões têm na sociedade actual. Para além dos calixarenos funcionalizados,

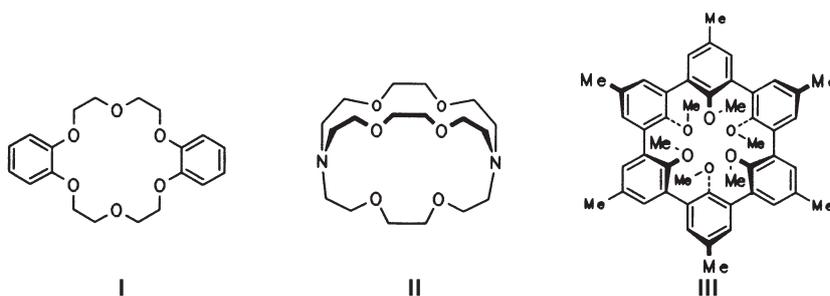


Figura 1 Exemplos de um éter de coroa (I), um criptando (II) e um esferando (III)

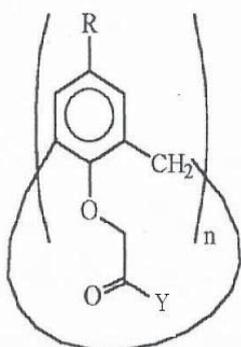
Muito embora os éteres lineares só muito dificilmente formem complexos, sabe-se que nos casos em que isso acontece a quelação é mais eficiente quando os átomos de oxigénio ligantes estão separados por dois átomos de carbono; sabendo-se também que nos éteres de coroa a ligação mais favorável à complexação é  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , os derivados calixarénicos estudados apresentam, frequentemente, a estrutura 1 ( $n = 4$ ,

também os calixarenos precursores (2) podem formar complexos, sobretudo com moléculas neutras, conduzindo a aplicações com interesse. Além disso, as propriedades físico-químicas dos calixarenos, nomeadamente elevados pontos de fusão, alta estabilidade térmica e química, baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos e baixa toxicidade, são bastante importantes para o seu potencial uso em determinadas aplicações.

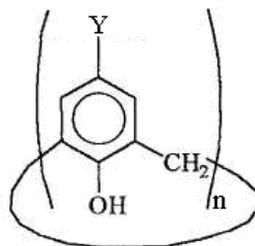
<sup>A</sup> Universidade Atlântica, Antiga Fábrica da Pólvora de Barcarena, 2730-036 Barcarena

<sup>B</sup> Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto, 1649-003 Lisboa

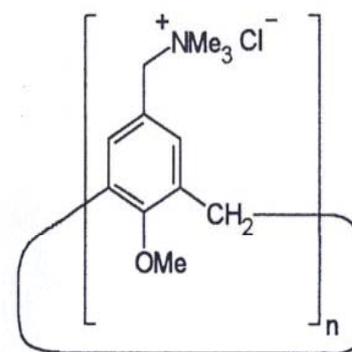
<sup>C</sup> Centro de Ciências Moleculares e Materiais, FCUL, Edifício C8, 1749-016 Lisboa



- 1 a  $n = 6$ ,  $R = t\text{-Bu}$ ,  $Y = \text{OH}$   
 b  $n = 6$ ,  $R = \text{hexilo}$ ,  $Y = \text{OH}$   
 c  $n = 6$ ,  $R = t\text{-Bu}$ ,  $Y = \text{NHOH}$   
 d  $n = 8$ ,  $R = t\text{-Bu}$ ,  $Y = \text{NEt}_2$   
 e  $n = 4$ ,  $R = t\text{-Bu}$ ,  $Y = \text{OEt}$   
 f  $n = 4$ ,  $R = t\text{-Bu}$ ,  $Y = \text{SEt}_2$



2



- 3 a  $n = 4$   
 b  $n = 6$   
 c  $n = 8$

### APLICAÇÕES DOS CALIXARENOS

A análise de resultados obtidos à escala laboratorial tem conduzido a inúmeras aplicações dos calixarenos, as quais se têm traduzido quer no elevado número de patentes registadas, quer mesmo através de aplicações industriais já concretizadas.

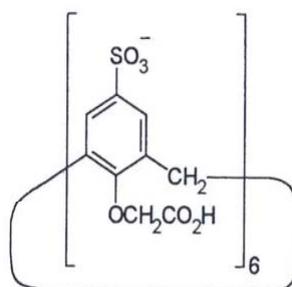
### CATÁLISE

A grande versatilidade dos calixarenos como agentes de complexação levou à aplicação de alguns derivados como catalisadores em reacções de síntese e, em particular, na mimetização de enzimas. Estes compostos podem actuar como agentes de transferência de fase ou como agentes receptores. Em sistemas reaccionais envolvendo um sal inorgânico (em fase aquosa) cujo anião participa activamente na transformação a levar a cabo em meio orgânico, a utilização de um agente de transferência de fase ao qual o ião metálico se coordene formando um complexo de carga positiva, possibilita que o anião seja transportado para a fase orgânica como contra-ião, participando assim na reacção. Vários calixarenos têm sido utilizados para este fim, sobretudo derivados de calix[6]arenos, mas também calix[4]arenos contendo cadeias polietilénicas e grupos amida como substituintes.

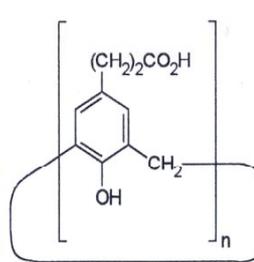
Os derivados **3a-c** foram também usados com sucesso como agentes de transferência de fase reversa; neste

caso, a reacção dá-se em meio aquoso e são usados calixarenos hidrossolúveis para transportar para esta fase uma espécie catalítica orgânica.

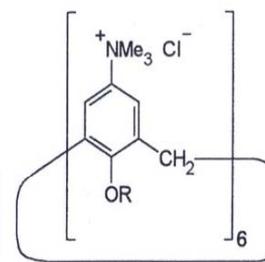
Por outro lado, um calixareno poderá com facilidade possuir grupos fortemente hidrofílicos, que lhe permitam ser solúvel em água, e uma cavidade hidrofóbica capaz de complexar com determinado substrato. Os calixarenos **4** (na forma de sal de sódio), **5** e **6** apresentam este comportamento, o que tem levado à sua aplicação como receptores catalíticos em sistemas homogéneos. No que respeita à construção de modelos enzimáticos, têm sido usados sobretudo derivados de calix[6]arenos, devido ao tamanho da respectiva cavidade.



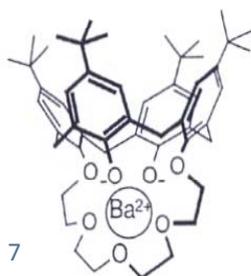
4



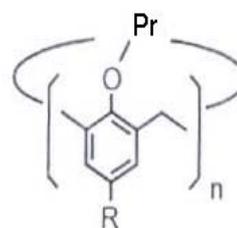
5



6



7



- 8 a  $n = 4$ ,  $R = \text{açúcar}$   
 b  $n = 4$ ,  $R = \text{péptido}$   
 c  $n = 6$ ,  $R = t\text{-Bu}$

Estes sistemas têm permitido efectuar o estudo mecanístico da função de metaloenzimas de zinco e cobre. Anteriormente, tinha também sido utilizado o sal de bário do *p-terc*-butilcalix[4]-coroa-5 (**7**) como catalisador da clivagem de ésteres de arilo, e o estudo mecanístico do sistema mostrou que este composto, que efectivamente actua como uma esterase artificial, se comporta de modo semelhante ao de certos enzimas proteolíticos, como é o caso da  $\alpha$ -quimotripsina. Recentemente, têm sido sintetizados péptido- (**8a**) e glicocalixarenos (**8b**) e ainda derivados mistos apresentando estas duas funcionalidades, sendo uma das suas potenciais aplicações a mimetização de glicoproteínas.

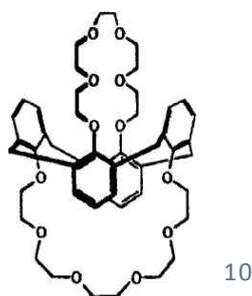
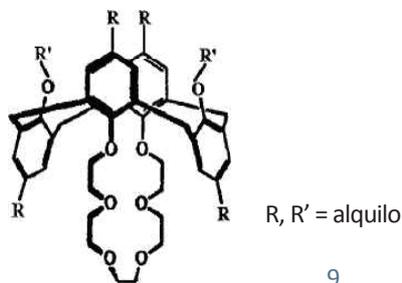
## SEPARAÇÕES IÔNICAS

A utilização de calixarenos neste tipo de aplicação tem-se concretizado essencialmente no tratamento de resíduos radioactivos. Nos últimos anos, tem-se procurado encontrar formas de remover os radionuclídeos de vida longa dos resíduos nucleares, para que estes possam armazenar-se com menos consequências e maior segurança. Após a remoção dos radionuclídeos de césio, de estrôncio, dos actínídeos e dos lantanídeos, estes são separados e os lantanídeos purificados para reutilização em diversas aplicações, como a obtenção de materiais catalíticos ou sondas luminescentes, ou ainda como agentes de contraste em imagiologia, entre outras.

No tratamento de resíduos radioactivos, os calixarenos têm sido usados, sobretudo, na remoção de iões césio e de urânio de resíduos aquosos, por transporte do catião para uma fase receptora por meio de membranas de suporte líquido, ou simplesmente pela sua extracção para uma fase orgânica.

A recuperação de catiões  $\text{Cs}^+$  foi o assunto da primeira patente envolvendo a aplicação de calixarenos, depositada em 1984. Este trabalho envolve a aplicação de calixarenos precursores, nomeadamente os *p*-*terc*-butilcalix[4]-, [6]- e [8]arenos (**2**) na remoção de catiões alcalinos de meio aquoso básico. Nestas condições, ocorre a desprotonação dos grupos hidroxilo, fazendo-se o transporte dos catiões para uma fase receptora através da formação de complexos neutros. Todos os calixarenos, com especial evidência para o octâmero, mostraram preferência para o césio, que transportam selectivamente em presença de outros catiões. Dentro das calixcoroas, que apareceram mais tarde, as calix[4]coroas-6 em particular constituem uma família de compostos com grande afinidade para o  $\text{Cs}^+$ . As calixcoroas simples 1,3-disubstituídas (**9**) e as calixbiscoroas (**10**), na conformação 1,3-alternada, são excelentes agentes extractantes e transportadores deste catião, chegando alguns derivados a apresentar selectividades de extracção  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  da ordem das dezenas de milhar, o mesmo aconte-

cendo no transporte. Estes compostos apresentam-se assim como potenciais candidatos à remoção de césio de resíduos radioactivos à escala industrial. Foi já desenvolvido para o efeito um processo testado com sucesso em amostras de resíduos desta natureza.



Embora em muito menor número do que no caso anterior, existem também alguns exemplos de calixarenos capazes de remover urânio de meios aquosos.

A ideia baseou-se na geometria do ião  $\text{UO}_2^{2+}$ , cuja esfera de coordenação é ideal para a complexação com certos calix[6]arenos.

A síntese e aplicação de uranófilos altamente selectivos é importante, não só para o tratamento de resíduos radioactivos, mas também para a extracção do ião urânio da água do mar, devido à importância do urânio nas questões energéticas.

