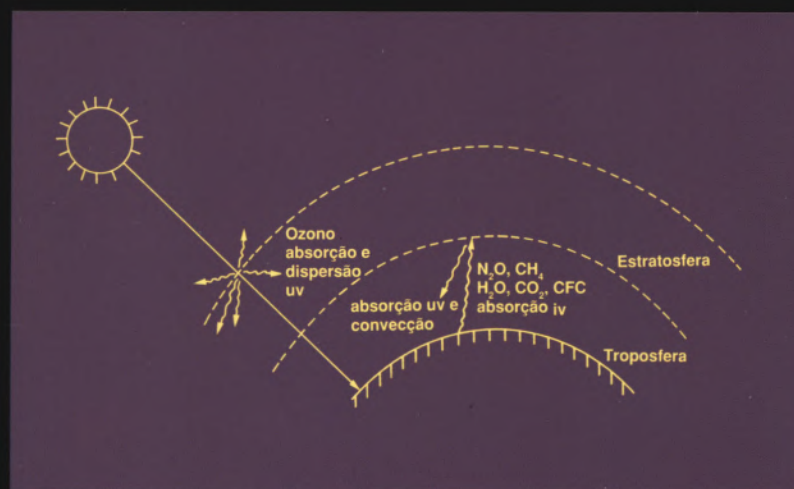
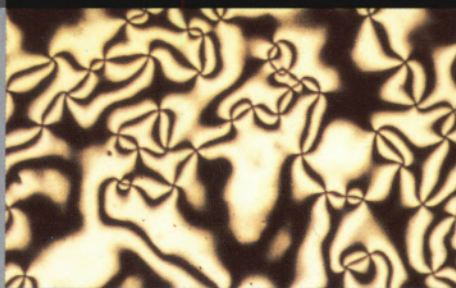


QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Os halocarbonetos e o ambiente



Cristais líquidos

XPS e HREELS:

Duas espectroscopias de caracterização de superfícies



Química, Boletim da Sociedade Portuguesa
de Química
Propriedade da Sociedade Portuguesa
de Química
ISSN 0870-1180
Registo na DGCS n.º 101240 de 28/9/72
Depósito Legal n.º 51420/91
Publicação Trimestral
N.º 48 - Janeiro 1993

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1000 Lisboa
Telefone (1) 793 46 37
Telefax (1) 795 23 49

Director

Mário Nuno M. S. Berberan e Santos

Editor

Carlos Pessoa

Design Gráfico

Luis Moreira

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial

Jorge Calado (IST)
Alberto Romão Dias (IST)
Maria José Calhorda (IST)
Mariana Pereira (FCL)
Paulo Agostinho (ES Alto do Seixalinho)
Maria Gabriela Cepeda Ribeiro (UM)

Colaboradores

José A. Martinho Simões (IST)
Joaquim Moura Ramos (IST)
Fernando Fernandes (FCL)
António Amorim da Costa (UC)
Manuel E. Minas da Piedade (IST)
João Paulo Leal (INETI)

Publicidade

Hermínio Diogo (IST)

Execução Gráfica

FNAC Gráfica SA
Avenida dos Cavaleiros, Lote 1, Portela da Ajuda
1495 Lisboa
Telefone (1) 417 13 30 / 32 / 33
Telefax (1) 417 13 34

Tiragem: 3500 exemplares

Preço avulso: 1 500\$00

Assinatura anual (quatro números)

5 000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau);

6 000\$00 (Estrangeiro / Via aérea)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

Distribuição para as Escolas Oficiais a cargo
da Direcção-Geral dos Ensinos Básico
e Secundário (DGEBS)

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

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

Publicação subsidiada pela Junta Nacional
de Investigação Científica e Tecnológica e pelo
Ministério da Educação.

Na capa:

a) Representação esquemática dos fenómenos que ocorrem na troposfera
e na estratosfera.

b) Cristal líquido na fase nemática observado ao microscópio de luz
polarizada

1 notícias

5 notícias SPQ

10 notícias IUPAC

De quanta **14** opinião
investigação em
Química precisa
o mundo?

Os Halocarbonetos **16** artigos
e o Ambiente

Approaches to **25**
catalytic methane
conversion in
academic
and industrial
research:
comparison,
competition,
collaboration

XPS e HREELS **28**

Um teste **34** ensino
diferente para
o 12º ano
de Química

Polarimetria **36** técnicas experimentais

39 novos produtos

Programa **42** software
SigmaPlot

Cristais líquidos **44** moléculas

51 livros



julabo o programa

A ESPECIALIZAÇÃO
A DISTRIBUIÇÃO
A ASSISTÊNCIA TÉCNICA



- Aquecimento
- Arrefecimento
- Aplicações de temperatura

- Medição
- Controlo
- Monitorização

- Programação
- Agitação
- Circulação

julabo
LABORTECHNIK



A última palavra JULABO...

Circuladores de Aquecimento/Refrigeração e Ultra-Refrigeração com MICROPROCESSADOR (-90° C... 300° C)

- Optimização no controlo de rampas de temperatura
- Mostrador LED + LCD
- Interface RS 232/V24

Um passo decisivo na automatização do laboratório!



JULABO. O Programa perfeito

Termostatos de Imersão, Banhos Termostáticos, Circuladores de Aquecimento, Circuladores de Refrigeração e Ultra-Refrigeração MULTI-DISPLAY (LED)

- Temperatura nominal e efectiva
- Temperatura externa e interna
- Medição e controlo da temperatura externa
- Altos padrões de segurança

Circuladores de alta temperatura (400° C) — construção compacta —



JULABO oferece mais

Banhos com Plataforma de Agitação com display LED, para valores de temperatura efectiva, programada e frequência de agitação

Reactores ATS de controlo de temperatura e manutenção de condições isotérmicas em reacções químicas

Circuladores de Arrefecimento, Sistemas de Aquecimento e Arrefecimento, com display LED, disponíveis em várias classes de desempenho



JULABO. O Programa Versátil

Controladores de Temperatura de Laboratório com display LED para aplicações de temperatura, de alta precisão, na investigação em química

Aparelhos de Medição de Temperatura Programadores

Banhos para utilização em laboratórios clínicos e odontológicos, mantas de aquecimento, agitadores e banhos de ultra-sons completam o programa.



LABNORMA — EQUIPAMENTO DE CONTROLO DE QUALIDADE E INVESTIGAÇÃO, LDA.

R. Infanteria 16, 41-2.º 1200 LISBOA - PORTUGAL
Telefs. 692414 / 692431 Fax (01) 656262 Tlx 65561

JULABO No. 912/0690

Changes without prior notification reserved

Printed in West Germany

Para informação detalhada peça o Catálogo geral de 24 páginas

julabo
LABORTECHNIK GMBH

D-7633 Seelbach/W.-Germany

Phone 78 23 / 51-0

Telefax 78 23 / 24 91

Teletex 782 315 = JULABO

PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA 1992

O Prémio Nobel da Química de 1992 foi atribuído ao cientista Rudolph Marcus, nascido no Canadá e professor do Instituto de Tecnologia da Califórnia, Estados Unidos. Marcus é galardoado com o Nobel da Química pelos seus estudos teóricos sobre reacções de transferência de electrões entre moléculas. O trabalho premiado foi desenvolvido essencialmente entre 1956 e 1965 e estabeleceu uma relação matemática simples entre energia de activação, ΔG^\ddagger e energia de reacção, ΔG° . Em contraste com as relações de energia livre de Brønsted, e outras que lhe sucederam, a teoria de Marcus permitiu, com base na Teoria do Estado de Transição de Henry Eyring e Michael Polanyi, cálculos de valores absolutos das constantes cinéticas. Para isso o seu autor considerou dois contributos para a barreira de energia, um termodinâmico devido a ΔG° e outro intrinsecamente cinético $\Delta G(0)^\ddagger$ que seria o da energia

de activação da reacção se a sua energia fosse nula, $\Delta G^\circ = 0$.

Ao conseguir estabelecer uma expressão simples para $\Delta G(0)^\ddagger$, em termos da reorganização do solvente e, mais tarde, com um contributo adicional de rearranjos moleculares internos, Rudy Marcus, veio a fornecer uma explicação muito boa para a cinética de transferência electrónica, explicação essa que foi alargada a outros campos, nomeadamente a transferência de protões e grupos metilo e, muito em especial, a reacções de transferência electrónica em sistemas biológicos.

A previsão mais controversa desta teoria foi a existência da denominada "região invertida". Numa família de reacções a velocidade de reacção aumenta quando a energia de reacção se torna mais negativa, mas Marcus previu que a velocidade teria um máximo para uma barreira de energia nula e depois devia diminuir. Isto não foi observado

na esmagadora maioria dos casos mas, por meados da década de 80, os experimentalistas conseguiram obter uma evidência clara da existência da "região invertida".

Provavelmente a teoria de Marcus não será a última palavra no domínio das reacções de transferência de electrões e dos modelos fenomenológicos da reactividade química, mas é indiscutível a enorme influência que tem exercido em todo o desenvolvimento nestes domínios e o sucesso da sua estrutura conceptual como guia dos químicos cinéticos experimentais. Em palavras do próprio Marcus, quando iniciou tais estudos, não fazia ideia do enorme alcance que viriam a ter.

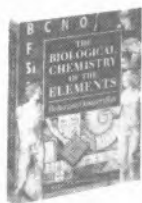
O Prof. Marcus tem outros contributos de vulto em cinética química no domínio das teorias de reacções unimoleculares e em dinâmica molecular.

Sebastião J. Formosinho
Universidade de Coimbra
e Universidade Católica



Rudolf Marcus, galardoado com o Prémio Nobel da Química de 1992 pelo seu trabalho teórico sobre as reacções de transferência electrónica, nasceu em Montreal (Canadá) em 1923 e é actualmente professor do Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech).

FRAÚSTO DA SILVA RECEBE PRÉMIO BOA ESPERANÇA/91



J. J. R. Fraústo da Silva,
professor de Química Analítica

do IST e antigo presidente da SPQ foi agraciado com o prémio científico "Boa Esperança/91", pelo seu trabalho "The Biological Chemistry of the Elements, The Inorganic Chemistry of Life", escrito em colaboração com R. J. P. Williams, do Laboratório de Química Inorgânica da Univer-

sidade de Oxford (Inglaterra). Publicada em livro pela Oxford University Press, a referida obra é um estudo da química biológica dos elementos "inorgânicos" essenciais para a vida, procurando os seus autores examinar e explicar a importância desses elementos. O referido

prémio, instituído em 1988 pelo Governo para comemorar o V Centenário da passagem do Cabo da Boa Esperança por Bartolomeu Dias, foi entregue a Fraústo da Silva pelo primeiro-ministro, em cerimónia realizada no Mosteiro dos Jerónimos.

O BENZENO FORMA PONTES DE HIDROGÉNIO COM A ÁGUA: ESTRUTURA DO COMPLEXO 1:1

Já há vários anos que se previa a possibilidade de os anéis aromáticos actuarem como aceitantes em ligações por ponte de hidrogénio.

Recentemente Blake e colaboradores¹ (California Institute of Technology) obtiveram

espectros rotacionais de alta resolução em jacto arrefecido de agregados 1:1 de benzeno com três tipos de água (H₂O, HDO e D₂O). Os momentos de inércia obtidos indicam para o complexo uma estrutura em que a molécula de água está

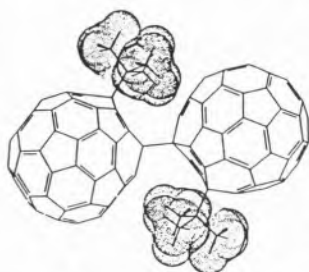
posicionada sobre o plano do anel e com ambos os átomos de hidrogénio orientados para a nuvem de electrões π , tendo uma rotação livre em torno do eixo C₆ do anel.

Os autores mencionados apresentam também cá-

lculos energéticos compatíveis com a estrutura deduzida a partir dos espectros.

¹ S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, G. A. Blake, *Science* **257** (1992) 942.

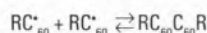
UMA ESPONJA DE RADICAIS



Sem qualquer exagero, pode afirmar-se que as novidades sobre a química do futeboleno (C_{60}) e de outros membros da família dos fullerenos surgem todas as semanas, ou mesmo todos os dias! Mesmo os mais interessados no assunto têm dificuldade em manter-se a par de tanta actividade. Alguns dos artigos mais recentes sobre o C_{60}

descrevem a propriedade desta molécula actuar como uma "esponja" de radicais, quer em solução quer na fase gasosa. Observou-se, por exemplo, a molécula $C_{60}(CH_3)_{34}$ obtida numa solução onde os radicais metilo eram gerados fotoquimicamente. Na fase gasosa foram também detectadas adições múltiplas de radicais ao futeboleno (ver *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 4412 e referências aí citadas).

A adição de um radical (R^{\cdot}) ao C_{60} produz um novo radical, o RC_{60}^{\cdot} . Se esta espécie estiver em concentração suficiente numa solução, é previsível a sua dimerização,



uma vez que a recombinação de radicais é geralmente uma

reação extremamente rápida (controlada por difusão). Mau-grado tudo isto fosse, como se disse, esperado, só muito recentemente se conseguiu observar o equilíbrio anterior através da técnica da ressonância paramagnética electrónica (uma das armas favoritas dos químicos de radicais). O estudo, realizado conjuntamente por dois grupos, um do National Research Council do Canadá e o outro da E. I. du Pont de Nemours, EUA (*J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 5454), incluiu também a determinação da constante de equilíbrio a várias temperaturas, o que permitiu calcular, pela equação de van't Hoff, a entalpia associada à ligação sigma carbono-carbono do $RC_{60}C_{60}R$. Para a série de radicais estudados, esta gran-

deza varia desde 149 kJ/mol (para $R = \text{isopropilo}$) até 71 kJ/mol (no caso de $R = CBr_3$). As ligações são bastante débeis (comparar, por exemplo, com os 378 kJ/mol da ligação C-C no etano), facto que põe em dúvida que se consiga isolar o dímero e mais ainda que se consiga polimerizar o futeboleno: $R(C_{60})_nR$! Mas, como diz Peter Atkins, os químicos são melhores a explicar factos do que a prevê-los...

Para terminar, e na impossibilidade determinar experimentalmente a estrutura do $RC_{60}C_{60}R$, os autores oferecem-nos uma bela previsão, obtida através de *software* de modelação molecular, para $R = C(CH_3)_3$.

JAMS

JORNADAS DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Realizaram-se de 18 a 20 de Novembro, no Instituto Superior Técnico, as Jornadas de Inovação Tecnológica na Indústria Química, organizadas pelos alunos do 4.º ano de

Engenharia Química do IST. Compreendendo Blocos sobre Engenharia Química, Protecção do Ambiente, Indústria Química e Ambiente, Química Fina e Biotecnologia, Inovação no Pro-

cesso Químico e Investigação, Desenvolvimento e Indústria, foram muito participadas, tendo a assistência incluído docentes, alunos do ensino superior e do ensino secundário e

engenheiros da indústria. A Engenharia Química em Portugal, bem como o seu ensino no IST, foram objecto de animado debate na sessão final.

CONFERÊNCIA DE COPENHAGA: A REVISÃO DO PROTOCOLO DE MONTREAL FOI UM ÊXITO

Ao decidir antecipar em alguns anos as metas previstas no Protocolo de Montreal, acordado em 1987, para a abolição dos gases que destroem a camada de ozono que envolve a Terra, a Conferência de Copenhaga do passado mês de Novembro constituiu um êxito absoluto.

A primeira grande decisão institucional consistiu em dar um estatuto formal ao provisório Fundo de Montreal, que passou a chamar-se Fundo Multilateral de Montreal, e atribuir-lhe um orçamento para o ano de 1993 de 113 milhões de dólares (cerca de 16 milhões de contos).

No capítulo científico, a reunião, que juntou na capital

dinamarquesa 86 países de todo o mundo, decidiu antecipar em alguns anos a proibição de fabrico de vários gases que destroem a camada de ozono, entre os quais se contam os CFC (clorofluorcarbonetos), usados em "sprays", espumas sintéticas, aparelhos de ar condicionado e frigoríficos. A abolição dos CFC foi antecipada em quatro anos, mas os halons, gases utilizados nos extintores de incêndios, serão banidos seis anos mais cedo do que a data anteriormente estabelecida, ou seja, em Janeiro de 1994. No que se refere ao tetracloroeto de carbono, um produto de limpeza com utilizações múltiplas, ficará proibido a partir de 1 de Janeiro de 1995, quatro anos mais cedo

do que o previsto no Protocolo de Montreal.

Os tricloroetanos, que são usados na limpeza de metais e plásticos e amplamente usados na indústria de componentes electrónicos, ficaram com o fim da sua vida marcado para 1996 (e já não em 2005).

Os representantes dos países presentes em Copenhaga, que são responsáveis pela produção de 95 por cento de todos os gases prejudiciais para o ozono, concordaram ainda em congelar a produção dos HCFC, substitutos dos CFC, a partir de 1996, tendo estabelecido o ano de 2020 como data-limite para o abandono da sua produção. Apesar de terem um tempo de vida mais curta do que os CFC,

os HCFC (20 anos de vida contra 100 dos anteriores) têm o inconveniente de contribuírem de forma muito acentuada para o aquecimento global, o chamado "efeito de estufa" (ver a este respeito o artigo de C. Nieto de Castro neste número). A reunião registou um progresso relevante no que diz respeito à utilização de um produto muito tóxico usado na produção agrícola, o brometo de metilo, cuja produção ficará congelada a partir de 1995, mas que não foi objecto de uma proibição total. Até 1994 deverá ser efectuado um estudo mais aprofundado e fundamentado para decidir as medidas mais adequadas no que respeita ao faseamento a adoptar até à sua interdição total.

WORKSHOP: PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE REFRIGERANTES AMBIENTALMENTE ACEITÁVEIS

Organizado pela PROTECT (Properties of Fluids Tomorrow, Environmental Concern Today), associação internacional de cientistas recém-criada, realizou-se na Ericeira, entre 19 e 21 de Novembro último, uma importante reunião sobre as propriedades termofísicas de substitutos dos CFC. A workshop reuniu 38 cientistas de diversos países, nomeadamente da Alemanha, Estados Unidos da América, França, Grécia, Holanda, Japão, Portugal e Reino Unido, convidados especialmente para o efeito. De salientar a presença de um representante da indústria, a ICI (Reino Unido). Decorreu segundo um extenso programa, tendo-se efectuado 12 lições plenárias e sido apresentados 6 painéis. Realizaram-se duas discussões gerais sobre medida experimental e correlação de propriedades de

transporte e equilíbrio dos refrigerantes alternativos, bem como uma mesa redonda sobre colaboração internacional e sua coordenação.

Segundo as impressões gerais dos participantes o resultado foi bastante positivo, tendo as discussões decorrido com vivacidade e polémica.

Foram obtidas as seguintes conclusões:

Carácter Geral

1) Torna-se imprescindível substituir os CFC's (clorofluorocarbonetos) o mais rapidamente possível, recomendando-se ao poder político a interdição do seu uso a curto prazo (3-5 anos). Destacam-se o CFC 11 e o CFC 12.

2) Deve substituir-se o uso destes compostos por HFC's

(hidrofluorocarbonetos), de uma forma gradual mas rápida e eficiente. O uso dos HCFC's (hidroclorofluorocarbonetos) de transição deve ser restrito, e só na medida em que as propriedades físico-químicas necessárias ao projecto do novo equipamento de refrigeração, ar condicionado, bombas de calor e expansão de espumas, e a construção de fábricas dos novos produtos, não permitam a sua substituição rápida. Destaca-se o HCFC 22 e a sua mistura azeotrópica com CFC 115, conhecida como R502.

3) Foi decidido apelar aos governos, indústrias e construtores de equipamento para que invistam na investigação no campo das propriedades termofísicas dos refrigerantes ambientalmente aceitáveis, nomeadamente junto dos grupos universitários que possuem know-how para que, a breve trecho, os dados necessários venham a ser obtidos.

4) Foi decidido que a PROTECT envidará todos os esforços para alertar a opinião pública para os perigos da utilização dos CFC's, e contribuirá para a criação de uma mentalidade de defesa do ambiente, mesmo no caso de outros compostos que não os CFC's.

5) Foi decidido estreitar os laços de colaboração com o governo, a indústria produtora e os fabricantes de equipamento, para que em conjunto se resolvam os problemas da substituição dos CFC's.

6) Os cientistas presentes congratularam-se com a realização da Conferência de Copenhaga, a decorrer simultaneamente, aguardando com expectativa os seus resultados.

7) Atendendo a que o crescimento explosivo da população mundial e do consumo energético, bem como os esforços contínuos para melhorar as condições de vida da população mundial estão a mudar necessariamente o ambiente que nos rodeia, a PROTECT pode contribuir activamente para ajudar a resolver estes problemas de duas formas: fornecen-

do, por um lado, dados científicos fiáveis para prever e simular as mudanças globais do ambiente e, por outro, obtendo bons dados de propriedades termofísicas para um uso eficiente de energia.

Carácter particular

8) Devem medir-se as propriedades dos HFC's, nomeadamente o HFC 32, HFC 125, HFC 134a e HFC 152a, bem como das suas misturas binárias, de uma forma sistemática e com o maior rigor possível. Destas propriedades destacam-se:

Propriedades de equilíbrio: densidade, pressão de vapor, entalpia, entropia, capacidade calorífica, velocidade do som, tensão superficial e constante dielétrica, para além da solubilidade em óleos vários.

Propriedades de transporte: viscosidade, condutibilidade térmica e difusão em ar.

9) Deve alargar-se a cooperação internacional do grupo, estabelecendo-se contactos com a Agência Internacional de Energia (IEA Annex 18) e o Instituto Internacional de Frio (IIF), aconselhando-se os países que ainda não aderiram a estas instituições a fazerem-no e a colaborar, de uma forma sistemática e apoiada financeiramente, no esforço internacional (Portugal é um deles). Foi decidido reforçar as bases da PROTECT, através da eleição de um Presidente - Prof. Carlos Nieto de Castro (Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal) e de um Secretário - Prof. Akira Nagashima (Universidade de Keio, Japão) e do estabelecimento de um plano de acção.

10) Foi recomendado aos membros do grupo que a pressão da indústria para a obtenção dos dados não deveria diminuir a qualidade das medidas e correlações desenvolvidas.

C. A. Nieto de Castro
Faculdade de Ciências
da Universidade de Lisboa



Equipamento de Laboratório

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

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

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

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

3.º ENCONTRO DA SOCIEDADE EUROPEIA DE SONOQUÍMICA

A Sociedade Europeia de Sonoquímica promove o seu terceiro encontro na Figueira da Foz entre 28 de Março e 1 de Abril do corrente ano.

A Sonoquímica é uma área interdisciplinar que pro-

cura estabelecer as pontes entre a medicina, a biologia, a química teórica e aplicada, a química orgânica e inorgânica, as aplicações ambientais, etc, temas que estarão em foco no decorrer dos trabalhos, que já

contam com a presença confirmada de especialistas ingleses, alemães, norte-americanos, belgas, franceses e lituanos.

Para mais informações e esclarecimentos, os

interessados deverão contactar o professor A. Campos Neves, Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra, ou através do telefone 39-24493 ou fax 39-27030.

EUROANALYSIS VIII EM EDIMBURGO

Organizada pela Royal Society of Chemistry (Analytical Division), realiza-se de 5 a 11 de Setembro do corrente ano a Euroanalysis VIII, a Confe-

rência Europeia de Química Analítica, que terá lugar na Universidade de Edimburgo (Reino Unido). Os temas são a Análise Industrial, a Análise

Farmacêutica e Biomédica, Análise Ambiental e Técnicas Instrumentais. Para mais informações e inscrições os interessados deverão endereçar a sua

correspondência ao cuidado de Miss P. E. Hutchinson, Analytical Division, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN, UK.

ENCONTRO CIENTÍFICO LATINO-AMERICANO DE QUÍMICA INORGÂNICA



A Universidade de Santiago de Compostela, na Galiza, vai ser o palco do Encontro Científico Latino-Americano de Química Inorgânica, que decorrerá de 11 a 17 de Setembro próximo.

O programa científico inclui conferências, mini-simpósios e painéis, podendo eventualmente realizarem-se mesas-redondas sobre temas específicos. As áreas previstas

para esta reunião científica são: química de coordenação e química bio-inorgânica; química organometálica e catálise homogénea; e química do estado sólido e materiais inorgânicos.

Durante a reunião estarão patentes produtos comerciais e não comerciais, aparelhagem e livros relacionados com a temática do encontro. A Comissão Científica do Encontro, presidida por E. Carmona (Espanha), integra o português Carlos Romão (IST e CTQB).

Toda a correspondência deverá ser dirigida ao cuidado do Prof. Dr. A. Castiñeras, Universidad de Santiago de Compostela, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, 15706 Santiago de Compostela, Espanha (tel. 0034981594636, fax. 003498-1594912 e correio electrónico SDZS001@SEINS.USC.ES).

contactar o Europacat-1 Local Executive Committee, ENSCM - 8, rue de 1^{re} École Normale, 34053 Montpellier Cedex 1, França, ou através dos telefones (0033) 67144348 e fax (0033) 67144349.

EUROPACAT-1 EM MONTPELLIER

O primeiro Congresso Europeu de Catálise, o Europacat-1, vai decorrer de 12 a 17 de Setembro próximo na cidade francesa de Montpellier, organizado pela Federação Europeia

de Sociedades de Catálise (EFCATS). Os objectivos do congresso são, segundo a própria organização, "promover oportunidades para académicos e investigadores ligados à in-

dústria procederem a uma discussão aprofundada sobre os mais recentes desenvolvimentos no âmbito da catálise".

Para mais informações, os interessados poderão

contactar o Europacat-1 Local Executive Committee, ENSCM - 8, rue de 1^{re} École Normale, 34053 Montpellier Cedex 1, França, ou através dos telefones (0033) 67144348 e fax (0033) 67144349.



ABERTURA DE CANDIDATURAS PARA O PRÉMIO FERREIRA DA SILVA 1993



O Prémio Ferreira da Silva, instituído pela Sociedade Portuguesa de Química em 1981, será atribuído pela quarta vez em 1994, durante o 14.º Encontro da SPQ, a realizar em Aveiro. Este Prémio, destinado a encorajar a qualidade e quantidade de investigação científica em Portugal no domínio da Química

em qualquer das suas áreas, é concedido ao químico português que, pelo trabalho produzido em Portugal no período de

dois anos imediatamente anteriores ao da atribuição, mais tenha contribuído para o avanço da Química.

As candidaturas devem ser propostas ao Presidente da Sociedade Portuguesa de Química por cinco professores universitários ou por três membros do júri até 30 de Junho de 1993. As propostas devem ser acompanhadas de uma justificação e incluir separatas de todos os trabalhos relevantes dos candidatos. O júri, que incluirá por força do regulamento os dois últimos prémios Ferreira da Silva (A. V. Xavier e S. J. Formosinho ex-aequo em 1984 e A. J. C. Varandas em 1991) e o Presidente da SPQ, e é no restante nomeado por este último, chegará a uma decisão até 31 de Dezembro de 1993.

Quem foi Ferreira da Silva*

Reproduz-se parcialmente uma nota biográfica escrita provavelmente por Alberto de Aguiar, colaborador assíduo de Ferreira da Silva, publicada na *Revista de Química Pura e Aplicada* em Janeiro de 1924.

Da extensíssima lista (quase três centenas) de traba-

lhos da autoria de Ferreira da Silva, seleccionou-se (ver caixa na pág 6) um pequeno número, susceptível de sugerir a diversidade do seu labor intelectual.

A actividade de Ferreira da Silva é referida em pormenor no artigo "História da Análise Química no Porto" de João L. L. C. Oliveira Cabral, em

"História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal" I Volume, Academia das Ciências de Lisboa, 1986 e também nos artigos: M. Filomena G. F. C. Camões e Ana Luisa Janeiro, "A Análise Química no contexto sócio-político português: Controlo de Qualidade de vinhos", *Bol. Soc. Port. Quím.*, **23** (1986)

41; M. A. V. Ribeiro da Silva, "Químicos Portugueses", *Bol. Soc. Port. Quím.*, **2**(3) (1978) 19; A. M. Amorim da Costa, "A Análise Química", *Bol. Soc. Port. Quím.*, **24** (1986) 75.

* Agradecemos ao Professor João de Oliveira Cabral (FCUP) a leitura crítica do texto.

Notas Biográficas do Dr. António J. Ferreira da Silva

O Dr. António Joaquim Ferreira da Silva nasceu em Couto de Cocujães, concelho de Oliveira de Azeméis, distrito de Aveiro em 28 de Julho de 1853.

Iniciou os seus estudos em 1865 completando o seu curso do Liceu em 1870.

Em 1872 matricula-se na Universidade de Coimbra obtendo o grau de Bacharel em Filosofia Natural em 1876, com vários louvores académicos e um R glorioso em Botânica.

Em 1877 concorre com êxito ao lugar vago de lente substituto da Academia Politécnica do Porto com a tese "*Estudo sobre a classificação dos compostos orgânicos*", passando a lente proprietário em 1879 com regência de Química Prática.

A partir de 1885, passa a lente da nova Cadeira de Química Orgânica e Analítica que regeu ininterruptamente até à morte.

De Agosto a Outubro de 1880 vai ao Brasil para contrair casamento com D. Idalina de Sousa Godinho Ferreira (falecida em 1922), sua prima em 2.º grau e filha do seu protector o Visconde de S. Tiago de Ribadouro.

Ainda nesse ano é-lhe confiado pela Câmara Municipal do Porto o estudo químico das águas do Rio Sousa que ultima em 1881 com um relatório notável: *As águas do Rio Sousa e os mananciais e fontes da cidade do Porto*.

Em 1881, encarrega-se da instalação do Laboratório Municipal de Química; é nomeado seu director em 1883, tendo antes visitado o Laboratório Municipal de Paris a cujos moldes se cinge.

É aqui, neste santuário da química, que prepara e realiza todos os trabalhos de aplicação química – bromatológica, sanitária, hidrológica, toxicológica,

comercial, agrícola, os quais com a química geral e o ensino superior da mesma, constituem a obra formidável do ilustre e activo sábio.

É com ele e pelo seu contínuo desenvolvimento material que o Laboratório atinge um renome que o põe a par dos melhores no estrangeiro; é nele que o sábio químico acumula a mais rica biblioteca da especialidade, com a noção nítida do seu alto valor para o progresso da ciência.

Em 1884 é eleito sócio correspondente da Sociedade Química de Paris, hoje Sociedade Química de França.

Em 1887 faz parte do júri do 3.º grupo – produtos químicos, alimentares, etc. – da Exposição Industrial do Palácio de Cristal e em 1889 publica os primeiros trabalhos produzidos pelo Laboratório até 1887 – águas, fiscalização de leite, cervejas saliciladas, etc., e



Busto de Ferreira da Silva, fundador da Sociedade Portuguesa de Química (então Sociedade Química Portuguesa), em 1911.

sobretudo vinho de pasto, de que já antes (1885) apresentara um lúcido relatório, padrão imorredouro da composição enológica regional, em viagem à Exposição Universal de Paris, estuda a organização de algu-



Ferreira da Silva (1853-1923), Alberto de Aguiar (1867-1948) e Pereira Salgado (1873-1946), fundadores em 1905 da *Revista de Química Pura e Aplicada*, antecessora da *Revista Portuguesa de Química e de Química*.

mas escolas superiores e os serviços de pureza química e poder iluminante do gás de iluminação de que a Câmara do Porto o nomeia director nesse mesmo ano.

É ainda neste mesmo ano (1889) que inaugura, com o estudo químico das águas das Caldas da Saúde os seus primeiros trabalhos hidromineralógicos.