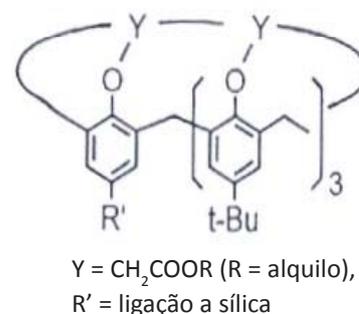
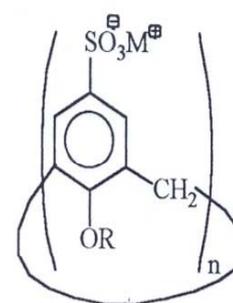
As patentes depositadas são sobretudo japonesas e constam da extracção de  $\text{UO}_2^{2+}$  de meios fortemente ácidos ou básicos para uma fase orgânica contendo um calixareno-derivado hexamérico.

O melhor resultado alcançado envolveu a aplicação dos hexaácidos carboxílicos do *p*-*terc*-butil- e do *p*-hexilcalix[6]areno (**1a** e **1b**, respectivamente) - o primeiro chamado "superuranófilo" -, que extraem o ião

uranilo quase quantitativamente em meio básico. Existem outros uranófilos eficazes, hexaméricos, como o ácido hidroxâmico **1c**, mas não só, como é o caso do sal de sódio do *p*-sulfonatocalix[5]areno (**11a**).

No que respeita à extracção de estrôncio, existem também alguns estudos envolvendo amidas de calix[4]-, calix[6]- e calix[8]arenos, com as quais se obtêm bons resultados.

Em particular, o octâmero **1d** mostrou ser um extractante bastante eficiente para esta espécie, apresentado selectividades  $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$  superiores a 20000.



## SEPARAÇÕES MOLECULARES

Devido às suas capacidades de inclusão, os calixarenos podem ser usados como aditivos em cromatografia e em electroforese, para controlar a selectividade e eficiência das separações.

O sal de sódio do *p*-sulfonatocalix[6]areno (**11b**) foi usado como aditivo da solução-tampão na separação de isómeros de clorofenóis, benzenodióis e toluidinas por electroforese capilar. Conseguiu-se assim (pH=7-8) a completa separação dos três isómeros de cada uma das classes de compostos

estudada, o que não acontecia nas mesmas condições sem a presença do aditivo. A adição deste calixareno iónico conduziu também ao aumento da eficácia de separação de uma mistura de vitaminas lipossolúveis, pela mesma técnica, em meio ácido.

Com vista a um estudo sobre as propriedades de inclusão de moléculas de solventes orgânicos por parte do *p-terc-butilcalix[4]areno*, este foi usado como fase estacionária de uma coluna de microenchimento, determinando-se então, por cromatografia gasosa, os tempos de retenção de diversos solventes.

Os resultados deste estudo poderão ser bastante importantes em futuras aplicações como fase estacionária em cromatografia. O mesmo composto, ligado a uma matriz de sílica-gel, deu origem a um material de enchimento usado com sucesso na separação de biomoléculas, nomeadamente as *o*-, *m*- e *p*-nitroanilinas. Materiais de enchimento semelhantes foram obtidos a partir dos derivados **12**, que foram usados para a separação de benzenos dissustituídos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), bases purínicas e pirimidínicas e nucleósidos por cromatografia líquida.

Está patenteada uma fase estacionária deste tipo baseada no hexaéter propílico do *p-terc-butilcalix[6]areno* **8c**, eficiente na separação de PAHs e fulerenos por cromatografia líquida. Existem ainda outros exemplos do uso de calixarenos como fase estacionária para a separação de diversos compostos, por diferentes técnicas.

## SENSORES

A construção de sensores utilizando calixarenos tem a ver directamente com as propriedades ionofóricas destes compostos.

São bastantes os exemplos de derivados aplicados com sucesso na construção de eléctrodos, como Eléctrodos Selectivos a Iões (ISEs), Transdutores com Efeito de Campo Selectivos a Iões (ISFETs) ou Transdutores com Efeito de Campo Modificados Quimicamente (CHEMFETs). Outros

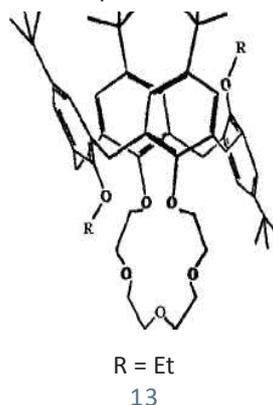
tipos de sensores têm sido obtidos com base nestes compostos, nomeadamente sensores ópticos (essencialmente fluorescentes e cromogénicos) e compostos com propriedades ópticas não lineares.

Os ISEs são sistemas simples, de um modo geral constituídos por um eléctrodo de Ag/AgCl mergulhado num electrólito (referência interna) e uma membrana selectiva onde está incorporado o calixareno.

Quanto aos ISFETs, são sensores potenciométricos cuja produção envolve a combinação de membranas selectivas (ISEs) com semicondutores (circuitos integrados), onde é utilizado um transistor de efeito de campo para medir a diferença de potencial na membrana. Os CHEMFETs são, como o nome indica, ISFETs modificados, geralmente por inserção de um hidrogel hidrofílico entre a membrana e a superfície isoladora.

As calixcoroas e os derivados éster e cetona têm sido os compostos mais usados para a construção de eléctrodos selectivos para metais alcalinos. O dietóxido do *p-terc-butilcalix[4]areno*-coroa-5, na conformação cone parcial **13**, mostrou-se bastante eficaz para o catião  $K^+$ , tanto em ISEs como em ISFETs. Vários tipos de eléctrodos selectivos usando o tetraéster etílico do *p-terc-butilcalix[4]areno* (**1e**) têm sido testados com êxito na determinação da concentração de  $Na^+$  no sangue.

Para outros metais, como é o caso da prata e do chumbo, começaram já a aplicar-se derivados contendo heteroátomos. É o caso da tetra(dietil)tiomida do *p-terc-butilcalix[4]areno* (**1f**), usada para construir um eléctrodo de PVC selectivo para  $Pb^{2+}$ .

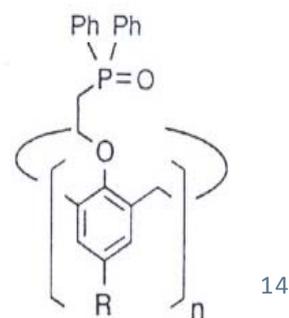


O derivado **14**, testado como agente para a detecção de  $Pb^{2+}$ , mostrou uma resposta excelente e uma selectividade relativamente aos iões  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  superior a ligandos disponíveis comercialmente para a detecção daquele ião. Vários ISEs e CHEMFETs para  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e ião guanidíneo foram já construídos recorrendo ao uso de outros derivados contendo heteroátomos.

Têm também sido usados filmes de calixarenos precursores em micros sensores baseados em estruturas de ISFETs e EISs (sensores de Semicondutor-Isolador-Electrólito), para a detecção de vários metais. Os EISs são micros sensores que utilizam como membrana, em geral, um filme fino de silício.

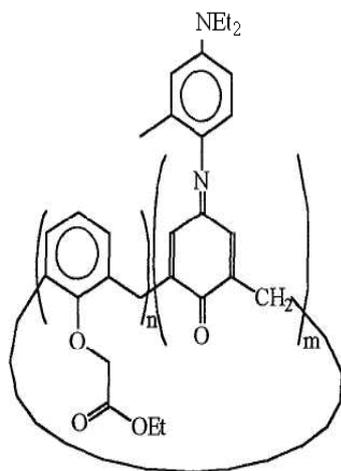
Nos casos referidos, as membranas usadas são constituídas por um filme de calixareno depositado sobre o filme de silício, o que é feito por evaporação térmica sob vácuo; este tratamento confere um maior tempo de vida ao sensor, comparando com as membranas tradicionais. Assim, os sistemas testados têm um elevado potencial de aplicação industrial.

Cromoionóforos sintéticos sensíveis a catíons alcalinos são de grande importância na eventual aplicação que podem ter em análises clínicas.



O grupo indoanilina apresenta diferenças consideráveis nas suas propriedades ópticas quando sujeito a estímulos químicos, pelo que moléculas contendo este sistema são fortes candidatas a esse tipo de aplicação. Isto quer dizer que, se compostos com este tipo de propriedades possuírem também uma forte afinidade de complexação com determinadas espécies, então são potenciais sen-

sores ópticos. É o caso dos compostos **15a** e **16**, que reúnem condições para serem aplicados como sensores ópticos na detecção de  $\text{Na}^+$ . O composto **15b** foi aplicado com sucesso como sensor óptico para o  $\text{Ca}^{2+}$ .



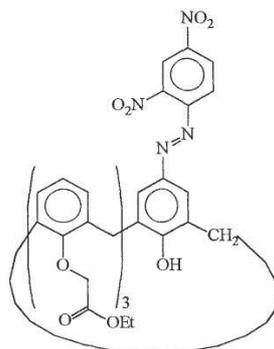
15 a  $n = 3, m = 1$   
b  $n = m = 2$

Outro tipo de sensores ópticos funciona com base na fluorescência. Podem ser obtidos sensores fluorescentes usando derivados calixarénicos com substituintes policíclicos aromáticos (por exemplo, o antraceno ou o pireno) na coroa inferior. São sensores bastante sensíveis e por isso assumem especial importância em situações em que se consegue um nível igualmente bom de selectividade para espécies contaminantes, como o  $\text{Pb}^{2+}$ , por exemplo.

Sensores ópticos baseados em calixarenos têm sido aplicados, não só a iões, como também a moléculas, e inclusivamente tem sido estudada a possibilidade de construção de sensores cromogénicos e fluorescentes baseados em calixarenos quirais, capazes de distinguir enantiómeros entre si. Esta possibilidade seria de grande interesse para aplicação, por exemplo, na indústria farmacêutica, onde uma das principais dificuldades se prende exactamente com a separação dos princípios activos dos respectivos enantiómeros.

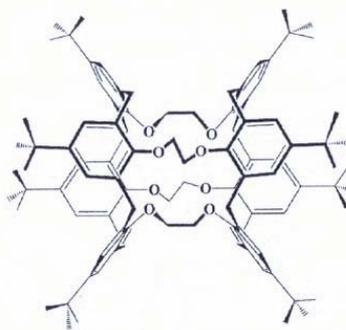
A utilização de compostos baseados em calixarenos com propriedades ópticas não lineares tem sido essencialmente direccionada para o desenvol-

vimento de materiais que funcionem como guias de ondas, que possam vir a ser aplicados em lasers, dispositivos electrónicos ou em comunicações.

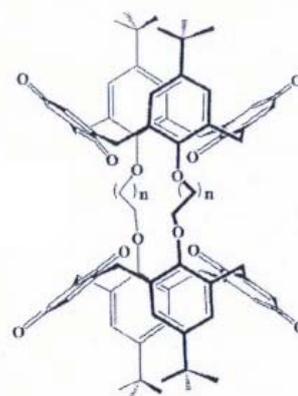


16

Mais recentemente, foi desenvolvida uma nova classe de ionóforos, os chamados calixtubos, que são derivados bis-calixarénicos cuja selectividade vai depender, não só dos substituintes e do diâmetro da cavidade, mas também do comprimento desta. Em particular, os resultados de ensaios laboratoriais efectuados com calix[4]-tubos mostram o grande potencial do composto **17** como sensor para o potássio e de calix[4]semitubos modificados (**18**) como sensores redox para o rubídio e para o céσιο.



17



18

#### OUTRAS APLICAÇÕES

Como se pode confirmar pela leitura deste artigo, os calixarenos são compostos com eficácia comprovada em variadas aplicações. Presentemente, muitas são as áreas de aplicação dos calixarenos e seus derivados, com vista a uma possível implementação de processos a nível industrial.