Em 1890, encarregado com os Drs. Souto, Silva Pinto e Pinto de Azevedo do exame das vísceras do pequeno Mário, do célebre processo Urbino de Freitas, conquista com os rigores e pureza da análise, com a descoberta de várias reacções, entre elas a da cocaína e eserina, que têm o seu nome, com o emprego do sulfosselenito na diagnose dos alcalóides e com a campanha científica que se desenrola até 1893 e de que sai vitorioso, um dos seus mais notáveis títulos de glória e o epíteto de reformador da toxicologia portuguesa. São testemunho de elevada consideração os títulos e honras que então lhe tributam e as homenagens que os jornais e os académicos de então lhe dedicam entusiasticamente.

Em 1891 é eleito sócio correspondente da Academia das Ciências de Lisboa.

Frontispício da *Revista de Química Pura e Aplicada*.



Em 1892 é eleito sócio correspondente da Société Pharmaceutique de Paris e membro do congresso para a reforma da nomenclatura química em Genebra, sob a presidência de Friedel; em 1893 é votado sócio correspondente da Deutsche Chemische Gesellschaft e em 1894 Par do Reino pelo Colégio científico, única e efémera participação de Ferreira da Silva na política a que era naturalmente avesso.

Em 1900, o labéu que pesava sobre o comércio de vinhos portugueses no Brasil, de adulteração pelo ácido salicílico, conforme o parecer do Dr. Borges da Costa, do Laboratório Central de análises do Rio de Janeiro, toma a defesa do mesmo, demonstra que esse ácido é natural e não adicionado fraudulentamente, e comunica o resultado dos seus estudos à Sociedade Química de França e à Academia de Ciências de Paris numa nota célebre: *Sur une cause de erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins*; ela foi o ponto de partida e o fulcro da formidável campanha da salicilagem que absorveu a actividade de Ferreira da Silva até 1906 de que datam as últimas e magistrais publicações sobre o assunto.

Neste mesmo ano preside à comissão portuguesa organizadora do IV Congresso Internacional de Química Aplicada, em Paris, e é eleito vice-presidente honorário do mesmo.

Em 1905 funda com os seus auxiliares do Laboratório Municipal, Drs. Alberto de Aguiar e José Pereira Salgado a *Revista Portuguesa de Química Pura e Aplicada*, que acarinhou e de que foi colaborador dominante e muitas vezes único.

Em 1908 é eleito Cavaleiro da Legião de Honra por proposta do Conselho da Sociedade Química de França.

Em 1909 é encarregado da representação de Portugal no Comité Internacional de Publication des Tables Annuelles des Constants Physico-

ALGUMAS OBRAS DE FERREIRA DA SILVA

- *Tratado de Química Elementar*. Tomo I: Química Mineral (1.ª ed. 1884, 2.ª ed. 1896, 3.ª ed. 1903); Tomo II: Química Orgânica (1.ª ed. 1888, 2.ª ed. 1900, 3.ª ed. 1913).
- *Primeiros Elementos de Química Analítica Mineral e Orgânica*. Vol. I: Análise Qualitativa (1.ª ed. 1895, 2.ª ed. 1900, 3.ª ed. 1915); Vol. II: Análise Quantitativa (1.ª ed. 1897, 2.ª ed. 1900, 3.ª ed. 1907).
- *Sur une nouvelle réaction de la cocaïne*, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 348 (1890).
- *O caso médico-legal Urbino de Freitas, observações e críticas. Relatório e documentos*. Porto, 1893.
- *O exame das águas potáveis sobre o ponto de vista higiénico, "Instituto"*, Coimbra, 1895.
- *Sur la Constitution des Carbonyles métalliques*, *Bull. Soc. Chim.*,

XV (1896).

- *Sur une cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins portugais*, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 423 (1900).
- *Notas sobre a nomenclatura portuguesa dos elementos, compostos e funções químicas*, *Rev. Quím.* I (1905) e II (1906).
- *Les chimistes portugais et la chimie scientifique en Portugal jusqu'à la fin du XIX^e siècle*, *Beitrag aus der Geschichte der Chemie* (Leipzig) 1909.
- *Marcelin Berthelot - A sua obra científica, a sua filosofia, o seu carácter*, *Jornal de Mat. Fis. e Sc. Nat.* VII (1910).
- *Sciencia e crenças*, Braga, 1914.
- *Os gases venenosos e lacrimogéneos usados na guerra*, *Rev. Quím.* (1918) 340.

-chimiques.

Em 1910 é eleito sócio correspondente da American Chemical Society, delegado oficial português à Conferência Internacional de Paris para estudo da unificação dos métodos de análise das substâncias alimentares, em cuja sessão de abertura é votado vice-presidente por aclamação.

Em 1911, votado sócio correspondente da Pontificia Accademia Romana del Nuovi Lincei, funda a *Sociedade Química Portuguesa* de que é aclamado presidente em 28 de Dezembro e toma a Direcção da Faculdade de Ciências do Porto em que se conserva até 1912.

Neste ano de 1912 é eleito por aclamação Delegado da Faculdade de Ciências do Porto ao VIII Congresso de Química Aplicada que se realizou em Washington e New York e representou no mesmo congresso, em que toma parte, a Sociedade Química Portuguesa.

De 1915 em diante a actividade científica do Dr. Ferreira da Silva restringe-se ao ensino que nunca abandonou, regendo, além da 8.ª cadeira — Química Orgânica e Analítica, cursos subsidiários na Faculdade Técnica, no Instituto Industrial e mais tarde na Escola de Farmácia, e à propaganda e cultura científica na *Revista de Química Pura e Aplicada* e nas sessões da Sociedade de Química (núcleo do Porto).

Delicia-se e esquece-se estudando na Biblioteca privada do Laboratório da Faculdade de Ciências de que organiza os respectivos catálogos e, cada vez mais trémulo e sensível, embora sempre lúcido e de memória fácil e esperta, ante os progressos do seu Parkinson, é uma sombra da prodigiosa actividade de outrora, uma relíquia veneranda que todos respeitam e cercam de carinhos.

Embora tardiamente, os seus amigos, admiradores e discípulos prestam-lhe em 1922 uma justa e sentida homenagem. A exposição e elogio da sua obra científica, a inauguração do seu busto em bronze, modelado por Teixeira Lopes, o mestre da estatuária portuguesa, a criação de um prémio anual Ferreira da Silva para o aluno mais classificado de Química, o baptismo do Laboratório Químico da Faculdade de Ciências e Rua da Academia (entre a fachada sudeste da Academia e o Mercado do Anjo) respectivamente em Laboratório e Rua Ferreira da Silva, foram as suas notas dominantes.

Não sobreviveu um ano a esta homenagem.

Morreu serenamente em 28 de Agosto de 1923, em S. Tiago de Riba d'Ul, freguesia limítrofe da sua terra natal, Couto de Cocujães, para onde fora seis dias antes em procura da saúde abalada e da vida que ia perdendo pouco a pouco.



REUNIÃO DO CONSELHO DIRECTIVO DA SPQ (12 E 13 DE NOVEMBRO DE 1992)

O Conselho Directivo da SPQ reuniu-se na Universidade de Aveiro, nos dias 12 e 13 de Novembro de 1992. Estiveram presentes os Doutores Sebastião Formosinho (Presidente), José Lopes da Silva (Vice-Presidente), José Artur Martinho Simões (Secretário Geral), Rita Delgado (Secretária Geral Adjunta), Júlio Pedrosa de Jesus (Presidente da Delegação de Aveiro), Irene Montenegro (Presidente da Delegação de Braga), Eurico Correia de Melo (Presidente da Delegação de Lisboa) e José Luís Figueiredo (Presidente da Delegação do Porto).

O Secretário Geral fez uma longa exposição, que incluiu a situação financeira da Sociedade, as actividades em curso e as planeadas para 1993-94. Algumas destas actividades foram já anunciadas em *Química*, *Boletim da SPQ*; outras serão na altura devida.

MODIFICAÇÕES NA REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

A ordem de trabalhos da reunião incluiu uma análise sobre a situação da *Revista Portuguesa de Química*. Decidiu-se que os actuais Editores (Doutores Manuel Ribeiro da Silva e António Varandas) poderiam publicar os números em atraso com os artigos científicos que até à data foram aceites. Independentemente da publicação desses números,

decidiu-se que a linha editorial da *Revista Portuguesa de Química* será modificada a partir de 1993. Assim, optou-se pela publicação de um só número por ano, contendo exclusivamente artigos convidados pelo Editor. Em princípio, a selecção será feita com base nas conferências plenárias e nas comunicações convidadas proferidas nos Encontros da SPQ. Esses artigos serão breves revisões (tipo *Accounts of Chemical Research*) do trabalho mais recente de cada autor. O novo Editor da *Revista Portuguesa de Química* é o Doutor Belarmino Barata (Faculdade de Ciências de Lisboa).

FUNCIONAMENTO DAS DELEGAÇÕES

A actividade e o financiamento das cinco Delegações da SPQ foram também objecto de discussão. De acordo com os novos Estatutos, toda a gestão corrente da Sociedade está centralizada, de forma que será possível que as Delegações se concentrem no que de facto é a razão de ser da Sociedade: a divulgação e o desenvolvimento da Química. Na impossibilidade de, presentemente, a SPQ alugar ou adquirir espaços próprios em Aveiro, Braga, Coimbra e Porto, decidiu-se envidar esforços junto das Reitorias das respectivas Universidades para que se consiga obter uma sala

para cada uma dessas Delegações.

DINAMIZAR AS DIVISÕES

Foi reafirmado o empenhamento do Conselho Directivo da SPQ na dinamização das actividades das Divisões (Catálise, Educação, Química Analítica, Química-Física, Química Inorgânica, Química Orgânica, Catálise e Química e Indústria) e dos Grupos (Química e Computadores, Espectrometria de Massa, Química Alimentar, e Radicais Livres). Os dois últimos Grupos foram criados recentemente e serão "lançados" em 1993, com a realização do 1.º Encontro de Química de Alimentos (Dezembro) e do 1.º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina (Junho). Ainda em 1993, no âmbito das actividades das Divisões, realizar-se-á o 1.º Encontro de Química-Física da SPQ (Junho) e estão previstos simpósios das Divisões de Química Inorgânica, e do Grupo de Espectrometria de Massa. O Grupo de Química e Computadores vai pôr a funcionar na Sede da SPQ, em 1993, uma demonstração permanente de *software*. Espera-se que esta acção se possa estender a todas as Delegações.

ENCONTROS DA SPQ

Decidiu-se que os Encontros da SPQ, até agora

anuais, passem a ser bianuais. Nos anos intermédios, como é o caso de 1993, cada Divisão e cada Grupo procurará organizar um simpósio sectorial. Decidiu-se que o próximo Encontro da SPQ (1994) será em Aveiro, e que os moldes em que vai ser organizado serão diferentes dos habituais.

ALTERAÇÃO DAS QUOTAS

O Conselho Directivo da SPQ decidiu aumentar as quotas anuais dos Sócios Efectivos e Estudantes (não havia alterações desde 1991). Em 1993 um sócio efectivo pagará 3500\$00 e um estudante (de licenciatura) 2000\$00. As regalias dos Sócios são as actualmente em vigor (*Boletim da SPQ*, descontos nas várias organizações e publicações da Sociedade, acesso à Biblioteca, às Bases de Dados e ao Clube de Software, etc.). Dada a nova estrutura (Divisões e Grupos) da Sociedade, cada sócio poderá indicar (no impresso de pagamento da quota) as Divisões e Grupos a que está interessado pertencer, num máximo de três. Por cada Divisão ou Grupo para além destes, o sócio terá que pagar mais 500\$00. Decidiu-se, finalmente, que a Secretária da SPQ, Cristina Campos, passará a colaborar com a Sociedade a tempo inteiro, a partir de Janeiro de 1993. O horário de funcionamento da Sede passa a ser: 9.00-13.00h e 14.00-17.00h (dias úteis).

INFORMAÇÃO SOBRE A ASSEMBLEIA GERAL DA FECS

Realizou-se em 22 de Junho de 1992, em Varsóvia, Polónia, a Assembleia Geral da Federação Europeia de Sociedades Químicas (FECS).

Foram apresentados relatórios dos vários grupos de trabalho (Working Parties, WP) que, juntamente com o relatório desta Assembleia Geral podem ser consultados na Sede da SPQ. Entre os vários aspectos

tratados, pode-se referir o trabalho desenvolvido em colaboração com a IUPAC nalgumas áreas e com a ECCC para a criação do título de "Químico Europeu" e para avaliar as possibilidades de intervenção da comunidade química na resolução dos problemas ambientais.

Existem WP em Química Analítica, Educação, Qui-

mica e Ambiente, Química Computacional, Química na Conservação do Património Cultural, Electroquímica, Química Alimentar, História da Química, Química Organometálica, Assuntos Profissionais, Química e os Países em Desenvolvimento. No caso de querer participar em algum destes contactar Maria José Calhorda (IST e CTQB).

NOVOS SÓCIOS COLECTIVOS

Durante 1992 fizeram-se sócios colectivos da SPQ as seguintes empresas:

- Dias de Sousa, Lda.
- ELNOR - Equipamentos Técnicos e de Laboratórios, S.A.
- EPAC - Empresa para a Agroalimentação e Cereais, S.A.
- JF - Sociedade Técnica de Embalagens
- Konik Instruments, S.A.
- Merck Portuguesa, Lda.



NOVOS PRESIDENTES DAS DELEGAÇÕES REGIONAIS DE BRAGA E LISBOA:

MARIA IRENE M. A. MONTENEGRO (BRAGA)



Tem 45 anos. Licenciada em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa em 1969. Doutorada pela Universidade de Southampton (PhD) em 1978. Agregada pela

Universidade do Minho em 1988. Professora Catedrática do Departamento de Química da Universidade do Minho, desde 1989. Vice-Presidente da Escola de Ciências da Universidade do Minho. Membro da Sociedade Portuguesa de Química, Sociedade Portuguesa de Electroquímica, International Society of Electrochemistry, The Electrochemical Society e Royal Society of Chemistry. Tem interesses de investigação no domínio da Electroquímica: electrodeposição metálica, cinética electroquímica, electrossíntese, mecanismos de reacções electro-orgânicas, aplicações de microelectrodos e electroanálise.

EURICO CORES CORREIA DE MELO (LISBOA)



Tem 43 anos. Licenciado em Engenharia Química Industrial pelo Instituto Superior Técnico em 1972. Doutorou-se em Química no Instituto Superior Técnico em 1986 e realizou um Pós-Doutoramento no MPI de Göttingen, Alemanha, que concluiu em 1988. É Professor Auxiliar da Secção de Química Física do Instituto Superior

Técnico e, desde 1989, dirige o grupo de Sistemas Micro-Heterogéneos do Centro de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras. Tem-se interessado por cinética química e fotoquímica em meios compartimentalizados e difusão molecular em geometria confinada. Nestes campos realiza trabalhos sobre cinética de reacções em membranas lipídicas, reactividade química em meios micro-heterogéneos e topologia de membranas constituídas por multicomponentes lipídicos.

Desenvolve métodos de estudo da cinética de fotodegradação de pesticidas, bioacumulação de poluentes orgânicos e simulação de águas naturais.

correção

Por lapso, os responsáveis da SPQ por dois pólos foram incorrectamente indicados no número anterior. A atribuição correcta é: Faculdade de Engenharia do Porto - Doutor José Luis Figueiredo; Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - Doutor Manuel Ribeiro da Silva.

CONFERÊNCIA "DA SÍNTESE À MECÂNICA MOLECULAR ASPECTOS CONTEMPORÂNEOS EM QUÍMICA INORGÂNICA"

Organizada pela Divisão de Química Inorgânica da SPQ, terá lugar no Hotel Palace de Águeda, a 7 e 8 de Maio próximos, a 1.ª conferência de Química Inorgânica, com o título indicado. A Conferência pretende abranger um vasto leque de aplicações de técnicas espectroscópicas e de métodos teó-

ricos a problemas actuais da Química Inorgânica, abrangendo também aspectos de Química Organometálica e Química Bioinorgânica, e está especialmente vocacionada para os alunos de doutoramento e recém-doutorados na área. Serão proferidas conferências convidadas pelos seguintes

oradores: Manuel Almeida (INETI), Maria José Calhorda (IST), Michael Drew (Reading), Carlos Geraldés (Coimbra), José Moura (UNL), Maria João Ramos (Porto), Ana Cavaleiro (Aveiro), Carlos Romão (IST), e Wolfgang Tremel (Mainz). São ainda aceites contribuições (em português ou inglês) sob a forma de

apresentações orais e de painéis, focando aspectos científicos e tecnológicos, até ao dia 15 de Março. Para mais informações, contactar a Comissão Organizadora, a/c Professora Rita Delgado, IST, tel. 3524303 ou telefax 3524372 ou Professor Baltazar de Castro, FCUP, tel. 310290 ou telefax 2008628.

APARELHOS E MATERIAL DE LABORATÓRIO

RS REAGENTE 5

QUÍMICA E ELECTRÓNICA, LDA.

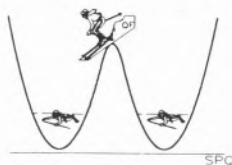
AV. FERNÃO MAGALHÃES, 481 - 4300 PORTO
APARTADO 4710 - 4012 PORTO CODEX
TELEFS. (02) 510 26 94 - 510 26 96 - 510 31 13
FAX (02) 510 26 95 - TELEX 28167 REQUEL

DELEGAÇÃO:
RUA SOARES DOS REIS, 26 - 1000 LISBOA
TELEFS. (01) 69 16 27 - 68 53 93 - FAX (01) 387 00 23

- Sistemas modulares de cromatografia líquida de alta pressão
- Cromatógrafos de fase gasosa
- Turbidímetros de alta precisão
- Medidores digitais de pH, portáteis e de bancada
- Aparelhos para destilação, desionização e ultra-purificação de água
- Fotómetros de chama para determinação de Na, K, Li, Ca e Ba
- Espectrofotómetros, estufas, centrífugas, agitadores, etc.



1.º ENCONTRO DE QUÍMICA-FÍSICA



Organizado pela Divisão de Química-Física da Sociedade Portuguesa de Química, realiza-se de 2 a 4 de Junho

deste ano o 1.º Encontro de Química-Física, que terá lugar no Instituto Superior Técnico, em Lisboa. A Comissão Organizadora é presidida pela Professora Doutora Sílvia M. de Brito Costa (IST). Estão previstas conferências plenárias pelos professores Teixeira Dias (UC) e Nunes da Ponte (UNL), e conferências convidadas, painéis e um número limitado de comunicações

orais. As áreas temáticas são as seguintes: cinética química; dinâmica molecular; espectroscopia; fotoquímica e fotofísica; macromoléculas; propriedades de transporte; química-física do estado sólido; química-física de superfícies; química quântica e mecânica molecular, termodinâmica experimental; e termoquímica.

Os interessados deve-

rão enviar as suas pré-inscrições ao cuidado de Prof.ª Sílvia M. B. Costa, Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex, ou contactar a Comissão através do tel. (01)523292, fax (01)3524372 (Sílvia Costa), e tel. (01)3524303 (ext. 231) e correio electrónico Adelino@QXRAY.ist.rccn.pt (Adelino Galvão).

1.º CONGRESSO DE RADICAIS LIVRES



O 1.º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina, organizado pela Sociedade Portuguesa de

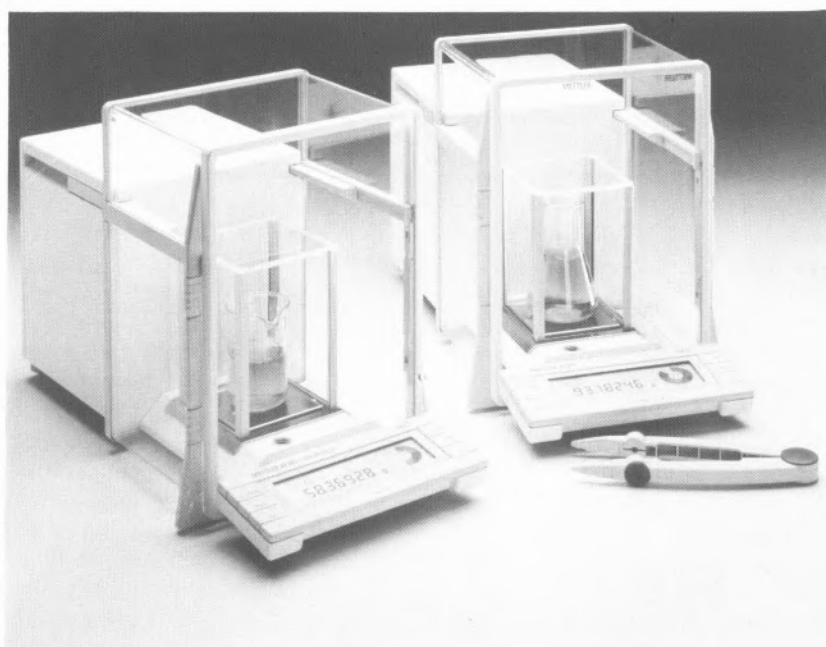
Química (SPQ) e pela Sociedade Portuguesa de Radicais Livres (SPRL), vai realizar-se de 22 a 24 de Junho do corrente ano no Instituto Superior Técnico, em Lisboa.

O objectivo é reunir químicos, físicos, médicos, biólogos e outros investigadores portugueses com actividade científica naquela área, de modo a divulgar o seu trabalho e

interesses e a promover um contacto mútuo e troca de experiências.

O primeiro dia será dedicado a um "workshop" e os restantes à apresentação e debate de comunicações. Todos os interessados poderão submeter comunicações, que podem ser proferidas oralmente, mediante selecção, ou apresentadas na forma de painéis.

A pré-inscrição deverá ser enviada ao cuidado do Professor Abel J. S. C. Vieira, Instituto Superior Técnico, Secção de Química Orgânica, Avenida Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex. Mais informações serão prestadas através do telefone (01)8473421 (ext. 1879), fax (01)8499242 ou pelo correio electrónico D1262@BETA.IST.RCCN.PT



Há coisas que só se podem realmente apreciar quando se vêem em movimento

NOVAS BALANÇAS ANALÍTICAS "METTLER" SÉRIE AT



SOQUÍMICA
Sociedade de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso
15, 1500 LISBOA
Telef.: 716 51 60
Fax: 716 51 69



ASSEMBLEIA GERAL DA IUPAC EM LISBOA

Realiza-se de 5 a 12 de Agosto do corrente ano na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa a Assembleia Geral da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), que ocorre de dois em dois anos.

Esta decisão, como já tivemos oportunidade de referir em edição anterior do "Química", foi tomada na 35.ª assembleia, realizada em 1989, tendo

sido atribuída a responsabilidade da respectiva organização à Faculdade de Ciências de Lisboa.

Esta reunião magna envolve habitualmente cerca de mil químicos de todo o mundo, representativos das comissões científicas e órgãos dirigentes da IUPAC.

Estão previstas mais de 250 reuniões sectoriais, envolvendo 45 países membros

e 10 países observadores.

É a primeira vez que uma reunião deste tipo se realiza no nosso país, cabendo a respectiva organização a uma comissão presidida por José Artur Martinho Simões (Secretário-Geral da Sociedade Portuguesa de Química), e que integra ainda Carlos Nieto de Castro, Maria Filomena Crujo Camões, Maria Alzira Almoester Ferreira, Maria Manuela Brotas de

Carvalho e Maria Elisa Maia Pestana.

Para mais informações e esclarecimentos, os interessados deverão contactar Maria Filomena Crujo Camões, Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Edifício C1, 5.º Piso, 1700 Lisboa, Portugal (tel. 351-1-7573141, ext. 2132, Fax. 351-1-7599404).

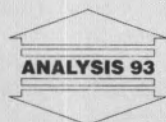
A Collection of Experiments for Teaching Photochemistry, *Pure & Appl. Chem.* 64 (1992) 1343

Sob a égide da Comissão de Fotoquímica da IUPAC, foi recentemente publicada uma colecção de treze experiências de Fotoquímica a nível universitário. Esta colecção é precedida de uma introdução à Fotoquímica e complementada por uma lista de 270 artigos pedagógicos. A referida colecção resultou de uma colaboração internacional de quinze autores, quatro dos quais da Universidade de Coimbra (H. D. Burrows, A. C. Cardoso, M. G. Miguel e S. J. Formosinho).

'Atomic Weight' - The name, its history, definition and units, *Pure & Appl. Chem.* 64 (1992) 1535

A Comissão de Pesos Atómicos e Abundâncias Isotópicas preparou um relatório sobre os conceitos e definições de "peso atómico" e "mole". São apresentadas várias posições sobre estes termos e indicadas as últimas recomendações da IUPAC.

Próximos Simpósios patrocinados pela IUPAC



1993

11-13 Maio International Environment 93 e Analysis 93, Londres (RU)



29 Junho-4 Julho 28th Colloquium Spectroscopicum Internationale, York (RU)



8-14 Agosto International Conference on Applications of Mössbauer Effect, Vancouver (Canadá)



ICAME '93



15-20 Agosto 10th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Poznan (Polónia)

1994

11-15 Julho 35th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Akron (EUA)

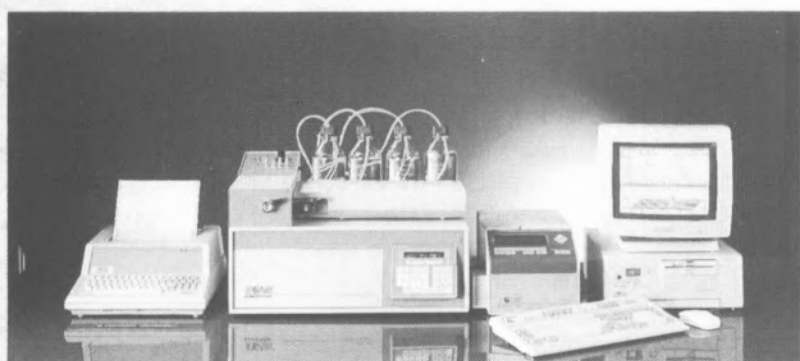




KONIK-HRGC - 3000 C com «Head Space» dinâmico.

● **MODULARIDADE TOTAL**

Garantia de crescimento, modernização permanente.



KONIK-HPLC - 500 B com detector de varrimentos espectrais.

● **VERSATILIDADE**

Sistemas isocrático, de gradientes, semipreparativo, biocompatível... uma configuração adequada para cada necessidade analítica.

● **AUTOMATIZAÇÃO TOTAL**

Controle de módulos externos, comutação de colunas, etc. através do microprocessador.

● **REDUZIDA MANUTENÇÃO**

Garantia de elevado tempo útil de funcionamento.



SOFTWARE DE INTEGRAÇÃO

com opção para «upgrade» de integradores.

● **APOIO TÉCNICO E ANALÍTICO**

Otimização de métodos analíticos, treino e especialização constante de utilizadores. Consultoria permanente. Laboratório de Aplicações. Serviço técnico com treino constante em fábrica.

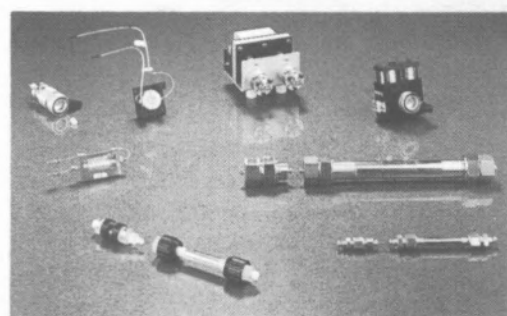


ACESSÓRIOS PARA CROMATOGRAFIA DE GASES.

Colunas especiais:

- Gás natural e petróleo
- Meio ambiente (EPA)
- Gases permanentes

Seringas, filtros, septos, colunas,...

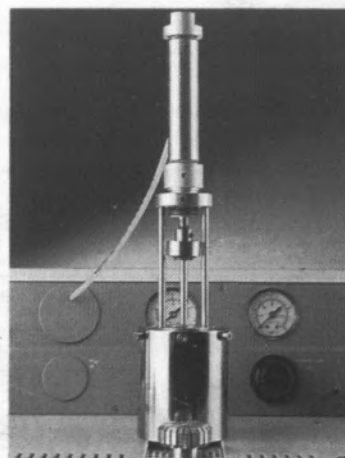


ACESSÓRIOS PARA CROMATOGRAFIA HPLC.

Colunas especiais:

- Triglicéridos
- Drogas básicas
- Meio ambiente (EPA)
- Quirais

Seringas, filtros, pré-colunas, colunas,...



KONIK «HEAD SPACE» ESTÁTICO.

● **GAMA COMPLETA DE PERIFÉRICOS**

Detectores, tratamento de dados, acessórios e consumíveis.

Orientação Editorial

Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, veicula todos os assuntos relacionados com a Química, e em particular aqueles que dizem respeito à Química em Portugal.

Química é um espaço aberto à publicação de entrevistas,

reportagens, artigos solicitados e propostos pelos interessados, noticiário, críticas de livros e correspondência dos leitores.

Nenhum texto será considerado a priori inaceitável, mas é dada preferência a artigos de carácter relativamente geral e

escritos de modo que possam interessar a um vasto leque de leitores. *Química* pretende ser um pólo dinamizador e publicação de referência para a abordagem das problemáticas relativas à situação nacional e internacional da Química.

Normas de colaboração

1. Enviar três exemplares, dactilografados a dois espaços, com as páginas numeradas e em formato A4, endereçados a: Director de *Química*, Boletim da SPQ, Avenida da República, 37-4.º, 1000 Lisboa. Não enviar os originais das eventuais ilustrações.

2. A Redacção acusará a recepção das colaborações propostas e os textos serão apreciados por um ou mais avaliadores.

Com base nas apreciações obtidas, a Direcção decidirá da aceitação ou recusa das colaborações propostas.

Eventualmente, proporá aos autores a reelaboração dos textos antes de tomar uma decisão definitiva.

3. Os artigos devem conter um resumo de 50 a 100 palavras com a descrição do respectivo conteúdo. Salvo casos excepcionais, os textos não de-

vem exceder 15 páginas A4.

Os autores deverão sugerir e apresentar ilustrações para os seus textos, até ao máximo de seis por artigo. As fórmulas complexas, os esquemas, etc. deverão ser preparados como ilustrações mas não estão incluídos no número limite anterior.

As ilustrações deverão ter a qualidade indispensável a uma boa reprodução gráfica, devendo ser acompanhadas de legenda.

4. Os artigos devem seguir, tanto quanto possível, as recomendações da IUPAC quanto à nomenclatura e unidades.

5. Na Bibliografia, a indicação abreviada de artigos em publicações periódicas deve obedecer à convenção autores-volume-ano-página, por exemplo W. Kratschmer, L. O. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354. A indicação de livros deverá seguir

a convenção autor/editor-título-editor-ano, por exemplo S. J. Formosinho, I. G. Czismadia, L. G. Arnaut (Editores), *Computational and Theoretical Models for Organic Chemistry*, Kluwer, 1991.

6. Em casos especiais, sujeitos à concordância da Direcção do *Química*, as contribuições poderão ser publicadas em inglês, ou noutra língua estrangeira, devendo então conter um resumo suplementar em português.

7. No caso de os autores desejarem corrigir pessoalmente as provas dos textos aceites para publicação, deverão indicá-lo expressamente no momento em que os enviem para a Redacção.

8. Os autores de artigos poderão, se assim o desejarem, encomendar separatas dos mesmos. A tabela de preços acompanhará a carta de aceitação.