Um dos temas mais actuais no que respeita à investigação científica são as aplicações a sistemas biológicos,

com tudo o que esta designação pode abranger, e a área da síntese e aplicação de calixarenos não é excepção. Para além da mimetização de enzimas e outras moléculas biológicas, como já foi referido anteriormente, esta classe de compostos tem sido vastamente estudada no reconhecimento de espécies com importância biológica. Paralelamente às espécies iónicas, que continuam a ser estudadas, têm-se obtido nos últimos tempos derivados de calixarenos com propriedades de reconhecimento para moléculas biológicas, essencialmente hidratos de carbono, proteínas e respectivos "monómeros". Têm sido também obtidos calixarenos com actividade farmacológica, nomeadamente como agentes anticoagulantes e antibióticos, aparentemente devido às suas capacidades de reconhecimento molecular.

Outra área emergente é a aplicação de nanomateriais baseados em calixarenos como sensores e fixadores de gases. Por exemplo, foram usados com sucesso materiais baseados em calix[4]arenos tetra-alkilados para o encapsulamento de  $\text{NO}_x$ , o que constitui um resultado que pode vir a ter repercussões importantes a nível

ambiental e clínico. Um material polimérico, cujas unidades são derivados calixarénicos contendo grupos ureia e aminoácido, mostrou resultados satisfatórios como potencial sensor óptico para o  $\text{CO}_2$ .

#### PATENTES

Além dos exemplos atrás referidos, existem publicações referindo a aplicação de calixarenos à escala industrial, ou essa possibilidade. Em particular, há registo de largas centenas de

patentes com referência a calixarenos, e muitas delas envolvendo a aplicação directa de compostos deste tipo. Como já foi referido, a primeira patente registada envolvendo calixarenos data de 1984 e refere-se à aplicação de calixarenos precursores na extracção de Cs<sup>+</sup>. Deve contudo salientar-se que, embora esta patente seja a primeira que diz respeito a este tipo de compostos já com o nome calixarenos e apresentados tal como os conhecemos hoje, existem trabalhos anteriores envolvendo compostos que hoje verificamos tratar-se de calixarenos, mas que não tinham ainda essa designação, até porque a sua estrutura não estava ainda estabelecida.

Entretanto, muitas outras patentes foram registadas no âmbito do tratamento de resíduos radioactivos, não só respeitantes à extracção de Cs<sup>+</sup>, mas também de outros iões metálicos. Trata-se de um assunto que continua a suscitar interesse e a conduzir ao registo de patentes. Por exemplo, foi recentemente patenteada a utilização de uma calixbiscoroa na extracção conjunta de Cs<sup>+</sup> e Sr<sup>+</sup> de meios ácidos [2]. Uma outra aplicação de calixarenos já bastante explorada industrialmente é o uso de determinados derivados como aceleradores de secagem em adesivos instantâneos (cianoacrilatos). Existem bastantes patentes descrevendo estes processos, alguns dos quais já aplicados a produtos disponíveis no mercado.

Aparentemente, o modo de acção dos calixarenos usados nestas aplicações consiste em possibilitarem a “libertação” dos iniciadores de polimerização aniónicos, por complexação com os respectivos contra-catiões. Os aditivos calixarénicos são introduzidos na composição das colas em cerca de 0,1 a 1 % (em massa), quantidade suficiente para que os tempos de secagem passem de alguns minutos para alguns segundos. Vários tipos de derivados têm sido aplicados com sucesso neste campo, sobretudo calixarenos e oxalixarenos contendo o grupo carbonilo, nomeadamente derivados éster e cetona e derivados com funcionalidades mistas. Também no campo da aplicação de derivados calixarénicos a diversos tipos de sensores, muitas patentes têm sido e continuam a ser registadas. A maioria refere-se a dispositivos utiliza-

dos na detecção de catiões metálicos, sobretudo aqueles que têm interesse clínico, mas existem também registos referentes a sensores moleculares. Por exemplo, foi recentemente depositada uma patente envolvendo a aplicação de derivados calixarénicos simples, como tetrâmeros tetra-alquilados, na detecção de gases NO<sub>x</sub> na atmosfera [3]. Outra aplicação interessante patenteada é a utilização de sais de sulfonato-calixarenos e acetato-calixarenos na detecção de colesterol contido em lipoproteínas de muito baixa densidade (VLDL) no soro humano [4].

No que respeita a aplicações biológicas, uma área em que apareceram já as primeiras patentes descrevendo a aplicação de calixarenos é a farmacologia. Nomeadamente, no campo da anestesiologia, foram usados *p*-sulfonilcalix[6]- e [8]arenos como agentes quelantes para drogas de indução de bloqueio neuromuscular [5]. Foi também patenteado o uso de vários calixarenos como excipientes de princípios activos de fármacos [6]. Foi muito recentemente patenteada outra aplicação importante de calixarenos na área da saúde, e que envolve a utilização de diversos derivados no revestimento de implantes cirúrgicos [7].

Existem ainda muitas patentes, registadas sobretudo nos anos 80 e 90 do século XX, que descrevem a utilização de calixarenos em aplicações tão diversas como iniciadores e estabilizadores de polímeros orgânicos, fases estacionárias em métodos de separação, síntese orgânica, agentes de contraste em meios auxiliares de diagnóstico clínico, aditivos de lubrificantes, corantes, entre outras. Actualmente, continuam a aparecer registos de patentes envolvendo o uso de calixarenos em algumas destas aplicações. Como se mostra neste artigo, esta classe de compostos orgânicos continua a ser de grande interesse, não só no que diz respeito à síntese de novos derivados, mas sobretudo na previsão de estruturas com certas características, com vista à sua aplicação em determinados campos.

#### NOTA

O termo “complexo” foi aqui utilizado em sentido amplo, incluindo as associações moleculares.

## ABREVIATURAS

**CHEMFET** – *Chemical Modified Field Effect Transistors*  
**EIS** – *Electrolyte-Insulator-Semiconductor*  
**ISE** – *Ion Selective Electrodes*  
**ISFET** – *Ion Selective Field Effect Transistors*  
**PAH** – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*  
**SLM** – *Supported Liquid Membranes*  
**VLDL** – *Very Low Density Lipoproteins*

## REFERÊNCIAS

- [1] P. M. Marcos, S. Félix, *Química* **107** (2007) 33.
- [2] David H. Meikrantz, Terry A. Todd, Catherine L. Riddle, Jack D. Law, Dean R. Peterman, Bruce J. Mincher, Christopher A. McGrath, John D. Baker, US Patent 7291316 (2007), “Cesium and strontium extraction using a mixed extractant solvent including crown ether and calixarene extractants”.
- [3] Dmitry M. Rudkevich, US Patent 7282083 (2007), “Methods, systems, and uses for calixarenes”.
- [4] Koji Kishi, Tsutomu Kakuyama, Koji Ochiai, US Patent 6986998 (2006), “Method of analyzing components in biological samples”.
- [5] Antonius Helena Adolf Bom, Alan William Muir, David Rees, US Patent 7265099 (2007) “Use of chemical chelators as reversal agents for drug-induced neuromuscular block”.
- [6] Wolf Hans-Uwe; Dormann Jorg M., EP1551458 (2006) “Calixarenes for use as excipient for an active substance”.
- [7] Gerhard Anthony Symons, David Robert Hampton, GB 2448153 (2008) “Coated Implantable Medical Devices”.

## BIBLIOGRAFIA ADICIONAL

- V. Böhmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 713.
- J. Vicens, V. Böhmer, (editors), *Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, RSC Pub., Manchester, 1998.
- S. Félix, *Síntese, Estudos Conformacionais e Aplicação de Dihomooxalix[4]arenos*, (Tese de Doutoramento), Universidade de Lisboa, 2000.
- G. J. Lumetta, R. D. Rogers, A. S. Gopalan (editors), *Calixarenes for Separations*, ACS, Washington, DC, 2000.
- L. Mandolini, R. Ungaro (editors), *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, 2000.
- Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens (editors), *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- J. Vicens, J. Harrowfield (editors), *Calixarenes in the Nanoworld*, Springer, Dordrecht, 2007.
- Portal Patent Storm (<http://www.patentstorm.us>, acessado em Janeiro de 2009).
- Portal Espacenet (<http://www.espacenet.com>, acessado em Janeiro de 2009).

# Escolas da U. Júnior

<http://universidadejunior.up.pt>

**EM JULHO**

**E**

**SETEMBRO**

## **NÃO PERCAS AS ESCOLAS DA U. JÚNIOR!**

As Escolas da U.Júnior são muito especiais. Durante uma semana, podes desenvolver um projecto numa das diversas áreas científicas que te propomos, integrado(a) numa equipa de investigação da Universidade do Porto, ou participar em cursos e palestras que abordarão excitantes temas do conhecimento científico actual. Tudo isto num ambiente descontraído, de verdadeiro congresso científico, em companhia de outros jovens que partilham os teus interesses.

**10.º 11.º 12.º**

Se estás no 10.º, 11.º ou no 12.º anos e tens paixão pelo conhecimento, então candidata-te a uma das Escolas da U.Júnior:

### **ESCOLA DE FÍSICA**

30 de Agosto a 5 de Setembro  
Candidaturas até 31 de Maio.

Custo da frequência: 60 €. Inclui alojamento e refeições.

### **ESCOLA DE QUÍMICA**

13 a 17 de Julho  
Candidaturas até 19 de Junho.

Frequência gratuita. Inclui alojamento e refeições.

### **ESCOLA DE HUMANIDADES**

31 de Agosto a 4 de Setembro  
Candidaturas até 21 de Junho.

Custo da frequência: 70 €.

### **ESCOLA DE CIÊNCIAS DA VIDA E DA SAÚDE**

7 a 12 de Setembro  
Candidaturas até 21 de Junho.

Só se admitem estudantes do 11.º ano.

Custo da frequência: 75 €.

### **ESCOLA DE MATEMÁTICA**

6 a 11 de Setembro  
Candidaturas até 30 de Junho.

Admitem-se estudantes do 10.º ao 12.º anos.

Custo da frequência: 70 €.

Inclui alojamento e refeições.

**ACESSO**

O acesso às Escolas da U.Júnior está dependente das tuas notas do ensino secundário, de uma carta que descreva a tua motivação para participar na escola que pretendes e, em alguns casos, uma carta de recomendação dos teus professores.

Nas Escolas de Física, Química e Matemática, ficarás em regime de alojamento, mas sem qualquer custo adicional.

Nas Escolas de Humanidades e de Ciências da Vida e da Saúde, o alojamento é opcional, e sujeito ao pagamento de mais 85 €.

Estão disponíveis bolsas para estudantes carenciados.

### **+ INFO**

Para candidaturas e mais informações, consulta

<http://universidadejunior.up.pt>,

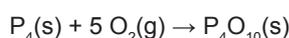
clica em Universidade Júnior e selecciona a escola pretendida.

**ESTAMOS À TUA ESPERA!**

**UNIVERSIDADE DO PORTO**  
PRAÇA GOMES TEIXEIRA  
4050-002 PORTO

APRISIONANDO O FOGO

O fósforo branco, P<sub>4</sub>, é extraordinariamente reactivo, reagindo espontaneamente com o oxigénio molecular. Esta combustão espontânea, por exposição ar, está na origem da sua utilização em fogo de artifício e em armamento, estando o seu uso bélico (cujo início remonta à Primeira Guerra Mundial) banido pelas Convenções de Genebra.