QUIMICA

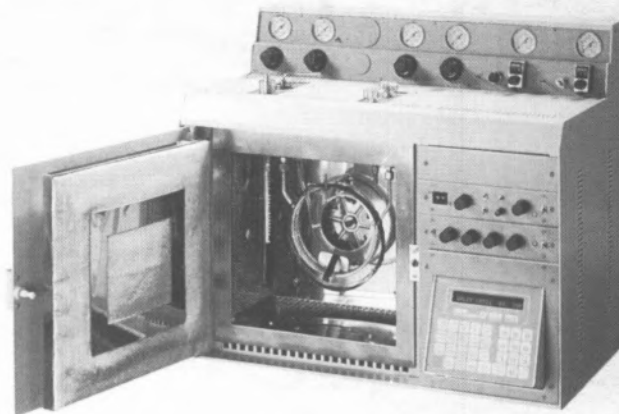
BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUIMICA

PROGRAMA DE CROMATOGRAFIA



KONIK HPLC 500 B

- **ELEVADAS PRESTAÇÕES**
Bomba isenta de pulsações e reprodutibilidade de fluxo.
- **CAMARA DE AUTOLAVAGEM DE PISTÕES**
Protecção adicional contra a precipitação salina da fase móvel.
- **SISTEMA DE DESGASIFICAÇÃO**
A solução definitiva para o problema de formação de bolhas no eluente.
- **FORNO NA VERSÃO STANDARD**
(Modelos de gradientes). Optimização e reprodutibilidade de análise.
- **GRADIENTES QUATERNARIOS**
O sistema mais versátil, potente e eficaz para formação de gradientes.
- **SISTEMA DE PURGA E AUTO-FERRAGEM DA BOMBA**
Economia de tempo e solventes.
- **GAMA COMPLETA DE SISTEMAS DE INJECCÃO**
Standard, microbore, automático, biocompatível.
- **CAPACIDADE DE PROGRAMAÇÃO**
Todos os parâmetros, todos os métodos, em memória não-volátil.



KONIK HRGC 3000 C

- **CONFIGURAÇÃO BICANAL**
Configuração e controle independente para dois conjuntos injeção-coluna-deteccção.
- **FORNO DE ELEVADAS PRESTAÇÕES**
Minima inercia, máxima estabilidade térmica. Elevada velocidade de arrefecimento, mínimo tempo entre análises.
- **PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA**
Cinco rampas de temperatura garantem a máxima resolução em cromatografia capilar.
- **SISTEMAS DE INJECCÃO**
Optimizados para as distintas colunas e amostras: capilar multimodo, on-column, convencional, com loop de injeccção, etc.
- **CONTROLE DE PURGA DE SEPTO**
Injector capilar de pressão constante com purga de septo programada. Garantia de uma perfeita injeccção.
- **GAMA COMPLETA DE DETECTORES**
Gerais: FID, TCD. Selectivos: ECD, NPD, FPD, HECD, MSD.
- **PROGRAMAÇÃO**
Por meio de um display alfanumérico. Armazenamento de métodos em memória alimentada por bateria.
- **PROTECCÃO**
Programação de temperatura máxima de coluna com autodesconexão automática.

NÃO SE CONFORME COM MENOS!!

A MELHOR OPÇÃO EM GC!!

CENTROS KONIK DE FORMAÇÃO, SERVIÇO E VENDAS

EUROPA

Konik Instruments, S.A.
Rua Conde Redondo, 13-A-CV
1100 Lisboa (PORTUGAL)
Tel. (01) 57 57 87
Fax (01) 57 58 47

Av. da República, 855, 2.º Dto.
4400 VILA NOVA DE GAIA
(PORTUGAL)
Tel. (02) 370 29 20
Fax (02) 370 29 20

Konik Instruments, S.A.
Ctra. de Cerdanyola, 65-67
08190 Sant Cugat del Vallès
Barcelona (SPAIN)
Tel. (93) 674 32 50
Fax (93) 674 41 50

AMERICA

Konik Instruments Inc.
6065 N.W. 167th St. BLDG B-20
MIAMI-FLORIDA 33015
UNITED STATES OF AMERICA
Tel. (305) 557-2212
Fax (305) 556-4721

Konik Sudamericana, S.A.
H. de la Quintana, 1450-1454
1602 FLORIDA Buenos Aires
(ARGENTINA)
Tel. (1) 791 00 20 - 797 81 05
Fax (1) 791 02 62

De quanta investigação em Química precisa o mundo?

VINCENZO BALZANI *

A importância da Química numa sociedade civilizada não é bem compreendida pelos políticos, e não é suficientemente apreciada pelo público em geral. De facto, actualmente a Química é pouco considerada no mínimo por três motivos: 1) o mau uso da Química em algumas actividades humanas; 2) a baixa qualidade do ensino da Química nas escolas secundárias; 3) a má cobertura pelos meios de comunicação, que exagera os riscos e não fala dos benefícios da Química. O termo "quimiofobia" começou mesmo a ser utilizado [1], e a Indústria Química foi forçada a tomar medidas para melhorar a sua imagem pública [2]. Os cidadãos dos países desenvolvidos associam frequentemente a palavra "química" com venenos, poluição e acidentes industriais, e esquecem que gozam de uma elevada qualidade de vida devido às realizações de investigação química: fertilizantes, medicamentos, fibras, combustíveis, plásticos, etc.

A má reputação da Química afasta os estudantes desta disciplina. A falta de compreensão dos políticos limita drasticamente as verbas para investigação.

Estes dois factores levantam questões importantes acerca do futuro da investigação em Química. A falta de estudantes e de financiamento desvaloriza os químicos, e tem outras más consequências como seguidamente se descreve.

A fim de melhorar a imagem da Química, os docentes deveriam fazer mais e melhor no campo da educação. Há dois anos o nosso Departamento decidiu enviar alguns de nós às escolas secundárias em Bolonha, para falar com os estudantes sobre o ilimitado número de perspectivas intelectuais e de aplicações proporcionadas pela Química. Em consequência disto, o número de estudantes a iniciar estudos em Química triplicou.

Todos os investigadores em Química necessitam de compreender melhor o seu papel e a sua potencial função como educadores da sociedade. Eles deveriam ser menos relutantes em falar, e estar mais disponíveis para qualquer iniciativa que possa explicar (de um modo correcto) as brilhantes promessas da Química para o futuro.

O problema do financiamento insuficiente é mais complexo e mais

difícil de manejar. A situação pode ser diferente em países distintos, mas as considerações seguintes deverão ser suficientemente gerais [3]. Os políticos argumentam que o apoio financeiro para a investigação académica aumenta todos os anos. Contudo, quando os números são corrigidos para a inflação, o verdadeiro aumento (se existir) é muito modesto, e advém dificuldades devido a dois aspectos menos considerados:

1) O número de investigadores em Universidades e Centros de Investigação tem aumentado consideravelmente nos últimos 20 anos. Na maior parte dos países excedeu o dobro. Isto significa que em 1991, há mais do dobro dos investigadores a competir por um montante que não é muito maior do que era em 1971. O crescimento da comunidade de investigadores químicos orientou-se em grande parte para campos de investigação novos e essenciais (p. ex. Ciências dos Materiais, Química Bioinorgânica, Química Supramolecular). Deveríamos parar esta expansão natural da Química nestas novas áreas?

2) O custo da investigação aumenta continuamente por vários motivos. Os problemas "fáceis" já foram resolvidos e à medida que a nossa compreensão aumenta as questões a responder tornam-se mais complexas. Isso implica um aumento correspondente na sofisticação (e custo) do equipamento necessário para investigar. Quando os mais velhos de nós começaram a investigar, o equipamento mais sofisticado no laboratório era provavelmente um espectrofotómetro manual de feixe simples Beckmann DU. Actualmente um projecto em Fotoquímica dificilmente pode ser desenvolvido sem equipamento controlado por computador. Um laser de corante de modelo recente custa agora três vezes mais (corrigido para a inflação) do que há 15 anos atrás. Além disso, a nova legislação (totalmente justificável) imposta à actividade de investigação, veio reduzir o volume de investigação que pode ser feito com uma determinada verba.

Devemos evidentemente reconhecer que nenhum investigador está alguma vez totalmente satisfeito com o seu laboratório, e que por vezes o dinheiro é gasto para efectuar expe-

riências erradas e comprar equipamento que nunca é usado. Todos nós deveríamos ser mais cuidadosos na utilização dos fundos para a investigação. Apesar destes factos devemos no entanto reconhecer que a investigação em Química iniciou um processo de decrescimento.

Além de ser unicamente uma fonte de preocupação e desencorajamento, o agravar da situação relativa ao financiamento começa a ter outras más consequências na atitude dos químicos na Universidade. Uma parcela cada vez maior do seu tempo é desviada da investigação e dedicada a escrever mais e mais projectos e relatórios numa tentativa de conseguir dinheiro de várias origens. Para além disso, há uma tendência recente para fazer projectos "seguros", evitando riscos elevados, mas também projectos rentáveis: na situação presente o investigador dificilmente se pode permitir envolver-se em investigação que não conduza a publicação rápida, visto que isto significaria mais dificuldades na obtenção de novos fundos. Ainda pior, é-se obrigado a orientar-se, sem se ter a motivação necessária, para temas de investigação que se supõe serem favorecidos pelas agências de financiamento oficiais. Outra consequência não desprezável da competição pelo financiamento é a tentação de exagerar e publicitar mesmo "descobertas" insignificantes.

Da análise anterior seria possível concluir que há duas maneiras de sair da presente situação: um aumento do orçamento para investigação em Química, ou uma redução do número de investigadores em Química, de modo a ter uma menor dispersão (e portanto um melhor uso) dos fundos limitados que estão de momento disponíveis. antes de escolher uma destas duas opções, devemos antes responder a uma importante questão: **de quanta investigação em Química precisa o mundo?**

Entre todas as ciências fundamentais a Química é a mais ligada à realidade perceptível: a investigação em Física Nuclear e Astronomia é muito interessante de um ponto de vista básico e pode certamente conduzir a novas descobertas fundamentais mas não está relacionada com a nossa experiência directa e necessidades

quotidianas. A Química é a mais central de entre as disciplinas científicas. Qualquer ligação possível entre a Biologia e a Física é feita através da Química. A Biologia de facto, é no limite redutível à Química. A Física do Estado Sólido, a Ciência dos Materiais, a Engenharia Química, as Ciências da Terra e áreas afins, são em grande parte baseadas na Química. Em consequência, a Química actualmente é muito mais que uma ciência altamente especializada capaz de explicar como funciona a natureza e resolver uma variedade de problemas.

A Química de certo modo, pode ser encarada como uma ciência transdisciplinar, tal como a Matemática: é uma ciência que fornece meios essenciais e uma linguagem fundamental para compreender totalmente outras disciplinas científicas [4].

Parece óbvio, portanto, que não nos podemos permitir diminuir a quantidade de investigação em Química. Isso seria equivalente a um crime contra a humanidade. Os problemas globais mais importantes (alimentação, saúde, energia, ambiente) não podem ser resolvidos sem a Química. Sem a Química não haveria esperança de diminuir as diferenças entre os países desenvolvidos e em desenvolvimento. As experiências do passado mostram que a investigação química compensa. Portanto todos os esforços devem ser feitos para aumentar a quantidade e a qualidade da investigação em Química. Para efeitos práticos, isto só será possível se recursos financeiros mais abundantes forem tornados disponíveis.

Na maior parte dos países, evidentemente que mais dinheiro para investigação em Química significaria menos dinheiro para outras necessidades. Num clima de solicitações crescentes aos orçamentos públicos, este é sem dúvida um problema difícil de resolver. Necessitamos de mais cidadãos que se preocupem com o conjunto da humanidade, e de mais políticos que não se preocupem com as próximas eleições. O problema, contudo, existe e tem que ser enfrentado. Enquanto cada país pode tentar encontrar uma solução original, eu gostava de sugerir duas possibilidades que parecem viáveis na maior parte dos países desenvolvidos:

a) Não há motivo na presente situação internacional (nem, na minha opinião existiria anteriormente), para atribuir enormes recursos financeiros a despesas militares; por exemplo, a soma recentemente gasta para comprar doze bombardeiros Harrier de deslocamento vertical para a Marinha Italiana é quatro vezes maior que a verba gasta anualmente por todos os organismos de investigação italianos

(MURST, CNR, ENEA, ISS, etc.) para apoiar a investigação em Química.

b) independentemente do facto do orçamento total para a investigação científica poder ou não ser aumentado, o problema de uma distribuição de fundos justa e mais inteligente entre as várias disciplinas não pode continuar a ser ignorado por mais tempo.

A última sugestão merece alguns comentários adicionais. No seu bem conhecido relatório "Opportunities in Chemistry" [5] Pimentel salientou que "actualmente a imagem pública da ciência é ainda muito influenciada pelo efeito de reverberação do grande Projecto Manhattan que nos trouxe a bomba atómica e o grande Projecto Apollo que nos permitiu pôr um pé na Lua". Daí que quantidades exorbitantes de dinheiro continuem a fluir para a "Big Science" (grande ciência): projectos em Física Nuclear, Espaço e Astronomia. Em contraste, a investigação em projectos de "ciência pequena" são em grande parte insuficientemente financiados.

Foi estimado que nos EUA [5] o custo médio para produzir um Doutor em Física é cerca de **sete vezes** mais elevado do que o necessário para produzir um Doutor em Química. Na maior parte dos países ocidentais, os fundos para investigação atribuídos à Física e Ciências do Espaço é pelo menos **dez vez maior** que o atribuído à Química. Os números em Itália (para o ano de 1991) são os seguintes: Espaço, 23%, Física, 18%, Química, 4,2%.

Ao comentar estes números, um documento recente da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) afirma: "Estamos particularmente surpreendidos pela quantidade de recursos atribuídos à 'grande ciência' em Itália..."; um grande ênfase na "grande ciência" pode funcionar em detrimento da "pequena ciência".

Deve também ser lembrado que a investigação em Química é não só muito barata, mas também mais produtiva para as necessidades da humanidade, que a grande investigação sobre o Espaço ou Física Nuclear. Tal como notado por Pimentel, o segredo da alta produtividade da investigação em Química é o seu "modus operandi", que é baseado num **grande** número de **pequenos** projectos onde a iniciativa e a criatividade pessoal têm um papel decisivo. Infelizmente, só a "grande ciência" parece valer a pena para os políticos e membros das organizações. Pimentel [5] também salientou que "nós estamos numa era em que os directores das agências de financiamento federais dos EUA, admitem com candura que acreditam ser mais fácil a argumentação para um enorme aumento de

financiamento para apoiar uma grande máquina ou um projecto massivo, que para um incremento mais pequeno para estimular muitos pequenos projectos com expectativas comparáveis ou maiores em relação a novas descobertas e avanços científicos, que vão seguramente responder às necessidades da sociedade. Esta atitude é largamente espalhada na maior parte dos países. Se ela não mudar, um perigo adicional advém: a investigação em química será forçada a seleccionar temas artificiais ou projectos com títulos pomposos a fim de sobreviver. Seria uma pena porque a diversidade é ainda uma das maiores virtudes da Química.

Uma investigação em Química adequadamente financiada fornecer-nos-ia materiais com propriedades excepcionais e mais eficazes, medicamentos menos caros, novas fontes de energia, e muito mais coisas [6] porque a manipulação e caracterização da matéria numa perspectiva atómica e molecular fornece os fundamentos para um número ilimitado de perspectivas intelectuais e práticas [7]. Afinal de contas, as investigações sobre a origem da vida e a conversão fotoquímica da energia solar, não são certamente menos importantes e fascinantes que as investigações sobre a origem do universo e a fusão nuclear.

Para terminar, uma palavra de aviso. As descobertas científicas podem ser usadas para o bem e para o mal. Qualquer que seja a área de investigação científica a desenvolver, como cidadãos e cientistas devemos manter os nossos olhos abertos para impedir qualquer má utilização de novas descobertas.

*Professor da Universidade de Bolonha. Publicado originalmente em EPA Newsletter 43 (1991) 1. Traduzido por M. Z., com a autorização do autor e da EPA

REFERÊNCIAS

- [1] G.B. Kauffmann, *Chemistry in Britain*, **512** (1991).
- [2] D. Goskell, *Chemistry in Britain*, **485** (1991).
- [3] L.M. Lederman, The end of a frontier? Supplement to *Science*, January 1991.
- [4] A.M. Liquori, *Sapere*, Agosto/Setembro 1991, 34.
- [5] G. Pimentel, *Opportunities in Chemistry*, Washington DC, National Academy, 1985.
- [6] G. Whiterides, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **29** (1990) 1209.
- [7] K.E. Drexler, *Engines of Creation*, Anchor Books, Doubleday, N.Y., 1990.

Os Halocarbonetos e o Ambiente

CARLOS NIETO DE CASTRO *

Este artigo é dedicado a todos aqueles que acreditam que a Ciência, aliada à Inteligência do Homem, consegue remover montanhas...

INTRODUÇÃO

O uso de halocarbonetos (derivados clorados e fluorados do metano e do etano) como refrigerantes e agentes de sopragem de espumas e placas de isolamento remonta à década de 50, embora só nas duas últimas décadas a quantidade utilizada e as descobertas científicas sobre a atmosfera tenham começado a preocupar a comunidade internacional. O estudo destes compostos iniciou-se nos anos 30, tendo sido registados pela Imperial Smelting Company, Reino Unido, com o nome comercial de Isceons e pela E.I. du Pont de Nemours, EUA, como Fréons. O seu desenvolvimento deveu-se à necessidade de obter refrigerantes não tóxicos e não inflamáveis para substituir o amoníaco.

As aplicações destes fluidos na indústria são muitas e variadas. De uma forma geral não atacam os metais (exceptuam-se aço galvanizado, o zinco, o magnésio e ligas destes metais) nem os elastómeros nem os plásticos. À parte o seu uso principal em equipamento de refrigeração e ar condicionado, aplicam-se como agentes propulsores em aerossóis, agentes de sopragem de espumas para empacotamentos e placas de isolamento térmico, solventes na indústria electrónica e como agentes esterilizantes em produtos medicinais. Podem ainda encontrar-se no processamento de especiarias e nozes, dieléctricos gasosos na produção de energia, extintores de incêndios e ainda como matérias-primas nas indústrias de processamento de polímeros fluorados. Alguns destes compostos contêm bromo e são usados como agentes extintores, tendo a designação comercial de Halons.

O consumo de hidrocarbonetos halogenados na Comunidade Económica Europeia foi, em 1990 de 185 000 toneladas, repartindo-se 80 000 toneladas em espumas, 50 000 toneladas como

solventes e agentes de limpeza, 30 000 toneladas como refrigerantes e 25 000 toneladas como agentes propulsores de aerossóis. No mundo inteiro a produção ronda as 800 000 toneladas anuais.

A título de exemplo, apresenta-se na tabela I a distribuição, por tipo de aplicação, do uso dos principais halocarbonetos, em % do total, para 1988.

O desenvolvimento de todas estas aplicações exigiu nos anos 50 e 60 uma investigação considerável, não só sobre a sua química, mas também sobre as propriedades termofísicas necessárias para o projecto de equipamento de transferência de calor [1,2]. A tabela I apresenta a repartição dos consumos de halocarbonetos em % do total, no ano de 1988.

concentrados de zinco e chumbo, obtendo um grande excedente de ácido sulfúrico, remanescentes da conversão catalítica do SO_2 produzido na queima das gangas (sulfuretos metálicos). Punha-se então o problema da utilização do H_2SO_4 . Em 1930 faz uma associação com a British Aluminium Co. para a produção de sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, destinado à indústria de papel, a partir da criolite (fluoreto de alumínio e sódio). Este composto, proveniente da Gronelândia, começou a rarear no fim dos anos 30, o que levou à criação em 1939 da Aluminium Sulphate LDT para produzir o trifluoreto de alumínio, AlF_3 , e à instalação de uma unidade de produção de ácido fluorídrico, HF. O final da 2.ª Grande Guerra Mundial

Tabela I - Repartição dos Consumos de halocarbonetos em % do total, no ano de 1988

APLICAÇÕES \ PAÍS	PAÍS				
	JAPÃO	EUA	EUROPA	RESTO DO MUNDO	CFC
Refrigerantes	15	45	20	25	CFC 12*
Agentes de sopragem	25	20	25	20	CFC 11
Solventes de limpeza	51	15	10	16	CFC 113
Aerossóis	8	1	40	27	CFC 11 e 12
Outros	1	19	5	12	Vários

* ver secção seguinte para explicação da nomenclatura

Actualmente os efeitos destes fluidos no ambiente têm uma importância bastante grande, dado que se realizaram experiências que demonstraram que a actual taxa de libertação para a atmosfera destes compostos está a destruir a camada de ozono, e a contribuir para o efeito de estufa global.

Muito se tem escrito sobre estes problemas, principalmente em meios jornalísticos. No entanto existe uma excelente publicação compilada pela NASA [3], bem como um bom resumo no artigo de Emblar et al. [4]. Por outro lado foi publicado recentemente um excelente artigo por McLinden e Didion [5], que sintetiza brevemente todos os problemas.

RESUMO HISTÓRICO

No final dos anos 20 a ISC (Imperial Smelting Co.) trabalhava com

encontra o uso de fluoretos na energia atómica e na tecnologia de refrigeração.

A ISC comprou então uma unidade de produção de HF, iniciando a operação em 1949, bem como a produção de trifluoreto de boro, BF_3 , usado como catalisador. O excesso de produção de H_2SO_4 tinha então três destinos possíveis: produzir $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, HF aquoso e AlF_3 ou HF anidro e promover a química do flúor.

Esta última solução foi a escolhida, iniciando-se então a produção em larga escala dos primeiros halocarbonetos, os clorofluorocarbonetos (CFC's) CCl_2F_2 - CFC 12 ou R 12 - e o CCl_3F - CFC 11 ou R 11.

A du Pont de Nemours tinha registado as patentes de produção destes compostos através da reacção catalisada em fase vapor, à pressão atmosférica do CCl_4 com o HF:

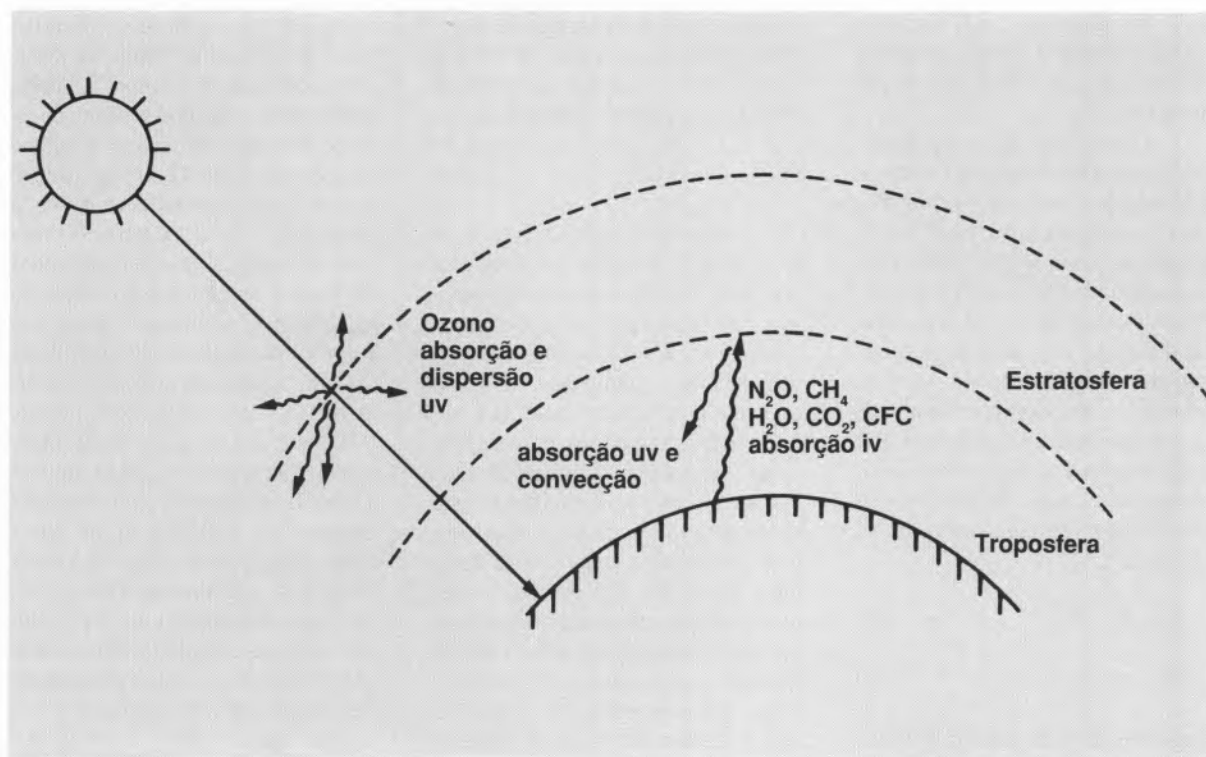
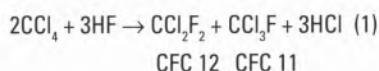
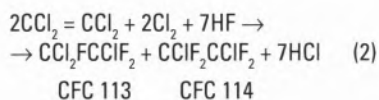


Figura 1 - Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na troposfera e na estratosfera.



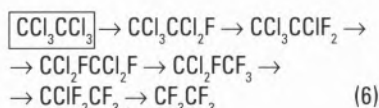
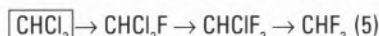
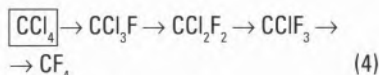
Em 1957 já se produziam 500 toneladas por ano. No entanto a solução de um problema, o excesso de ácido sulfúrico, criou outro, o excesso de ácido clorídrico! Para este foi encontrada solução na indústria do aço no País de Gales. O desenvolvimento da indústria de refrigeração levou à instalação de novas fábricas, de forma a que em 1966 a produção era já de 12 000 toneladas por ano. O CFC 12 usava-se como refrigerante, o CFC 11 na indústria do ar condicionado, o HCFC 22 - CHClF_2 - e o CFC 115 - CClF_2CF_3 - em arcas frigoríficas, o CFC 114 - $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{CClF}_2$ e uma mistura de CFC 11 e CFC 12 em aerossóis, e uma mistura de CFC 12 e CFC 114 também em aerossóis, sempre que existisse possibilidade de hidrólise.

Desenvolveram-se então novos processos, através da fluoração do tetracloretoeno, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, e do clorofórmio CHCl_3 :



O desenvolvimento da tecnologia de processos na fase líquida per-

mitiu a síntese de todos os derivados clorados e fluorados do metano e do etano, o que se exemplifica nas séries seguintes:

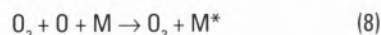
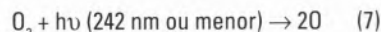


OS EFEITOS AMBIENTAIS

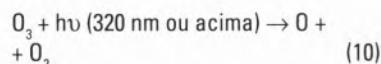
A zona gasosa da superfície da Terra (constituída pela litosfera e pela hidrosfera) pode dividir-se em quatro áreas. A primeira zona, com uma altura até cerca de 10 km, designa-se por Troposfera e contém cerca de 75% do ar. Entre 16 e 50 km situa-se a Estratosfera, que contém cerca de 25% do ar. Esta zona costuma ainda subdividir-se em três subzonas, a baixa estratosfera (10 a 25 km), a média estratosfera (25 a 35 km) e a alta estratosfera (35 a 50 km). A terceira zona, entre 50 e 80 km designa-se por Mesosfera e contém uma quantidade de ar estimada em 0,02%. Finalmente, e acima dos 80 km temos a Ionosfera, constituída por gás ionizado. A figura 1 mostra, de uma maneira esquemática, os fenômenos que ocor-

rem na troposfera e na estratosfera.

A chamada camada de ozono é constituída actualmente por baixas concentrações de ozono na estratosfera, entre 10 e 46 km de altura. O ozono, O_3 , forma-se por recombinação fotoquímica do oxigénio, sob a acção da radiação ultravioleta proveniente do sol. Esta radiação ultravioleta, perigosa para o Homem, é absorvida por esta reacção química e pelo próprio ozono formado, que sendo instável, transforma-se novamente em oxigénio.



sendo M um terceiro corpo (N_2 , ...). A reacção (7) ocorre nas partes altas da estratosfera e a quantidade de moléculas de O_2 aumenta com a diminuição de altura. A camada de ozono aparece assim na estratosfera baixa e média, atingindo $[\text{O}_3]$ valores de 8 ppm. O desaparecimento do ozono deve-se a dois tipos de mecanismos:



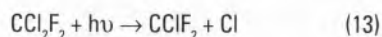
As reacções (8) e (10) estabelecem um equilíbrio químico, em que a concentração de ozono permanece constante.

Com o desenvolvimento da química da atmosfera foi possível, no início da década de 70, desenvolver modelos para a cinética das reacções citadas e para difusão das espécies. Estes modelos chegaram a conclusões que estavam em desacordo com os resultados experimentais, sugerindo a possibilidade de existência de um terceiro mecanismo de desaparecimento do ozono. Foram Molina e Rowland em 1974 [6] que mostraram, pela primeira vez, que pequenas quantidades de uma espécie X poderiam reagir com o ozono, destruindo-o:



com X=NO, HO, Cl, Br. X actua como um catalisador. Estes autores demonstraram que esta hipótese conduzia a um acordo excelente com os resultados experimentais. O NO existe nas camadas média e alta da estratosfera. O papel catalítico do radical oxidrilo exerce-se na estratosfera baixa. Quantidades grandes de compostos geradores de cloro e bromo atômicos poderiam ainda contribuir para o

desaparecimento da camada de ozono. Molina e Rowland sugeriram então que o CFC 12 podia decompor-se por acção fotoquímica, gerando o radical Cl:



A concentração total de Cl perto da superfície terrestre é 3 ppb e de cerca de 1 ppt ou menor na estratosfera, mas a sucessão de reacções em cadeia que ele provoca, afecta significativamente a quantidade de ozono presente, modificando o balanço natural das espécies gasosas na atmosfera.

No entanto, os halocarbonetos contendo cloro, sendo uma fonte deste elemento, levam bastantes anos a difundirem-se desde a superfície da Terra até à troposfera, pois os coeficientes de difusão destes compostos em ar, a pressões baixas são pequenos e só se permanecerem intactos na troposfera é que são perigosos. Os compostos cujas ligações químicas se quebram facilmente na troposfera dissolvem-se na chuva e retornam à superfície terrestre. Portanto o poder destruidor da camada de ozono de um refrigerante está não só relacionado com o seu conteúdo em cloro mas também com o tempo de vida média na atmosfera, que está provado ser uma função do seu teor em hidrogénio. O problema da criação do efeito de estufa, embora menos estuda-

do, também necessita de alguma reflexão. O efeito de estufa resulta da absorção da radiação infravermelha emitida pela superfície da Terra por componentes gasosos presentes no ar, reduzindo o arrefecimento da Terra por radiação e aumentando, consequentemente, a temperatura do clima terrestre. Este efeito de estufa foi descoberto nos anos 50. Embora se pense que o efeito de estufa está em grande parte associado com a libertação de dióxido de carbono, CO₂, pela combustão dos combustíveis fósseis, a presença de óxido nitroso, N₂O, metano, CH₄, água, H₂O e CFC's conduz a um efeito combinado superior ao do CO₂. Embora as concentrações atmosféricas dos CFC's sejam várias ordens de grandeza inferiores à deste último gás, eles absorvem fortemente no infravermelho (entre 7 e 13 μm), devido às ligações C-Cl e C-F. Apresenta-se na Tabela II um resumo das grandezas citadas para os diferentes gases que ocasionam o efeito de estufa [7].

A comunidade internacional, consciente da complexidade do problema e da necessidade do desenvolvimento de esforços concertados que permitam defender a atmosfera, a troposfera e a estratosfera, tenta, por um lado, estabelecer acordos que limitem o uso e a produção de certos halocarbonetos e, por outro, desenvolver compostos alternativos ao CFC 11 e ao CFC 12, estabelecendo programas de investigação concertados e complementares, de forma a obter os dados termodinâmicos e de transporte necessários ao projecto e construção dos novos equipamentos de transferência de calor para as indústrias de refrigeração e do ar condicionado e limitando ou proibindo o uso destes compostos.

O controlo da produção iniciou-se em 1977 através do programa das Nações Unidas para o ambiente (UNEP). Vários tratados e convenções internacionais foram assinados, sendo de destacar a Convenção de Viena para a Protecção da Camada de Ozono em 1985, o Protocolo de Montreal sobre as Substâncias que Destroem a Camada de Ozono, em 1987, e a Declaração de Helsínquia sobre a Protecção da Camada de Ozono em 1989.