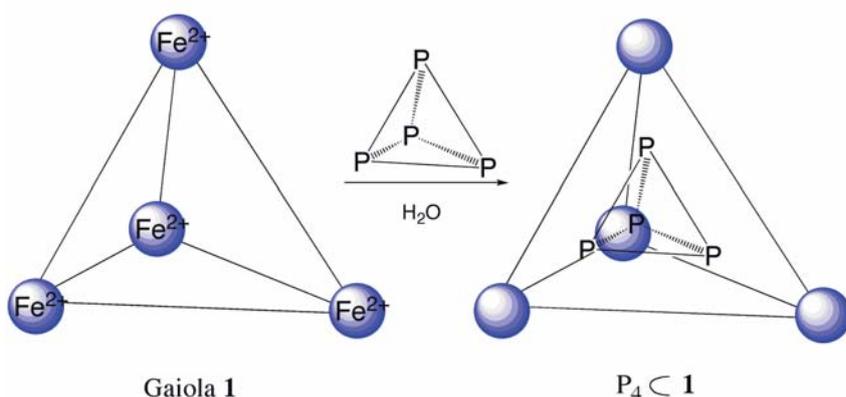
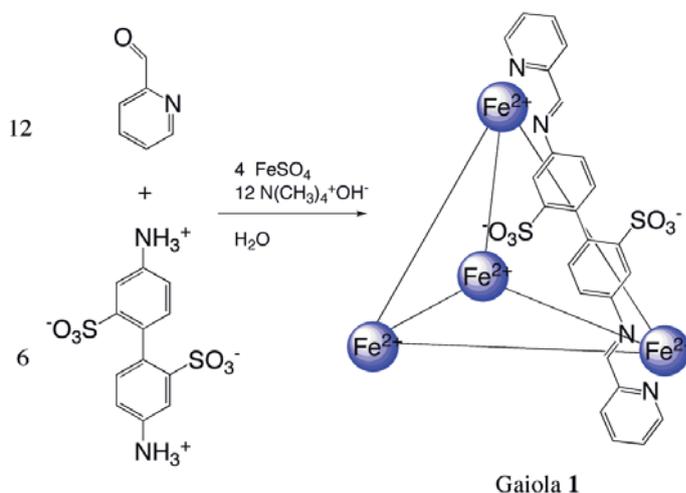
O fósforo branco deve ser guardado em água para não se inflamar espontaneamente. Contudo P<sub>4</sub> é hidrofóbico, não se dissolvendo na água.

Se P<sub>4</sub> for colocado em contacto com uma quantidade limitada de oxigénio observa-se uma combustão quimiluminiscente. Os primeiros químicos designaram este processo de emissão de luz por “fosforescência”, tendo o significado deste termo entretanto mudado.

Um grupo de químicos da Universidade de Cambridge, no Reino Unido, liderado por Jonathan Nitschke, em colaboração com um investigador da Universidade de Jyväskylä, na Finlândia, construiu uma gaiola molecular que aprisiona o P<sub>4</sub> e que impede a sua combustão, quando na presença de oxigénio molecular. A estabilidade do fósforo no interior da gaiola resulta não da exclusão do oxigénio mas do constrangimento das moléculas de P<sub>4</sub>, de modo que não há espaço no seu interior para a formação dos produtos da reacção de combustão. O fósforo pode ser deslocado do interior da gaiola quando na presença de benzeno, que é um hóspede competitivo com P<sub>4</sub>.

Este trabalho encontra-se descrito no número de 26 de Junho da revista *Science*.

A gaiola forma-se por auto-organização (*self-assembly*) em água, usando iões Fe<sup>2+</sup> e ligandos, segundo o esquema que se reproduz abaixo:



Colocando P<sub>4</sub> sólido em contacto com estas gaiolas em água, há uma incorporação do P<sub>4</sub> hidrofóbico no interior destas gaiolas.

A estrutura cristalina do conjunto, P<sub>4</sub> ⊂ 1, revela a presença de poros nas faces do tetraedro-gaiola com um raio de 1,0Å, que embora sendo inferior ao raio da secção da molécula de O<sub>2</sub> (1,4Å), não impediria o O<sub>2</sub> de entrar, considerando flutuações térmicas.

Aliás são estas flutuações que permitem a entrada das moléculas de P<sub>4</sub>. A estabilidade na presença de O<sub>2</sub> não é pois atribuída à exclusão do O<sub>2</sub> do interior da gaiola.

O P<sub>4</sub> encapsulado parece ser indefinidamente estável. Se uma solução

aquosa de P<sub>4</sub> ⊂ 1 for colocada em contacto com uma solução imiscível de benzeno em hexano, há uma deslocação do P<sub>4</sub> do interior da gaiola, que passa a ser ocupada pelo benzeno.

A exposição ao ar da solução de hexano contendo o P<sub>4</sub> extraído leva à reacção e consumo do P<sub>4</sub>.

JM

## O VOCABULÁRIO DA QUÍMICA NO VIM

ANTÓNIO CRUZ,<sup>A</sup> EDUARDA FILIPE<sup>B</sup>

Os autores enquadram a recente publicação da versão portuguesa do Vocabulário Internacional de Metrologia Legal (VIM) no contexto evolutivo das suas edições internacionais ao longo de um quarto de século, pondo em destaque as mais recentes introduções de vocábulos dedicados à Química, conseguida com o consenso de oito organizações científicas e de normalização internacionais, nomeadamente as mais representativas do mundo da Química, a IUPAC e a IFCC.

## INTRODUÇÃO

Nada mais oportuno e a propósito do que tratar este tema da Química no Vocabulário Internacional da Metrologia (VIM)[1], recentemente editado e, em boa medida, revisto e aumentado, em relação à edição de 1994, devido à necessidade de tratar mais extensa e profundamente a terminologia utilizada no domínio da Química que em edições anteriores não tinha tido oportunidade nem consenso geral.

Um pouco de história do VIM. O VIM foi editado pela primeira vez em 1984 por quatro organizações internacionais: *Bureau* Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), Comité Electrotécnico Internacional (IEC), Organização Internacional de Normalização (ISO) e Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML). A segunda edição foi publicada em 1993, subscrita por 7 organizações a que se juntou agora, na 3ª edição, a Organização para a Cooperação Internacional da Acreditação de Laboratórios (ILAC).

Esta 3ª edição internacional foi produzida, ao longo de 10 anos de trabalho, pelo Grupo de Trabalho 2 do Comité Conjunto para os Guias de Metrologia (JCGM), presidido pelo Director do *Bureau* Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), e constituído pelo BIPM, Comité Electrotécnico Internacional (IEC), Federação Internacional de Química Clínica e Laboratórios Médicos (IFCC), Organização Internacional de Normalização (ISO), União

Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), União Internacional de Física Pura e Aplicada (IUPAP), Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML) e Organização para a Cooperação Internacional da Acreditação de Laboratórios (ILAC).

Como se concluiu anteriormente referido a Química, através das suas organizações mais representativas a nível internacional, IUPAC e IFCC, participa desde a preparação da revisão da 1ª edição de 1983 na elaboração do VIM. Porém, só nesta última edição muita da terminologia química ficou de facto vertida no VIM. A 3ª edição do VIM foi considerada suficientemente importante para ser guindada à categoria de Guia ISO, tendo recebido simbolicamente a designação de Guia nº 99.

É sabido que sempre que se dão novos passos na harmonização de terminologia, tantas vezes utilizada inadequadamente ou de forma equívoca, existem reacções e dificuldades que levam anos a ser superadas. O mesmo aconteceu com a 1ª edição no domínio da Física. Termos houve cuja definição foi precisada para evitar equívocos e outros houve que foram abolidos, acabando por sair do léxico tradicional apenas ao fim de alguns anos, tão arreigado era o seu uso. Apenas para citar um termo a título de exemplo refira-se a “precisão”, termo emblemático e de uso corrente para exprimir a qualidade dos resultados de uma medição. Pois o termo foi abolido no VIM por consenso universal em 1984 por muitas e boas razões. Fundamentalmente, porque “toda a gente o usava e cada um com significado diferente”. Ao ser abolido, em

1984, conseguiu-se desarreigar o seu uso equívoco e não houve desde então necessidade de o utilizar na nossa linguagem técnica metrológica. Essa decisão, recebida com algum cepticismo e reserva de início, foi um sucesso notável e para isso muito contribuíram os técnicos metrológicos, os auditores técnicos, e outros profissionais da qualidade que aderiram ao VIM, reforçando o consenso então obtido entre as 4 organizações internacionais que o subscreveram em 1983, mantendo-o excluído em 1993.

Tal como o eminente químico europeu Paul de Bièvre [2] refere em artigo recente [3], “The consistent use of the recently revised edition of the ... VIM... is a step forward in the direction of achieving this goal”. Objectivo este que ele define como sendo um “unambiguous and consistent concepts and associated terms should govern the description of the results of chemical measurements”.

De facto, desta vez, cabe aos químicos em particular adoptar a terminologia agora consagrada, porque nesta edição se lhe deu atenção de forma mais vasta, devido ao peso de tradições arreigadas. Noutros domínios antes houve idênticas dificuldades e hoje estão resolvidas e os espíritos apaziguados.

## O PROCESSO DA NORMALIZAÇÃO

O processo da Normalização é essencialmente de natureza voluntária, seja na sua génese, seja na sua aplicação. As Normas, nacionais ou internacionais, são elaboradas num processo de construção de consenso por equi-

<sup>A</sup> Director, Departamento de Metrologia, Instituto Português da Qualidade  
<sup>B</sup> Directora, Unidade de Metrologia Científica e Aplicada, Laboratório Central de Metrologia, Instituto Português da Qualidade

pas vastas de peritos nos domínios abrangidos e que provém das partes interessadas.

O documento Guia ISO 99, não é portanto imperativo como qualquer outro documento normativo mas, como se refere no Prefácio, “mal seria que... desde logo fosse ignorado”. Daí que, em respeito pelo trabalho de todos, individual e colectivo, de pessoas e organizações, se procure respeitar e se recomende “vivamente a sua atenta utilização por todas as entidades”.

Neste caso, há a realçar que o consenso possível foi obtido, nas suas duas versões francesa e inglesa, e subscrito pelas organizações mais representativas do mundo científico nas diferentes matérias, que são merecedoras da confiança de todos.

Naturalmente, cada um de nós e o autor destas linhas neles se inclui, podemos manter individualmente algumas discordâncias pessoais, por não terem sido aceites a totalidade das contribuições pessoais no processo normativo, mas resta-nos respeitar esse consenso e contribuir para a sua difusão.

O processo de normalização tem as suas várias fases, de elaboração, de consulta e finalmente de aprovação redactorial final, que neste caso levou cerca de 12 anos. Uma vez terminado, devemos fazer sempre um esforço para compreender o resultado desse consenso e contribuir positivamente para a sua aplicação, em vez de se reporem polémicas agora estéreis e de se alimentarem divergências, socavando o trabalho normativo de todos e de cada um, num processo que é colectivo e nunca termina, porque as normas estão sempre sujeitas a revisões e actualizações.

Quando chegar o momento da reabertura de discussão internacional para uma nova versão, todos e cada um de nós em particular, certamente teremos algo a discordar em relação a este ou àquele termo, mas isso não deve bloquear o esforço de sempre se procurar o maior consenso; este é o princípio da normalização, sob pena de se não progredir na universalização do consenso.

Neste caso em concreto, no âmbito das oito organizações chamadas a participar no processo elaborativo, onde cada uma delas apelou aos seus membros nacionais e estes aos especialistas individuais, participaram muito outros peritos não organizados.

O enorme volume de contribuições recebido, de que foi dado conta às organizações envolvidas a nível de cada país, mereceu certamente dos redactores finais no WG2 do JCGM, o adequado tratamento e foi com certeza o causador da demora dos trabalhos e do atraso considerável na edição.