O Protocolo de Montreal foi revisto em Londres em 1990 e recentemente, em Novembro de 1992 em Copenhaga. As reduções de produção e consumo foram as seguintes:

Figura 2 - Diagrama de McLinden e Didion [5] sobre as alternativas possíveis.

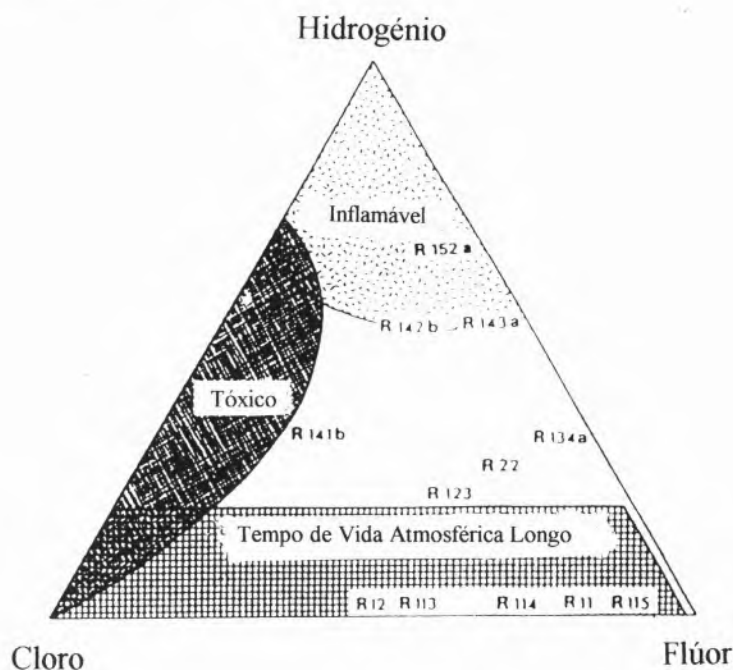


Tabela II - Gases que ocasionam o efeito de estufa

Gás	Concentração na atmosfera / ppm (Vol)	Aumento anual %	Tempo de vida / ano	Banda de Absorção I.V. / μm	Contribuição para o aquecimento / %
CO ₂	350	0,5	≈ 500	2,8; 4,3; 13; ≈ 15	49
CH ₄	1,7	1,0	7 - 10	3,3; 7,6	18
N ₂ O	0,31	0,25	150	4,5; 7,8	6
O ₃	0,2 - 10	1 - 2	< 5 h	9,3; 9,7	2
CFC 11	2,3 x 10 ⁻⁴	5	75	9,2; 11,8	5
CFC 12	3,8 x 10 ⁻⁴	5	110	8,7; 9,1; 10,9	9
H ₂ O	-	0	-	2-3; 5-7	≈ 11

(1) - CFC's controlados

Substâncias: CFC 11, CFC 12, CFC 113, CFC 114, CFC 115

Base de referência:

1 de Julho de 1986: 100%

Efectivo a partir

de 1 de Janeiro de 1994: 75%

Efectivo a partir

de 1 de Janeiro de 1996: 0%

(2) - Halons controlados

Substâncias: Halon 1211, Halon 1301 e Halon 2402

Base de referência:

1 de Julho de 1986: 100%

Efectivo a partir

de 1 de Janeiro de 1996: 0%

(3) - HCFC's controlados

Eliminação total em 2030; a 99,5% em 2020; 65% em 2010 e 35% em 2004. Base 1989.

Para além destes compostos, outros como o CFC 13, o CFC 112, o tetracloreto de carbono, CCl₄ (eliminação total em 1996), o 1,1,1-tricloroetano, CCl₃CH₃ (eliminação total em 1996) e o brometo de metilo, CH₃Br, foram também regulamentados.

NOMENCLATURA DOS HALOCARBONETOS

A nomenclatura dos halocarbonetos desenvolveu-se com uma base pouco científica e derivada da necessidade dos técnicos de refrigeração de os identificar, no "calão" industrial, de uma forma abreviada. Estas designações não têm qualquer ligação com a nomenclatura da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), que todos conhecemos, mas convém sabê-la, pois ainda hoje em dia em grande parte da literatura técnica ela é utilizada. Assim, e de acordo com a norma americana mais recente [8], a classificação aplica-se aos derivados do metano, etano, propano e ciclobu-

tano, apresentando casos especiais quando o bromo está presente, como no caso dos halons. Assim, temos:

R X Y Z

em que **R** designa **Refrigerante**

X designa o **número de átomos**

de Carbono - 1, isto é $X = N_C - 1$

Y designa o **número de átomos**

de Hidrogénio + 1, isto é

$Y = N_H + 1$

Z designa o **número de átomos**

de Fluor, isto é $Z = N_F$

O número de átomos de cloro é o remanescente, isto é $N_{Cl} = N_T - X - Y$, sendo $N_T = 4, 6$ ou 8 , conforme se trate da família do metano (4), etano (6) ou propano e ciclobutano (8), desde que não existam ligações insaturadas. Quando $X=0$, omite-se da designação. Assim o 1,1,2-triclorotrifluoroetano, CCl₂FCCIF₂, designa-se por R 113, o triclorometano (clorofórmio), CHCl₃, designa-se por R 20 e o pentafluoroetano, CHF₂CF₃, designa-se por R 125.

Se o halocarboneto é cíclico, substitui-se **R** por **C**. Assim o 1,2-diclorohexafluorociclobutano, c-C₄Cl₂F₆, designa-se por C 316. Quando o bromo está presente em vez de todo ou parte do cloro, aparece a letra **B**, seguida do número de átomos de bromo presentes na molécula, isto é:

R X Y Z B W

em que **B** designa que a **molécula contém Bromo**

W designa o **número de átomos de Bromo**, isto é $W = N_{Br}$

Assim o 1,2-dibromotetrafluoro-

etano, CBrF₂CBrF₂, designa-se por R114B2. No caso especial em que existem ligações insaturadas, aparece um quarto dígito logo a seguir ao R que designa o número de ligações C-C insaturadas que existem na molécula. É o caso do clorotrifluoroetano, CClF=CF₂, designa-se por R1113.

Merece referência especial, o caso de isómeros nas séries do etano e do propano. No caso da série do etano cada isómero tem o mesmo número mas coloca-se uma letra minúscula a seguir à designação RXYZ. O **isómero mais simétrico** indica-se apenas pelo número. À medida que os **isómeros de tornam menos simétricos** usam-se as letras **a, b** ou **c**. A simetria pode ser determinada por escrita da fórmula estrutural, o que se recomenda, ou pelo cálculo da diferença entre a massa molecular ligada a cada carbono. Quanto menor a diferença, mais simétrico é o composto. Assim os isómeros do diclorotrifluoroetano são o 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, CHCl₂CF₃, o 1,2-dicloro-1,2,2-trifluoroetano, CHClFCCIF₂, e o 1,1-dicloro-1,2,2-trifluoroetano, CCl₂FCHF₂. Fazendo o cálculo das massas moleculares ligadas a cada átomo de carbono obtemos os valores indicados na Tabela III.

No caso dos isómeros da série do propano, necessitamos de duas letras minúsculas. A primeira letra designa o tipo de substituição no átomo de carbono central (C2):

-CCl₂-a; -CCIF-b; -CF₂-c; -CClH-d; -CFH-e; -CH₂-f

A segunda letra indica a simetria relativa dos substituintes nos carbonos terminais (C1 e C3). Subtrai-se as somas das massas e quanto menor a diferença, maior a simetria. Contudo o isómero mais simétrico tem agora a letra **a**, contrariamente ao caso da série do etano. Por exemplo o CHCl₂CF₂CF₃ tem como grupo C2 o CF₂, $S_1 = 71,9$, $S_3 = 57,0$ e $|S_1 - S_3| = 14,9$. Como é o isómero dos três que têm como grupo central CF₂ para o qual esta diferença é menor, designa-se por R225ca.

Tabela III - Exemplo da designação dos isómeros da série do etano

ISÓMERO	FÓRMULA QUÍMICA	S ₁	S ₂	S ₁ - S ₂
R123	CHCl ₂ CF ₃	71,9	57,0	14,9
R123a	CHClFCCIF ₂	55,5	73,4	17,9
R123b	CCl ₂ FCHF ₂	89,9	39,0	50,9

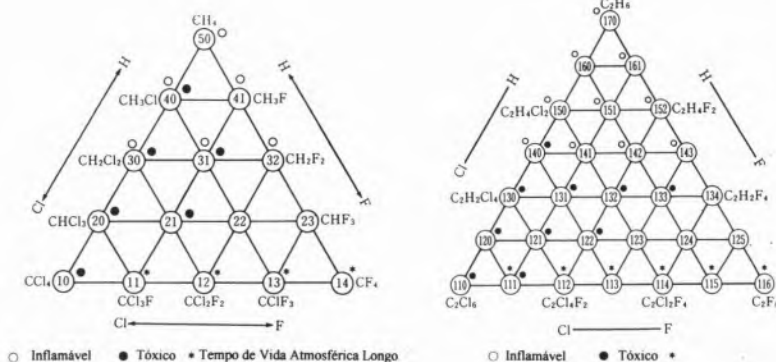


Figura 3 - Identificação dos compostos da família do metano e do etano. Adaptado de [7].

No caso dos derivados halogenados do ciclopropano, considera-se o átomo de carbono central aquele que tem ligada a si a maior massa, deixando-se de usar a primeira letra.

As misturas de halocarbonetos designam-se pelos seus componentes puros, com o de mais baixo ponto de ebulição primeiro, seguido da composição em fracção ponderal. Assim uma mistura 20/80 de R12 com R22 designa-se por R22/R12(80/20).

Como interesse actual de identificar um halocarboneto pelo seu impacto ambiental, nomeadamente pelo seu poder destruidor da camada de ozono, começou-se a usar as designações de clorofluorocarboneto, **CFC**, para os compostos que não contêm hidrogénio, hidrofluorocarboneto, **HFC**, para os que não contêm cloro e hidroclorofluorocarboneto, **HCFC**, para os que contêm os 3 elementos para além do carbono. Assim, e tal como já exemplificamos na secção anterior, o R142b é o HCFC 142b, o R134a é o HFC 134a, o R12 é o CFC 12. Quando o bromo está presente, precede-se a designação com um B. Por exemplo o R12B1 é o BCFC12B1.

PROPRIEDADES DOS HALOCARBONETOS

Os CFC's têm um comportamento genérico que os torna bastante atraentes, seja do ponto de vista do produtor, seja pelo lado do consumidor.

As propriedades que caracterizam este comportamento tornam-nos passíveis de variadíssimas aplicações, conforme citámos anteriormente. As suas características comuns são:

- a) não são inflamáveis, o que elimina o perigo de incêndio e de explosão.
 - b) têm valores baixos de toxicidade, de tal modo que nem mesmo inalados directamente causam qualquer tipo de paralisia, e quando em contacto com a pele não causam inflamações.
 - c) são altamente inertes do ponto de vista químico e estáveis termicamente.
 - d) não corroem os metais e têm um efeito pequeno sobre os plásticos e a borracha.
 - e) são solventes bastante selectivos.
 - f) têm uma condutibilidade térmica baixa, o que torna o seu vapor quase isolante térmico.
 - g) são bons isolantes térmicos.
- Estas propriedades são normalmente atribuídas ao fluor e à ligação C-F, dada a electronegatividade do fluor e a sua pequena dimensão. A ligação C-F é muito forte e estável termicamente. Embora esta ligação seja forte a interacção entre duas moléculas é fraca, pelo que os CFC's têm uma entalpia de evaporação baixa, pressão de vapor elevada, volatilidade elevada, viscosidade e tensão superficiais baixas.

São assim utilizados como refri-

gerantes em usos domésticos e industriais (grandes armazéns, centros comerciais, automóveis, etc.), como agentes propulsores e solventes nos aerossóis (cosmética, perfumes, tintas, etc.), como agentes de sopragem de materiais isolantes térmicos (espumas de poliuretano, espumas plásticas variadas, etc.), solventes de limpeza (máquina de precisão, componentes electrónicos e eléctricos, produtos plásticos pré-fabricados de elevada precisão, etc.).

A PROCURA DE ALTERNATIVAS AMBIENTALMENTE ACEITÁVEIS

Desde 1988 que se iniciaram diversos projectos de investigação sobre as propriedades dos compostos que se pensa hoje em dia não destruir a camada de ozono e não contribuírem grandemente para o efeito de estufa global, nomeadamente no campo dos refrigerantes alternativos para a refrigeração doméstica, comercial, industrial e redes de frio, condicionamento de ar e bombas de calor. O estudo da viabilidade destes novos compostos passa pela determinação de várias grandezas que seguidamente se descrevem:

- tempo de vida médio na atmosfera - **TVA** (atmospheric life time, ALT), definido como a razão entre a abundância global e a taxa média de desaparecimento anual.
- poder destruidor do ozono - **PDO** (ozone depletion potential, ODP), relativo ao CFC 11, considerado unitário. O PDO de um halocarboneto é calculado através de um modelo químico para o ozono estratosférico, assumindo o estado estacionário de emissão e destruição.
- poder de aquecimento global - **PAG** (global warming potential, GWP), relativo ao CO₂, e correspondente a um tempo de integração de 500 anos.
- limite inferior de inflamação - **LII** (lower flammability limit, LFL), definido em termos de percentagem volumétrica de ar seco.
- valor limite de toxicidade - **VLT** (toxicity threshold limit value, TLV), em partes por milhão, ppm.

A análise das alternativas possíveis aos CFC's sugere que existem vários compostos possíveis, mas que o seu número se encontra limitado por vários motivos [5]. Vamos exemplificar com o caso dos refrigerantes. O fluido

de trabalho num compressor de um sistema refrigerante deve obedecer a um grande número de requisitos [7,9,10], que seguidamente se descreminam:

Propriedades Químicas

- (1) estáveis durante um tempo longo, sem se decompor ou se deteriorarem.
- (2) não corrosivo dos metais que constituem os equipamentos.
- (3) não destruir materiais isolantes e vedantes.
- (4) não reagirem com os óleos lubrificantes, em presença de metais.

Saúde, Segurança e Ambiente

- (5) não terem toxicidade aguda ou crónica
- (6) não serem inflamáveis ou explosivos.
- (7) terem um TVA pequeno (20 anos ou menor), um PDO e um PAG baixos

Propriedades Termofísicas

- (8) zona líquida larga, com ponto de fusão baixo.
- (9) ponto de ebulição, pressão de vapor e ponto crítico adequados.
- (10) entalpia de vaporização elevada.
- (11) fase vapor com capacidade calorífica baixa.
- (12) viscosidade baixa, tanto no vapor como no líquido.
- (13) condutibilidade térmica elevada, tanto no vapor como no líquido.
- (14) tensão superficial baixa.

Outras Propriedades

- (15) elevada solubilidade em óleos (propriedades lipofílicas).
- (16) constante dieléctrica elevada e perdas dieléctricas baixas.
- (17) simplicidade na detecção de fugas.
- (18) baixo custo.

Encontrar um refrigerante novo não é tarefa fácil. A substituição directa de um refrigerante existente por um novo, para ser utilizado nos equipamentos já existentes (frigoríficos, aparelhos de ar condicionado, crióstatos, liofilizadores, etc.) implica a obediência a todos os critérios enunciados. No entanto podem-se fazer alguns compromissos, nos seguintes termos: pode-se tolerar propriedades térmicas menos boas, com diminuição de rendimento dos ciclos frigoríficos. Para um sistema de refrigeração projectado de raiz para trabalhar com um refrigerante alternativo o problema é menos crítico, pois a adaptação de pressões de trabalho e capacidades caloríficas diferentes é trivial nos compressores e os permutadores de calor podem modificar-se para responder às novas propriedades de

transporte. Contudo, nas áreas da saúde, segurança, ambiente e estabilidade química, os graus de liberdade são pequenos, pois não se podem tolerar acidentes ecológicos.

Ora as propriedades dos halo-carbonetos variam gradualmente pela substituição de átomos, pelo que se torna possível encontrar compostos alternativos com propriedades semelhantes aos actualmente em uso.