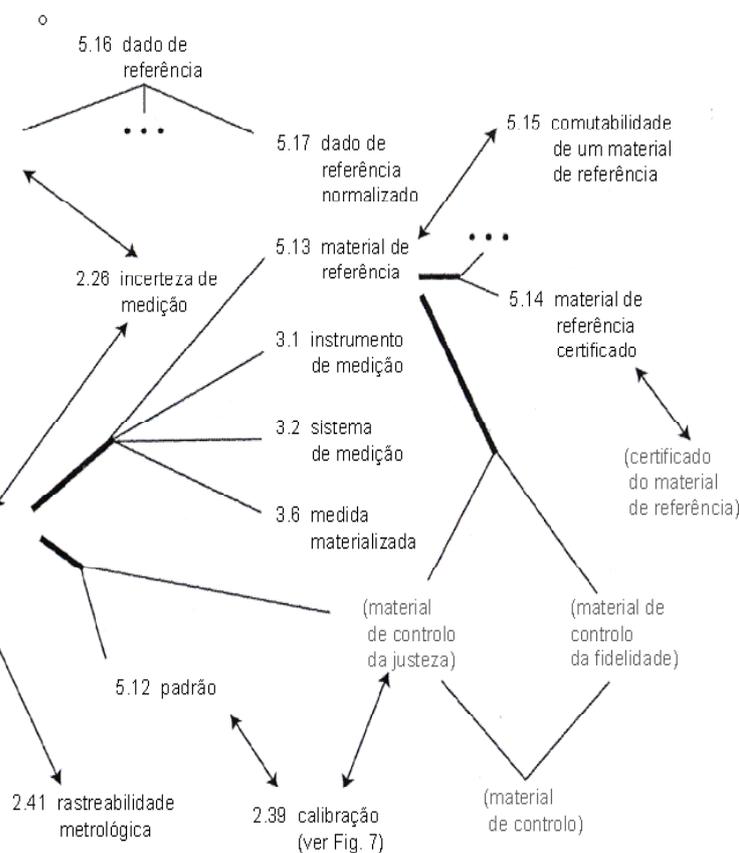
Enquanto Guia da ISO, o VIM deverá então ser agora observado e respeitado nas revisões de outros documentos normativos especializados, nomeadamente as normas ISO e IEC, mas também nos documentos normativos e especificações nas diferentes áreas da ciência tuteladas pelas organizações participantes do consenso e por todas as outras que o entendam voluntariamente adoptar.

Vamos todos fazer um esforço para o aplicar, como as demais organizações de todos os países que participam deste esforço meritório que é a normalização, em que não há vencedores nem vencidos. Todos ganham com a normalização.

## NOVIDADES DA 3ª EDIÇÃO DO VIM

Vejamos então que termos traz de novo a 3ª edição para o vocabulário normalizado da Química, muito embora alguns dos quais com aplicação nos demais domínios já antes abrangidos pela normalização da terminologia metrológica. Outros conceitos são igualmente novos mas não por influência determinante da Química.

Desde já é de referir todo um conjunto de vocábulos inter-relacionados com o conceito de *material de referência* e que podemos localizar no Diagrama conceptual da Figura 1 (adaptada da Figura 12, de que aqui se reproduz uma parte):



Sendo constante o conceito de *materiais de referência* desde a primeira edição, ele sofreu redefinições redactoriais para exactidão do conceito, sem com isso sofrer alteração de fundo. Outros conceitos são novos de todo: *dado de referência*, *dado de referência normalizado*, *valor de referência*, *comutabilidade*, *padrão intrínseco* e outros que não sendo necessário dar uma definição extensiva estão relacionados com propriedades fundamentais como a *justeza* e a *fidelidade*, ou seja os materiais de controlo da justeza e da fidelidade.

Outros termos são igualmente novos no VIM, como por exemplo: *procedimento de medição de referência*, *procedimento de medição primário*, *justeza*, *fidelidade*, *condição de fidelidade intermédia*, *fidelidade intermédia de medição*, *incerteza-alvo*, *comparabilidade metrológica*, *compatibilidade de medição*, *indicação do branco*, *selecção*.

Não se produz aqui nenhum juízo de valor sobre o mérito ou demérito desses vocábulos. Não é a hora de contestar a sua definição ou sequer de re-argumentos justificativos e muito menos pôr em causa a sua escolha. Tudo isso foi certamente muito ponderado no seio dos grupos que participaram na elaboração e objecto de escolha e definição final por parte dos peritos mais ilustres em representação das organizações que o subscrevem e que devemos respeitar, até ao momento em que for aberta de novo a sua análise em revisão futura.

## A QUESTÃO DAS TRADUÇÕES

O francês e o inglês constituem as línguas-base da normalização inter-

nacional, nomeadamente da ISO e da IEC, pelo que, também no VIM, se procurou desde logo o consenso na escolha da terminologia e nas definições a ela associadas, em ambas as línguas.

A tradução portuguesa editada pelo IPQ seguiu de perto a versão francesa, como é regra nas traduções latinas europeias.

### *Um comentário final.*

Num termo, particularmente crítico no VIM, que constitui uma das propriedades da medição, foi quebrado o consenso anteriormente obtido nas versões nas línguas originais, de 1984 e de 1993. Ou seja, as versões em língua francesa e inglesa divergiram agora na escolha do nome do vocábulo, tendo por base a mesma definição: o conceito de *fidelité* em francês / *precision* em inglês. Também neste termo a versão portuguesa adoptou a origem terminológica francesa, não apenas por essa razão determinante mas também porque a recuperação de um termo que deixou de existir há mais de 20 anos na terminologia metrológica, apesar de todos a ele estarem habituados, a sua reintrodução não deixaria de lembrar as suas várias associações. Com efeito, antes de 1984, data da 1ª edição portuguesa do VIM, a palavra *precisão* estavam associadas propriedades metrológicas diferentes, consoante a interpretação de cada um e as tradições de proximidade com fornecedores de equipamentos, de professores, chefias, tutelas científico-técnicas e tantas outras influências. A sua eliminação, porque desnecessário face à existência de outros

vocábulos suficientes para qualificar as propriedades de uma medição ou de um instrumento, apesar de previsivelmente difícil, foi um sucesso e em toda a comunidade dos laboratórios de calibração o termo foi erradicado.

Foram também certamente estas as boas razões porque na nova versão internacional desde logo os franceses não aceitaram a sua reintrodução, até porque não era necessária pois existia no vocabulário anterior o termo *fidelité* (no português, fidelidade). Só a versão inglesa é que o reintroduziu muito embora também sem necessidade porque tinham alternativas anteriores (a *freedom from bias*), talvez pela pressão dos americanos mais liberais. A discussão no seio do JCGM não deve ter sido muito pacífica, mas os franceses que nestas questões terminológicas têm muito peso e uma grande tradição de solidez mantiveram a sua posição que foi adoptada na versão portuguesa.

## REFERÊNCIAS

- [1] Guia ISO /IEC 99 – Vocabulário Internacional de Metrologia, editado pelo IPQ, 2008, 93 pág.
- [2] Paul de Bièvre, actualmente consultor independente em Metrologia Química, foi Director do prestigiado instituto europeu IRMM (*Institut for Reference Materials and Measurement*)
- [3] Paul de Bièvre, “Essential for metrology in chemistry, but not yet achieved: truly internationally understood concepts and associated terms”, *Metrologia* 45 (2008) 335-341.

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### BIOENERGIA BASEADA EM MICROORGANISMOS

A resposta à crise de combustíveis latente no século XXI pode depender de uma mudança de escala, mais precisamente numa aposta na escala microscópica. Os organismos microscópicos como as bactérias e as cianobactérias, os fungos e as microalgas constituem-se como unidades industriais biológicas para produção

de biocombustíveis eficientes e viáveis na substituição dos derivados petroquímicos. Esta foi uma das áreas principais de investigação discutida no 109<sup>th</sup> General Meeting of the American Society for Microbiology.

Tim Donohue da Universidade de Wisconsin-Madison, afirma “Fomos encarregues do desenvolvimento da próxima geração de biocombustíveis celulósicos. Quando formos capazes de introduzir na grelha energética

combustíveis provenientes de fontes vegetais celulósicas não alimentares conseguiremos mitigar o debate dos alimentos versus combustíveis”. No que diz respeito aos combustíveis alternativos, actualmente o mais importante é o etanol. Quase todo o etanol produzido nos Estados Unidos da América é obtido através da fermentação de açúcares facilmente acessíveis provenientes de amido de milho. Este processo tem recentemente levantado um coro crescente de críticas, sendo

objecto de acusações de que contribuiria para o aumento dos preços dos produtos alimentares.

Deste modo, os investigadores interessaram-se na procura de fontes de biomassa alternativas às fontes alimentares que possam sustentar o processo de fermentação de açúcares a etanol. A possibilidade mais promissora consiste no aproveitamento da biomassa lenhocelulósica que inclui uma grande variedade de fontes como, resíduos florestais (por exemplo serradura ou resíduos da indústria papelreira), resíduos de papel municipais, resíduos agrícolas (incluindo o bagaço de cana de açúcar), culturas energéticas dedicadas (como o painço) e partes não aproveitáveis da cultura do milho. A desvantagem destas fontes de biomassa, em relação ao amido, é o facto dos açúcares estarem muito menos acessíveis, já que se encontram protegidos pela estrutura lenhocelulósica. A chave no sucesso desta tecnologia consiste na eficaz libertação dos açúcares retidos na biomassa lenhocelulósica.

Para esse fim, alguns cientistas recorreram a um procedimento vulgar na indústria farmacêutica. As companhias farmacêuticas aplicam de forma rotineira um processo conhecido como *High Throughput Screening* para testar de um forma eficiente e rápida o potencial de milhares de compostos como possíveis fármacos. Martin Keller e a sua equipa, do *Oak Ridge National Laboratory* adoptaram esta estratégia para testar rapidamente a capacidade de libertação de açúcares em amostras vegetais provenientes de choupos.

Keller afirma que “Pela primeira vez, desenvolvemos um processo sistemático de avaliação para analisar milhares de amostras. Usámos amostras de aproximadamente 1300 choupos do noroeste dos Estados Unidos e recorreremos ao processo de avaliação para registar as diferenças na capacidade de libertação dos açúcares. As plantas podem ser muito diferentes. Podemos encontrar grandes diferenças na digestibilidade, mesmo dentro de indivíduos da mesma espécie”. Keller afirma que, por enquanto, apenas se pode especular acerca das

razões que conduzem às diferenças observadas entre plantas da mesma espécie. De facto, estas podem ser devidas a factores genéticos ou ambientais. Para ultrapassar este problema a equipa recorre ao cultivo de amostras em ambientes controlados, numa tentativa de compreender melhor as diferenças observadas e as possíveis razões subjacentes.

Adicionalmente, a equipa de Keller procura microorganismos que revelem aptidões especiais na degradação dos materiais lenhocelulósicos. Nesse sentido estão actualmente a estudar uma bactéria designada por *Anaerocellum*, descoberta em nascentes de água quente em Yellowstone. Este organismo cresce em condições termófilas (aproximadamente 80 °C) e apresenta características que o permitem caracterizar como um microorganismo de processamento consolidado, ou seja, não só promove a degradação da lenhocelulose a açúcares simples, como fermenta estes açúcares a acetato e etanol, reduzindo custos e tempos de processamento.

Keller conclui que “No presente momento, a digestão de biomassa celulósica é um processo dispendioso. Deste modo, ainda não é possível explorar uma indústria de biocombustíveis sustentada e viável. No entanto, este é o problema que centros de investigação como o nosso aspiram a ultrapassar”.

Assim que este objectivo seja alcançado, existem empresas dispostas a avançar. Andreas Schirmer da companhia LS9 de South San Francisco propõe uma estratégia inovadora. Esta empresa desenvolveu um microorganismo que produz diesel UltraClean™ através de um processo directo de apenas um passo. Os microorganismos têm a capacidade de produzir ácidos gordos altamente energéticos que aplicam na síntese da membrana celular e em compostos de armazenamento de energia. O objectivo consiste em aproveitar este processo para a produção de biocombustíveis. Dentro do reactor onde os microorganismos e a biomassa são postos em contacto, o processo decorre em fase aquosa de forma a que os compostos oleaginosos subam à superfície e possam ser

facilmente removidos do meio reaccional de uma forma muito mais barata do que o processo intensivamente energético de destilação usado para recuperar o etanol.

Schirmer afirma que, de momento, estão a usar cana-de-açúcar, que é uma opção economicamente viável, e estima que este procedimento pode potencialmente levar a uma redução de 80% na pegada de carbono, em relação aos combustíveis petroquímicos. Schirmer acrescenta “Logo que as fontes de segunda geração se tornem economicamente viáveis estamos em condições de rapidamente converter os processos de produção e poderemos atingir reduções ainda maiores de emissões de gases de efeito de estufa”.

Para além do etanol e do biodiesel, os investigadores procuram por novas formas de produção de hidrogénio a partir de recursos renováveis. A equipa de Donohue trabalha com uma bactéria chamada *Rhodobacter sphaeroides* que aplica fotossíntese para produzir hidrogénio a partir de uma combinação de fontes de biomassa celulósica e da luz solar. O hidrogénio pode ser posteriormente usado na produção de energia eléctrica, através de células de combustível que a própria equipa também se encontra a desenvolver. Deste modo, já construíram protótipos de “baterias microbianas” à escala laboratorial, um sistema que combina num dispositivo fechado único as bactérias e as células de combustível, e que, quando expostas à luz solar, produzem energia suficiente para alimentar um computador portátil.

(adaptado de *ScienceDaily*  
[www.sciencedaily.com/  
releases/2009/05/090518101906.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2009/05/090518101906.htm),  
acedido em 19/05/2009)

**Paulo Brito**

### OS ÁTOMOS EXISTEM MESMO ... E PODEM “VER”-SE !

Foram propostos pelos filósofos gregos do século V antes de Cristo (sobretudo Leucipo e Demócrito), como as quantidades mínimas de matéria de que são feitas todas as coisas.

Para Platão, os átomos de cada um dos quatro elementos tinham formas geométricas de sólidos simples: os átomos de terra eram cubos, os de fogo, tetraedros, os de ar, octaedros, e os de água, icosaedros.

Lucrécio, no século I antes de Cristo, dedicou aos átomos um grande número de versos no seu poema *de Rerum Natura*. Para Lucrécio, também a alma, uma vez que existia, tinha de ser feita de átomos.

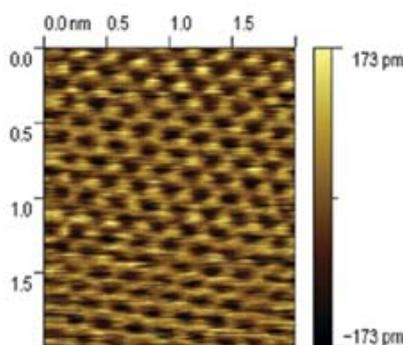
Porém, necessariamente mais subtil do que os da água... — mas nada melhor do que citar o próprio Lucrécio, embora numa (pouco poética) tradução nossa (a partir de uma versão em inglês):

“...  
*Primeiramente, como ensinei, a alma é subtil substância, de partículas diminutas feita de átomos, mais pequenos que os da água, do nevoeiro, ou do fumo pois que em ligeireza os excede.*”

Filósofos houve que negaram a existência da própria matéria, como Berkeley (1685-1753). Berkeley mantinha que os objectos materiais só existem na nossa mente — só existem mentes e ideias. O mundo físico exterior não existe.

As coisas existem porque alguém delas tem a percepção. Deus é esse alguém quando nós não estamos a olhar.

A moderna teoria atómica surge apenas nos séculos XVII e XVIII, assente no princípio de que as substâncias químicas não podem ser divididas por métodos químicos, para além de certos limites.



**Figura 1** Imagem dos átomos de carbono numa superfície de grafite, obtida com o microscópio de varrimento de efeito de túnel (*Scanning Tunneling Microscope, STM*) no Laboratório do Instituto de Telecomunicações, em Lisboa. Notem-se as escalas X,Y em nanómetros e Z (relevô) em picómetros (pm)

Atribui-se ao professor de liceu inglês, John Dalton (1766-1844), uma definição precisa de átomo, por volta de 1803. Segundo Dalton, o átomo é a menor quantidade de matéria de um dado elemento que pode participar numa reacção química. Os átomos são muito pequenos e indivisíveis. Todos os átomos do mesmo elemento são idênticos, tendo o mesmo tamanho, a mesma massa e as mesmas propriedades químicas. Os compostos químicos são constituídos por átomos de mais de um elemento, combinados em proporções bem determinadas. Já em 1799, o químico francês Joseph-Louis Proust (1754-1826), concluiu que qualquer amostra de um dado composto possui os elementos constituintes sempre nas mesmas proporções mássicas.

Em 1869, Dmitri Mendeleev (1834-1907) publicou o primeiro quadro periódico dos elementos, organizando-os em função da massa atómica e evidenciando a periodicidade das suas propriedades químicas e físicas, abrindo assim o caminho para uma compreensão sistemática da Química com base na estrutura atómica.

Um grande número de estudos feitos a partir de 1850 e que prosseguiram até meados do século XX, vieram, no entanto, mostrar que os átomos não são simples e indivisíveis, mas sim com uma estrutura interna, constituídos por um núcleo (com protões e neutrões) e um conjunto de electrões à sua volta.

De entre as descobertas e contribuições mais importantes, destacam-se:

- i) a descoberta e identificação da radioactividade por Henri Becquerel, Marie e Pierre Curie, e Ernest Rutherford;
- ii) a descoberta do electrão em 1897, por Joseph John Thomson;
- iii) a identificação do núcleo atómico, entre 1909 e 1911, por Ernest Rutherford e Hans Geiger;
- iv) a determinação da massa do electrão, em 1913, por Robert Andrews Millikan;
- v) a descoberta da carga no núcleo e dos isótopos naturais dos elementos, por Joseph John Thomson em 1913;
- vi) a determinação do número atómico e reorganização do quadro periódico, por Henry Moseley, em 1913;
- vii) a confirmação da existência do próton e a proposta da existência do neutrão, em 1919, por Ernest Rutherford;
- viii) a identificação do neutrão por James Chadwick, em 1931.

A “compreensão” que hoje se tem do átomo só começou a delinear-se na década de 1920, com o advento da Mecânica Quântica. Note-se que o termo “compreensão” apenas significa que podemos justificar e prever com muita precisão, os valores de certas grandezas físicas associadas aos átomos. A verdadeira natureza da matéria (e do átomo) continua elusiva e é, pode dizer-se, um problema filosófico. Segundo Bertrand Russell, a matéria não é o que, em última análise, constitui o mundo físico. É apenas uma maneira conveniente de agrupar e relacionar os *eventos* que nós associamos a uma *quantidade de material*. Nas palavras de Bertrand Russell, em meados do século XX, “enquanto que a Física tem vindo a considerar a matéria cada vez menos material, Nas palavras de Bertrand Russell, em meados do século XX, “enquanto que a Física tem vindo a considerar a matéria cada vez menos material, a Psicologia tem vindo a considerar a mente cada vez menos mental”.

O primeiro modelo razoável do átomo foi proposto por Bohr em 1913. Segundo esse modelo, os electrões num átomo (e.g., um electrão no átomo de hidrogénio) só podem estar em determinados estados ou níveis de energia, havendo emissão ou absorção de luz (energia) quando passam de uns níveis para outros. O modelo de Bohr foi muito importante porque alterou completamente o paradigma da altura, sobre a ideia do que era o átomo, e das propriedades que a ele se podem atribuir. Tornou-se claro que era errada a ideia de que o átomo era semelhante a um pequeno sistema planetário, com um núcleo à volta do qual os electrões giravam. Segundo as leis da mecânica clássica (de Newton), e mesmo incluindo o electromagnetismo (de Maxwell), os electrões, com cargas eléctricas negativas, cairiam sobre o núcleo, com carga eléctrica positiva, numa fracção de segundo, sendo portanto o átomo instável, o que não corresponde à verdade. Foi preciso admitir que os electrões se comportam como uma espécie de onda (de amplitude de probabilidade) à volta do núcleo, não se lhes podendo atribuir posição ou trajectória bem definidas, embora na nossa concepção clássica eles sejam partículas. A ideia de Bohr, de que a descrição do átomo só poderia ser feita em termos de níveis de energia ou estados, e não das posições e trajectórias dos seus constituintes (o núcleo e os electrões), estava na linha de algumas das ideias revolucionárias que, na altura, começavam a tomar forma, sobre a natureza discreta (não contínua) de algumas grandezas físicas associadas à luz e à matéria. Uma dessas ideias fundamentais era a de que a luz é emitida e absorvida em quantidades discretas (*quanta*), devida a Max Planck, que a formulou publicamente no dia 14 de Dezembro de 1901 [1], numa conferência que proferiu na Sociedade Alemã de Física, em Berlim. Esta data marca o nascimento da *Mecânica Quântica*. Outra ideia, igualmente fundamental, é a de que, nas interacções com a matéria, os quanta se comportam como partículas, devida a Einstein, e que constituiu uma das conclusões do seu artigo sobre o efeito fotoeléctrico — um dos cinco artigos revolucionários da Física, publicados por Einstein no seu ano *miraculoso* de 1905. Curiosamente, Einstein foi um dos mais acérrimos

opositores da Mecânica Quântica, tendo ficado célebre a correspondência trocada com Niels Bohr.

Segundo a teoria quântica, que em resultado de muitas ideias inovadoras tomou, no final dos anos de 1920, a forma de uma teoria coerente do ponto de vista formal (matemático), embora controversa em termos de senso comum, os elementos que constituem o átomo, e o próprio átomo como um todo, têm, em movimento, um comportamento *ondulatório*, daí resultando que os valores de certas grandezas físicas a eles associadas são muitas vezes descontínuos e ocorrem em saltos discretos ou quânticos. Por isso, o nome de física quântica, ou mecânica quântica. A teoria actual resultou de um longo e excitante percurso de quase três décadas, que teve início com Max Planck, em 1900, e que se consolidou no final dos anos de 1920 com a formulação das suas equações fundamentais. A Mecânica Quântica, embora uma teoria geral, em princípio, aplicável a tudo o que existe, tem particular relevância para explicar as propriedades (grandezas físicas) de objectos muito pequenos como os átomos e as moléculas, as quais não são cabalmente explicadas pela Mecânica Clássica.

Segundo a Mecânica Quântica, os valores das propriedades *observáveis* dos átomos podem ser calculados com enorme precisão através da resolução da chamada equação de Schrödinger, embora só para o átomo mais pequeno, o átomo de hidrogénio, constituído por um próton e um electrão, essa equação tenha uma solução exacta.

No paradigma actual, os átomos têm dimensões da ordem dos décimos de nanómetro ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) e são constituídos por um núcleo (com prótons e neutrões), com dimensões da ordem dos  $10^{-15} \text{ m}$ , e electrões, que são cargas pontuais sem dimensões. Os electrões em movimento (com velocidades, clássicas, da ordem do milhão de km/h) distribuem-se numa *nuvem de probabilidade* à volta do núcleo. Em 1981, os investigadores da IBM em Zurique, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, inventaram o *microscópio de varrimento de efeito de túnel* (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscope*), capaz de observar superfícies à

escala atómica, tendo, pela manifesta importância dessa invenção, recebido, em 1986, o prémio Nobel de Física. O funcionamento do aparelho é explicado pela Mecânica Quântica: uma ponta de metal, usualmente de uma liga de platina e irídio, ou ouro, é posicionada a uma distância de poucos ångstroms ( $2 - 5 \text{ Å}$ ) ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ) de uma superfície condutora (Fig. 2). Em resultado da aplicação de uma diferença de potencial de 1 mV a 4 V, uma corrente eléctrica da ordem de 0,1 nA a 10 nA ( $1 \text{ nA} = 10^{-9} \text{ ampere}$ ) pode fluir entre a ponta e a superfície, pelo chamado *efeito de túnel*, sendo a corrente tanto maior quanto menor for a distância entre a ponta e a superfície. A ponta está montada num tubo de material *piezoeléctrico* [2] de modo a que pequenos movimentos de aproximação e deslocamento sobre a superfície possam ser controlados pela aplicação de pequenas diferenças de potencial. Fazendo o varrimento da superfície com a ponta, podem medir-se as alterações na corrente em resultado do seu relevo. Os resultados dessas medidas, depois de processados com um *software* adequado, geram um mapa da topografia da superfície com resolução atómica. O STM veio potencializar a nanotecnologia, pois para além de ser, com ele, possível “ver” os átomos, é também possível *manipulá-los*.

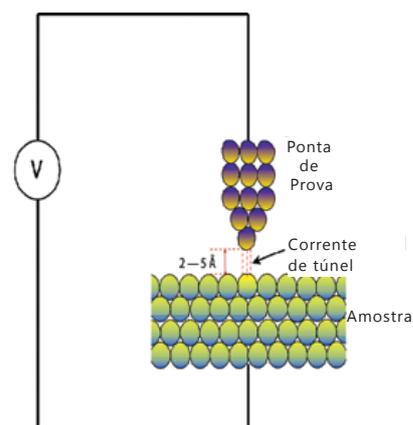


Figura 2 Esquema simplificado do microscópio de varrimento de efeito de túnel (STM)

Na sequência da invenção do STM, surgiu o microscópio de força atómica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscope*). O seu funcionamento baseia-se na proximidade de uma ponta em relação à superfície a ser analisada, tal como acontece no STM. Contudo, no AFM, a ponta não tem de ser necessariamente condutora, porque

as interações com a superfície baseiam-se em *forças de van der Waals* ou/ e forças de tensão superficial.

O AFM torna-se vantajoso quando se pretendem analisar superfícies que não sejam condutoras. Neste caso, a ponta (usualmente de silício) varre a superfície da amostra (direcções X e Y) a uma distância controlada (direcção Z). O movimento é também controlado por um dispositivo piezoeléctrico conhecido por *scanner*. A ponta é suportada por uma haste flexível, o *cantilever*, onde incide um laser cujo feixe é reflectido para um *fotodetector*. As alterações na interacção da ponta com a superfície induzem diferentes deflexões no *cantilever* que por sua vez modifica o ângulo de incidência do feixe do laser. O fotodetector capta todas as mudanças de posição do feixe do laser, transformando-as em sinal eléctrico que realimenta o *scanner* piezoeléctrico.



**Figura 3** Fotografia do equipamento AFM/STM. Uma estrutura comum permite escolher a opção AFM (a que se vê na imagem) ou a opção STM

O AFM tornou-se numa técnica versátil na análise de superfícies à escala nanométrica.

Hoje existem vários modos de observação, sendo os principais, o modo *de contacto* e o *modo de não contacto*. Este último é vulgarmente usado na análise de superfícies poliméricas e biológicas pelo facto de não causar danos na amostra, visto que não existe qualquer contacto físico entre a ponta e a amostra.

É claro que a palavra “ver” quando aplicada a átomos, não tem, no senso comum, o mesmo significado que quando aplicada a, por exemplo, uma flor.

Para “ver” os átomos tenho de usar um modelo, a partir do qual, o *software* do computador associado ao STM vai gerar uma imagem. Mas... será o processo de ver uma flor muito diferente?

As actuais teorias da neurociência dão uma certa razão a Berkeley. De facto, a “realidade exterior” é uma construção do cérebro [3]. Os nossos sentidos são confrontados com um mundo caótico, mudando constantemente, e o cérebro tem de interpretar esse mundo.

São as correlações da informação sensorial no cérebro que geram o conhecimento sobre o que nos rodeia — as imagens, os sons: “a percepção não é a simples reflexão do *input* ime-

diato, mas envolve *construção* e *comparação* pelo cérebro”.

Contrariamente à nossa experiência visual, não há cores, há apenas ondas electromagnéticas de muitos comprimentos de onda. O cérebro compara a quantidade de luz dos vários comprimentos de onda e a partir dessas comparações gera as cores que nós vemos.

## REFERÊNCIAS

- [1] Ver por exemplo, <http://dererummundi.blogspot.com/2007/12/efemride-nascimento-da-teoria-quantica.html>
- [2] Uma peça de material *piezoeléctrico* deforma-se mediante a aplicação de uma diferença de potencial.
- [3] Ver por exemplo, <http://www.nybooks.com/articles/21575>

Luís Alcácer e Quirina Ferreira  
*Instituto de Telecomunicações, Lisboa*

## 8TH INTERNATIONAL MEETING OF THE PORTUGUESE CARBOHYDRATE GROUP (GLUPOR 8)

6-10 SETEMBRO 2009 EM BRAGA



Os encontros internacionais do Grupo de Hidratos de Carbono da Sociedade Portuguesa de Química (mais conhecidos por GLUPORs) iniciaram-se em 1995 (GLUPOR 1). A multidisciplinaridade que os caracteriza permitiram tornar estes eventos numa oportunidade de reunião bienal de investigadores nacionais e internacionais a trabalhar em temas relacionados com a química dos hidratos de carbono para apresentarem e discutirem os desenvolvimentos mais recentes.

O GLUPOR 8 irá realizar-se em Braga entre 6 e 10 de Setembro de 2009. Esta edição pretende manter a multidisciplinaridade dos encontros anteriores, garantindo a participação de especialistas de diferentes áreas da glicociência, com as seguintes lições plenárias: Ramon Alibés, Universidade Autónoma de Barcelona (New chiral backbones for the design of nucleoside analogues); David Bonnaffé, Universidade de Paris Sud, (Glycosaminoglycans: combinatorial and total syntheses of fragments, mimetics and chimeras. Validation of new therapeutic targets); Sergio Castellón, Universidade de Rovira i Virgili, Espanha (New methodologies in the synthesis of glycolipids and oligosaccharides); Marek Chmielewski, Instituto de Química Orgânica da Academia Polaca de Ciências (Anomeric hydroperoxides and their use for enantioselective epoxidation); Carmen Claver, Universidade de Rovira i Virgili, Espanha (Carbohydrate ligands in asymmetric catalysis); Beat Ernst, Universidade de Basel, Suíça (Fragment-based lectin antagonists: nanomolar, what else?); Alfonso Fernandez-Mayoralas, Instituto de Química Orgânica, CSIC, Espanha (Exploring the mechanism of action of a synthetic glycolipid with antitumoral activity); Laurence Mulard, Instituto Pasteur, França (Synthetic oligosaccharide-based conjugates as potential vaccines against bacillary dysentery: from conception to in vivo evaluation); Patrick Rollin, Universidade de Orléans (From Brassicale vegetables to organic synthesis: making use of non-classic thio-functions in glycochemistry); Hans Peter Wessel, F. Hoffman-La Roche, Suíça (Carbohydrate Pharmaceuticals); Zbigniew J. Witczak, Universidade de Wilkes, EUA, (Thio-sugars as emerging targets for antimalarial and antitubercular carbohydrate therapeutics discovery).

O programa científico compreende ainda 9 lições convidadas e comunicações orais e em poster em torno das seguintes áreas temáticas: (i) Síntese, Estrutura e Análise, (ii) Química Medicinal e Biomolecular (iii) Glicobiologia da Doença e Patogénese e (iv) Outras Aplicações de Hidratos de Carbono.

E: [glupor8@quimica.uminho.pt](mailto:glupor8@quimica.uminho.pt) URL: [www.glupor8.quimica.uminho.pt](http://www.glupor8.quimica.uminho.pt)

## II IBERIAN SYMPOSIUM ON HYDROGEN, FUEL CELLS AND ADVANCED BATTERIES (HYCELTEC 2009)

13-17 SETEMBRO 2009 EM VILA REAL



O II Simpósio Ibérico sobre Hidrogénio, Pilhas de Combustível e Baterias Avançadas (Hyceltec 2009) realiza-se em Vila Real, entre 13 e 17 de Setembro de 2009, contando com a Sociedade Portuguesa de Química como patrocinadora.

Após o êxito do primeiro evento que teve lugar no ano passado em Bilbao, Espanha, a reunião será uma oportunidade para actualizar os avanços mais recentes num campo que representa um dos maiores desafios da sociedade actual: a construção de uma energia do futuro ecológica e sustentável. O Hyceltec 2009 pretende reunir especialistas de diferentes sub-disciplinas para partilhar os resultados das suas investigações e criar um fórum de discussão interdisciplinar que inclua, não só a comunidade científica ibérica, mas também especialistas de outros países da Europa, Norte e Sul da América e Ásia. O programa científico está estruturado em 10 lições plenárias, 7 lições convidadas, um número significativo de apresentações orais e 2 sessões de posters nos seguintes temas: (i) Hidrogénio (produção, armazenamento e transporte urbano, integração com as energias renováveis, impactos ambientais e sociais), (ii) Pilhas de Combustível (aplicações estacionárias, de transporte e portáteis, componentes e materiais, integração de dispositivos, controlo e equipamentos auxiliares), (iii) Baterias Avançadas (electrólitos não aquosos para baterias de lítio, baterias de ião de lítio, supercondensadores) e (iv) Sessões Gerais.

E: [vbermude@utad.pt](mailto:vbermude@utad.pt) URL: [www.hyceltec2009.utad.pt](http://www.hyceltec2009.utad.pt)

**XXXII REUNIÓN BIENAL DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA**  
**13-18 SETEMBRO 2009 EM OVIEDO, ESPANHA**



A XXXII Reunião Bienal da Real Sociedade Espanhola de Química (RSEQ) irá realizar-se em Oviedo, entre 13 e 18 de Setembro de 2009. As Reuniões Bienais da RSEQ são eventos de grande importância na comunidade de Químicos de Espanha. A organização da XXXII edição espera alcançar um êxito comparável ao obtido em edições anteriores, a última das quais teve lugar em Toledo em 2007.

O programa científico está estruturado numa série de conferências plenárias, que incluem a presença do Prof. Kurt Wüthrich, Prémio Nobel da Química em 2002 e do Prof. Tobin Marks, vencedor do Prémio Ciência e Tecnologia Príncipe das Astúrias de 2008. Está prevista também uma grande quantidade de conferências convidadas de temas mais específicos, associados às várias áreas que constituem a Química moderna e representativos da maior parte dos Grupos Especializados da RSEQ. Adicionalmente irão realizar-se sessões de comunicações orais e em poster com temáticas variadas.

E: [rseq@innova.uniovi.es](mailto:rseq@innova.uniovi.es) URL: [www.uniovi.es/BienalRSEQ-09](http://www.uniovi.es/BienalRSEQ-09)



**I CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA, BIOQUÍMICA E ENGENHARIA QUÍMICA**  
**VII CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA E ENGENHARIA QUÍMICA DA SCQ**  
**12-16 OUTUBRO 2009 EM HAVANA, CUBA**

A Sociedade Cubana de Química (SCQ), com o auspício de associações de Química de países Iberoamericanos, irá organizar o I Congresso Iberoamericano de Química, Bioquímica e Engenharia Química, tendo como tema “As novas fronteiras da Química”. Este evento Iberoamericano realiza-se em simultâneo com o VII Congresso Internacional de Química e Engenharia Química da SCQ. Será uma primeira oportunidade para unir esforços dos Químicos dos países da América Latina e Europa, dentro da comunidade Iberoamericana, para a contribuição do desenvolvimento da Química como parte integrante do desenvolvimento económico e social dos países envolvidos. Temas como novos materiais e tecnologias, em particular as nanotecnologias, ocuparão o tema central dos debates que contarão com a participação de personalidades, grupos e instituições de todos os países da comunidade Iberoamericana e de outras latitudes do planeta.

E: [info@chemistrycuba.com](mailto:info@chemistrycuba.com) URL: [www.chemistrycuba.com](http://www.chemistrycuba.com)



**III INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBONS FOR ENERGY STORAGE AND ENVIRONMENT PROTECTION**  
**25-29 OUTUBRO 2009 EM TORREMOLINOS, ESPANHA**

O Grupo Espanhol do Carvão organiza a III Conferência Internacional CESEP (Carbon for Energy Storage and Environment Protection) em Torremolinos, Espanha, entre 25 e 29 de Outubro de 2009. Mantendo os mesmos objectivos das edições anteriores (realizadas em Orleães, França, em 2005 e em Cracóvia, Polónia, em 2007), este evento pretende promover um fórum de discussão sobre aspectos científicos fundamentais e tecnológicos de aplicações de materiais de carbono relacionados com armazenamento de energia e protecção ambiental. As áreas temáticas consideradas para a conferência são: (i) síntese de novos materiais de carbono, (ii) caracterização estrutural e nanotextural, (iii) separação e armazenamento de gases, (iv) conversão e utilização de energia solar, (v) materiais de carbono como catalisadores e suportes catalíticos, (vi) adsorção de poluentes em fase gasosa, (vii) materiais de carbono para produção e tratamento de água, (viii) supercapacitores, (ix) baterias de lítio e outras baterias avançadas, (x) células de combustível, (xi) técnicas in-situ para a análise do fenómeno de inserção, (xii) sistemas de demonstração e problemas de condições dinâmicas e (xiii) impacto socioeconómico.

URL: [www.cesep09.com](http://www.cesep09.com)



# 8<sup>th</sup> Conference ON Inorganic Chemistry

**Bruno Chaudret**

*Lab. Chimie de Coordination CNRS – Toulouse*

**João Rocha**

*Universidade de Aveiro*

**Joaquim Faria**

*Universidade do Porto*

**Joaquim Marçalo**

*Instituto Tecnológico e Nuclear – Sacavém*

**Olga Iranzo**

*ITQB - Universidade Nova de Lisboa*

**Tamás Kiss**

*Universidade de Szeged, Hungria*

**CURIA, 16 e 17 OUTUBRO 2009**

<http://www.spq.pt/eventos/8confQI/>



SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA

Contacto:

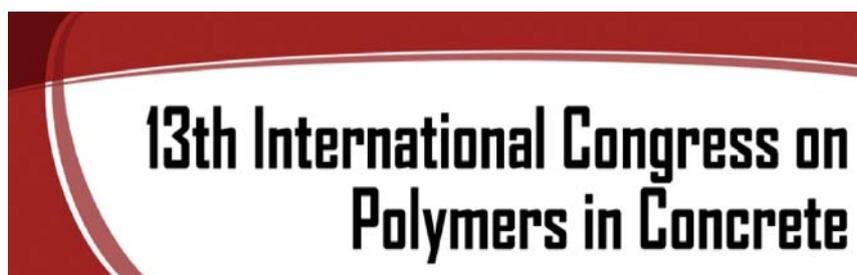
Prof. Tito Trindade, Dep. Química, Universidade de Aveiro; email: 8confQI@dq.ua.pt

**8ª CONFERÊNCIA DE QUÍMICA INORGÂNICA**  
**16-17 OUTUBRO 2009 NA CURIA**

A Divisão de Química Inorgânica da Sociedade Portuguesa de Química, em colaboração com o Laboratório Associado CI-CECO da Universidade de Aveiro, organiza a 8ª Conferência de Química Inorgânica, que irá decorrer este ano no coração da Bairrada, na Curia, durante os dias 16 e 17 de Outubro. Trata-se de uma excelente oportunidade para se discutirem temas actuais de Química Inorgânica e as suas implicações em outras áreas científicas, aproveitando um local aprazível e propício à reflexão.

Entre os vários temas a abordar incluem-se: Química de Materiais e Nanociências, Compostos Organometálicos, Catálise, Compostos Inorgânicos e Energia, Metais em Sistemas Biológicos e em Medicina. A conferência conta com um excelente painel de palestrantes convidados, entre os quais os cientistas europeus Bruno Chaudret (Prémio Sir Geoffrey Wilkinson 2009), com uma contribuição que aborda a aplicação de compostos organometálicos na síntese de nanomateriais magnéticos, e Tamás Kiss, cuja palestra irá focar estudos actuais em química bio-inorgânica. Para além das palestras convidadas dos cientistas João Rocha (materiais híbridos funcionais), Joaquim Faria (fotocatálise), Joaquim Marçalo (química de elementos do bloco-f) e Olga Irazo (design de metalo-péptidos), o programa conta com várias comunicações orais e escritas apresentadas pelos conferencistas.

E: [8confqi@dq.ua.pt](mailto:8confqi@dq.ua.pt) URL: [www.spq.pt/eventos/8confqi](http://www.spq.pt/eventos/8confqi)



**13TH INTERNATIONAL CONGRESS ON POLYMERS IN CONCRETE**  
**10-12 FEVEREIRO 2010 NO FUNCHAL**

O 13º Congresso Internacional sobre Polímeros em Cimento (ICPIC2010) irá realizar-se no Funchal entre 10 e 12 de Fevereiro de 2010. Este congresso aborda todos os temas relacionados com a utilização de polímeros em cimento, materiais normalmente misturados com o objectivo de produzir materiais de construção duradouros e sustentáveis. O efeito sinérgico entre os polímeros e o cimento oferece grandes oportunidades para o futuro da indústria de construção. Os principais tópicos do programa científico incluem os compósitos Polímero-Cimento, a Zona de Interface Polímero-Cimento, Revestimentos e Reabilitação de Cimentos.

E: [icpic2010@civil.uminho.pt](mailto:icpic2010@civil.uminho.pt) URL: [www.icpic-community.org/icpic2010](http://www.icpic-community.org/icpic2010)

Secção compilada por Helder Gomes

## 30 Agosto-4 Setembro 2009 em Salamanca, Espanha

EuropaCat IX - Catalysis for a Sustainable World  
E: europacat.secretariat@universitas.usal.es  
URL: www.europacat2009.eu

## 3-5 Setembro 2009 em Frankfurt, Alemanha

3rd European Conference on Chemistry in Life Sciences  
E: joachim.engels@chemie.uni-frankfurt.de  
URL: www.gdch.de/3ecclsc

## 6-10 Setembro 2009 em Innsbruck, Austria

Euroanalysis 2009  
E: se2009@come-innsbruck.at  
URL: www.euroanalysis2009.at

## 6-10 Setembro 2009 em Braga

8th International Meeting of the Portuguese Carbohydrate Group (GLUPOR 8)  
E: glupor8@quimica.uminho.pt  
URL: www.glupor8.quimica.uminho.pt

## 6-11 Setembro 2009 em Haifa, Israel

European Symposium on Organic Reactivity  
E: esor2009@paragon-conventions.com  
URL: www.congress.co.il/esor09

## 7-19 Setembro 2009 na Caparica

II Hands-on Course in Proteins and Proteomics  
E: jlcapelom@dq.fct.unl.pt  
URL: www.dq.fct.unl.pt/master

## 9-11 Setembro 2009 em Nicósia, Chipre

2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP2)  
E: eaaop2@topkinisis.com  
URL: www.eaaop2.com

## 13-17 Setembro 2009 em Vila Real

II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (Hyceltec 2009)  
E: vbermude@utad.pt  
URL: www.hyceltec2009.utad.pt

## 13-18 Setembro 2009 em Oviedo, Espanha

XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química  
E: rseq@innova.uniovi.es  
URL: www.uniovi.es/BienalRSEQ-09

## 17-18 Setembro 2009 em Bragança

III Conferência Nacional em Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Energia (MEFTE – BRAGANÇA 09)  
E: elizabeth@ipb.pt  
URL: www.mefte09.ipb.pt

## 24-26 Setembro 2009 em Castelo Branco

XIII Encontro Nacional de Educação em Ciências (ENEC) - Educação e Formação: Ciência, Cultura e Cidadania  
E: enec2009@ese.ipcb.pt  
URL: enec2009.ese.ipcb.pt

## 30 Setembro-3 Outubro 2009 na Caparica

5th Congress of the Portuguese Proteomics Network (ProCura)  
1st International Congress on Analytical Proteomics (ICAP)  
E: procura.icap@dq.fct.unl.pt  
URL: www.cqfb.fct.unl.pt/Procura\_ICAP

## 12-16 Outubro 2009 em Havana, Cuba

I Congresso Iberoamericano de Química, Bioquímica e Engenharia Química  
VII Congresso Internacional de Química e Engenharia Química da SCQ  
E: info@chemistrycuba.com  
URL: www.chemistrycuba.com

## 14-16 Outubro 2009 no Porto

International ECCOMAS Thematic Conference VipIMAGE 2009 - II ECCOMAS Thematic Conference on Computational Vision and Medical Image Processing  
E: julia@fe.up.pt  
URL: www.fe.up.pt/~vipimage

## 16-17 Outubro 2009 na Curia

8ª Conferência de Química Inorgânica  
E: 8confqi@dq.ua.pt  
URL: www.spq.pt/eventos/8confqi

## 17-21 Outubro 2009 na Praia da Rocha

VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design (EQUIFASE 2009)  
E: equipase@fe.up.pt  
URL: www.fe.up.pt/~equipase

## 25-28 Outubro 2009 em Delft, Holanda

11th International Symposium on Catalyst Deactivation  
E: www.catdeact2009.com  
URL: www.ti.kviv.be/conf/Catdeact2009

## 25-29 Outubro 2009 em Torremolinos, Espanha

III International Conference on Carbons for Energy Storage and Environment Protection  
URL: www.cesep09.com

## 25-27 Novembro 2009 em Portalegre

3rd International Congress of Energy and Environment Engineering and Management  
E: ciem@estgp.pt  
URL: www.ciem.com.pt

## 14-16 Dezembro 2009 no Funchal

6º Encontro Nacional de Cromatografia  
E: jsc@uma.pt

## 10-12 Fevereiro 2010 no Funchal

13th International Congress on Polymers in Concrete  
E: icpic2010@civil.uminho.pt  
URL: www.icpic-community.org/icpic2010

## 10-12 Fevereiro 2010 em Lisboa

XII EPI – Encontro Peptídico Ibérico  
URL: www.epi2010.biochemistry-imm.org

## 4-8 Julho 2010 em Melbourne, Austrália

12th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry  
E: elizabeth@raci.org.au  
URL: www.raci.org.au/iupacipc2010

Secção compilada por Helder Gomes