Reportando-nos à análise de McLinden e Didion [5], podemos resumir os refrigerantes alternativos mais promissores num diagrama triangular, em que os vértices correspondem aos três elementos que devem constituir a molécula do refrigerante (hidrogénio, cloro e fluor), para além do carbono. Representa-se na figura 2 esse diagrama genérico, identificando-se os limites da inflamabilidade (muito hidrogénio), da toxicidade (cloro, sem fluor) e da alternativa (pouco cloro, pouco hidrogénio e muito fluor).

Embora existam bastantes CFC's, só numa região bastante limitada deste diagrama triangular se encontram compostos que são, simultaneamente, não inflamáveis, aceitáveis do ponto de vista ambiental e que têm baixa toxicidade - região não sombreada da figura. Os melhores candidatos são os compostos ricos em fluor, com hidrogénio e poucos átomos de cloro, designados genericamente por hidrofluorocarbonetos, HFC's.

A figura 3 apresenta, para a família do metano e para a família do etano, a identificação dos diferentes compostos. Cada ponto representa um conjunto de isómeros, havendo 55 compostos diferentes no total, de acordo com a sua inflamabilidade, toxicidade e tempo de vida atmosférico. Aqueles que aparecem como melhores alternativas encontram-se junto ao vértice do fluor.

Podemos seleccionar, por ordem decrescente de ponto de ebulição, na família do metano, o HFC 32, o HFC 23 e o HCFC 22. Na família do etano temos o HCFC 141b, o HCFC 123, o HCFC 142b, o HFC 134, o HFC 152a, o HFC 134a e o HFC 125.

As propriedades necessárias para os refrigerantes alternativos são as propriedades de equilíbrio (incluindo densidade, pressão de vapor, entalpia, entropia, capacidade calorífica, velocidade do som, tensão superficial e propriedades dieléctricas, como a

constante dieléctrica) e as propriedades de transporte (viscosidade e condutibilidade térmica), tanto na fase gasosa, como na líquida, incluindo o vapor sobrearrefecido [11]. Contudo os dados existentes para os novos HFC's são bastante limitados e de baixo rigor. Face à escolha entre produzir equipamento eficiente e de baixo custo ou utilizar fluidos mais seguros, as pressões económicas forçam a indústria a aceitar o status quo e, até que medidas legislativas obrigatórias se tornem efectivas, os projectistas e construtores continuarão a utilizar os bem testados CFC's. Esta é a situação em Portugal, nas indústrias da refrigeração e do ar condicionado, com o argumento de que os refrigerantes actuam em circuito fechado e, portanto, não se libertam para a atmosfera. No campo dos aerossóis existem já substitutos, de que falaremos na secção seguinte, alguns dos quais inflamáveis, como o propano, o butano e isobutano e susceptíveis de causar acidentes graves, como aconteceu em França em 1990, com um insecticida propulsionado a butano. A inexistência de um conjunto de dados termodinâmicos e de transporte fiáveis torna-se assim uma boa justificação para não mudar, evitando a adopção dos novos HFC's pelos projectistas de refrigeração e de outros equipamentos.

O efeito da incerteza dos dados termodinâmicos e de transporte nos parâmetros de projecto dos equipamentos de transferência de calor tem sido estudado por diversos autores [12-18], entre os quais o autor deste texto, tendo todos chegado à conclusão de que o uso de dados incorrectos no projecto dos equipamentos conduz a gastos excessivos na sua construção e operação.

Apresentam-se na Tabela IV os valores do TVA, PDO, PAG, LII e VLT para os diferentes CFC's em uso (e objecto de exclusão ou redução de consumo pelo protocolo de Montreal em 1987 e acordos posteriores) - Classe C, os seus substitutos provisórios - Classe B, com como os considerados ambientalmente aceitáveis - Classe A, sua fórmula química e o seu ponto de ebulição normal. Desta tabela pode concluir-se que os refrigerantes ambientalmente aceitáveis são o HFC 32, o HFC 125, o HFC 134, o HFC 134a e o HFC 152a. O HFC 143a tem um valor elevado de PAG, bem como o HFC 23. O HFC 152a

é contudo inflamável e o seu uso deverá obedecer a cuidados especiais.

Representa-se na figura 4 o poder destruidor do ozono, PDO, em função do poder de aquecimento global, PAG, junto à origem estão concentrados os refrigerantes alternativos ambientalmente aceitáveis.

tos, apenas no sector do ar condicionado, podemos compreender a importância tecnológica e ambiental dos refrigerantes alternativos, ambientalmente aceitáveis. A indústria ter-se-á de adaptar, não só na produção mas também na distribuição e manutenção, aos novos requisitos técnicos dos

Tabela IV - Refrigerantes Ambientalmente Aceitáveis. Apresentam-se os CFC's e o CO₂ para comparação

Refrigerante	Fórmula	PEN / °C	TVA / ano	PDO	PAG	LII	VLT	Categoria
Amoníaco	NH ₃	-33,3	< 1	0	<<	15,0	25	A
Propano	C ₃ H ₈	-42,1	< 1	0	3	2,1	asfixia	
n-Butano	C ₄ H ₁₀	-0,5	< 1	0	3	1,5	800	
i-Butano	C ₄ H ₁₀	-11,7	< 1	0	3	1,8	1000	
HFC 23	CHF ₃	-82,1	310	0	12000	inexis.	1000	
HFC 32	CH ₂ F ₂	-51,8	6	0	220	14,6	?	
HFC 125	C ₂ HF ₅	-48,6	28	0	860	inexis.	1000	
HFC 134	C ₂ H ₂ F ₄	-19,4	12	0	?	inexis.	?	
HFC 134a	C ₂ H ₂ F ₄	-26,1	16	0	420	inexis.	1000	
HFC 143a	C ₂ H ₃ F ₃	-47,4	41	0	1000	7,1	?	
HFC 152a	C ₂ H ₄ F ₂	-24,2	2	0	47	3,7	1000	
HFC 227	C ₃ HF ₇	-17,3	30	0	1100	inexis.	?	
HCFC 22	CHClF ₂	-40,8	15	0.05	510	inexis.	1000	
HCFC 123	C ₂ HClF ₃	27,9	2	0.02	29	inexis.	10	
HCFC 124	C ₂ HClF ₄	-12,1	7	0.02	150	inexis.	500	
HCFC 141b	C ₂ H ₃ ClF	32,0	8	0.10	150	7,4	500	
HCFC 142b	C ₂ H ₃ ClF ₂	-9,3	19	0.06	540	6,9	1000	
CFC 11	CClF ₃	23,8	60	1	1500	inexis.	1000	C
CFC 12	CCl ₂ F ₂	-29,8	130	0,9	4500	inexis.	1000	
CFC 13	CClF ₃	-81,4	400	0,45	?	inexis.	1000	
CFC 113	C ₂ Cl ₃ F ₃	47,6	90	0,8	2100	inexis.	1000	
CFC 114	C ₂ Cl ₂ F ₄	3,8	200	0,7	5500	inexis.	1000	
CFC 115	C ₂ ClF ₅	-39,8	400	0,35	7400	inexis.	1000	
Dióxido de carbono	CO ₂	sublima	120	0	1	inexis.	5000	

Apresentamos na Tabela V os refrigerantes actualmente em uso e as alternativas possíveis para cada um deles.

Se considerarmos que em Portugal, em 1991, e segundo a APIRAC (Associação Portuguesa da Indústria de Refrigeração e Ar Condicionado) foram facturados 100 milhões de con-

aparelhos a utilizar e aos novos fluidos operacionais. Não pode, como a avestruz, esconder a cabeça na areia...

A produção em larga escala dos refrigerantes alternativos começou nos finais de 1990 pela du Pont, em Corpus Christi, Texas, EUA, com o HFC 134a (18 000 T/ano) e o HCFC 123 (13 600 T/ano).

Esta empresa iniciou ainda em 1992 a produção de HCFC 123 em Maitland, Ontario, Canadá e de HCFC 124 e HFC 125 em Deepwater, New Jersey, EUA. Tem ainda projectada uma fábrica de HFC 134a para Dordrecht, Holanda, a iniciar a produção em 1994.

A Allied-Signal iniciou no segundo semestre de 1992 a produção do HCFC 141b em El Segundo, Califórnia (9 000 T/ano), tendo projectada uma fábrica de HFC 134a em Baton Rouge, Louisiana, para arranque em 1994, com a mesma capacidade.

A Daikin, arrancou em meados de 1992 em Kashima, Japão, com o HFC 134a e o HCFC 141b (5 000 T/ano).

Na Europa o arranque pertenceu à ICI, em Runcorn, Reino Unido, com o HFC 134a, em 1990 (3 000 T/ano), estendendo posteriormente a produção deste composto a Widnes, Reino Unido, St. Gabriel, Louisiana, EUA e Mihara, Japão, prevendo-se o arranque do HFC 32 a nível de instalação piloto a curto prazo.

A Elf Atochem iniciou este ano a produção de HCFC 141b e HCFC 142b em Benite, França (40 000 T/ano) bem como o HFC 134a (9 000 T/ano).

Arrancou ainda a produção do HFC 125, HCFC 123 e HCFC 124 em Porta Marghera, Itália, com a Ausimont no início de 1992, com instalações de baixa capacidade (1 000 T/ano).

Convém por fim referir que são usadas na indústria algumas misturas de halocarbonetos, umas vezes com a composição indicada e outras não (blends).

Das primeiras são de salientar as misturas azeotrópicas, designadas pela série 500. Destacam-se destas, pelas suas aplicações o R 500 ou CFC/HFC 500, mistura binária de CFC 12 + HFC 152a (73,8/26,2) e a R 502 ou HCFC/CFC 502, mistura de HCFC 22 + CFC 115 (48,8/51,2).

Conforme se depreende da análise anterior, a procura de alternativas aos halocarbonetos banidos continua. Recentemente [19] a Agência de Protecção Ambiental dos EUA identificou onze novos compostos que parecem ser boas alternativas aos CFC's e aos HCFC's, incluindo nove fluorocarbonetos derivados do propano e dois hidrofluoroéteres. Os produtos são o HFC 227ca, o HFC 227ea, o HFC 236cb, o HFC 236ea, o HFC 236fa, o HFC 245ca, o HFC 245cb, o HFC 245fa, o HFC 254cb, o HFE 125 e o HFE 143a. Embora

apenas tenham sido sintetizadas quantidades bastante pequenas destes compostos, as simulações computacionais indicam que são refrigerantes mais eficientes que os CFC's. O HFC 236a parece ser um bom substituto do CFC 114 para os arrefecedores, o HFC 245ca e o HFC 245fa poderão substituir o CFC 11, também nos arrefecedores. O HFC 245cb, o HFC 227ea, o HFC 227ca e o HFE 143a parecem poder vir a substituir o CFC 12 e o HFC 134a. Todos estes compostos parecem ter LII's muito

pequenos ou inexistentes, estando a decorrer os testes de toxicidade, e a serem feitas as reacções com OH para determinar os TVA, supostos baixos.

CONCLUSÕES

A gênese dos fluorocarbonetos e o seu impacto na indústria química, produzindo bem estar para a humanidade, foi indiscutível até à descoberta do "buraco" de ozono na década de 70. Desde essa altura a investigação a nível

universitário e industrial desenvolveu-se bastante, tendo permitido criar alternativas para os halocarbonetos poluentes, ambientalmente aceitáveis. A montante desta alternativa estiveram os químicos e os físicos que forneceram e continuam a fornecer os dados necessários ao projecto e funcionamento correcto dos novos equipamentos e ao estabelecimento das restrições e/ou proibições acordadas internacionalmente.

Sabe-se hoje que o ozono está a ser destruído à taxa de 8% por cada década, no hemisfério norte, durante certas épocas do ano, ocorrendo não só no Inverno, mas também na Primavera e no Verão. Dados recentemente obtidos pelos satélites da NASA mostram que começa a atingir zonas bastante populosas do globo, como a América do Norte, Canadá, Grã-Bretanha, norte da Europa, norte de Portugal e os Açores (cerca de 3%). Na Tabela VI apresentam-se as diferentes tendências de desaparecimento da altura da camada de ozono, em estações do ano diferentes e para diferentes latitudes, por cada década.

Uma vez a atmosfera liberta de cloro e bromo, a camada de ozono regenerar-se-á naturalmente. No entanto, mesmo que hoje cessasse a emissão de CFC's, a concentração de cloro na parte superior da estratosfera continuaria a aumentar durante bastantes anos, devido ao seu tempo de difusão para esta zona e ao facto de aí existirem compostos com cloro com tempos de vida longa. Só por volta do ano 2030 poderemos estar seguros que as medidas agora tomadas terão o efeito desejado.

Para este esforço mundial contribuem os portugueses. Assim o Instituto Nacional de Investigação Científica, agora extinto, e a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica co-financiaram 3 projectos de investigação ao autor, destinados à medida rigorosa de condutibilidades térmicas, densidades e constantes dieléctricas de vários destes HCFC's e HFC's, e cujas amostras foram cedidas pela Solvay-Fluor (Alemanha). No entanto os montantes atribuídos foram bastante tímidos e ainda insuficientes para o programa que nos propomos. Este esforço desenvolve-se em conjunto com outros grupos internacionais, também eles empenhados numa luta contra o tempo.

Tabela V - Refrigerantes em uso e alternativas possíveis

Aplicação	Em Uso	Alternativas
Refrigeração doméstica	CFC 12	HFC 134a, HFC 152a, HCFC 22, HCFC 22/HFC 152a/HCFC 124
Refrigeração comercial	CFC 12	HCFC 22, HFC 134a, HFC 152a, HCFC 22/HFC 152a/HCFC 124, NH ₃ (R 517)
	R 502	NH ₃ , HCFC 22, HFC 125, HFC 32, HFC 143a, HCFC 22/C ₃ H ₈ /HFC 125
	HCFC 22	HFC 32/HFC 134a, HFC 32/HFC 125
Refrigeração industrial	HCFC 22	HFC 134a, HFC 125, HFC 32, HFC 32/HFC 134a, HFC 32/HFC 125
	NH ₃	nenhum
	CFC 12	HFC 134a
	R 502	HCFC 22
	CFC 11	HCFC 123
	CFC 13	HFC 23
Armazenagem frigorífica	HCFC 22	HFC 134a, HFC 125, HFC 32
	NH ₃	nenhum
	CFC 12	HFC 134a, "blends"
	R 502	HFC 32, HFC 125, "blends"
Ar condicionado	HCFC 22	HFC 32/HFC 152a
	CFC 11	HFC 123
	CFC 12	HFC 134a
	R 500	HFC 134a
	CFC 114	HFC 227, HCFC 114
Bombas de calor	CFC 12	HFC 134a, HFC 152a, HCFC 22, HCFC 22/HFC 152a/HCFC 124
	HCFC 22	HCFC 22/HFC 23, HCFC 22/HCFC 142b, HFC 32/HFC 152a
	R 502	HCFC 22, HFC 152a
	CFC 11	HCFC 123
	CFC 114	HFC 227, C ₂ H ₅ Cl

Tabela VI - Tendências de desaparecimento da altura da camada de ozono, em estações do ano diferentes e para diferentes latitudes, por cada década [20]

Estação do ano	L = 45° S	Equador	L = 45° N
Dezembro - Março	- 5,2 ± 1,5 %	+ 0,3 ± 4,5 %	- 5,6 ± 3,5 %
Mai - Agosto	- 6,2 ± 3,0 %	+ 0,1 ± 5,2 %	- 2,9 ± 2,1 %
Setembro - Novembro	- 4,4 ± 3,2 %	+ 0,3 ± 5,0 %	- 1,7 ± 1,9 %

Esperemos agora que as empresas industriais, comerciais e governos colaborem activamente entre si e com os cientistas para resolver o que ainda necessita de ser objecto de estudos. Aqueles refrigerantes que hoje consideramos seguros poderão vir a ser considerados passíveis de substituição a curto prazo. A modelação da dispersão destes compostos em atmosferas rarefeitas necessita de ajustamentos permanentes, dada a complexidade dos fenómenos envolvidos e o aparecimento constante de novos dados de coeficientes de difusão dos novos sistemas em ar.

A indústria dos fluorocarbonetos representa um dos melhores exemplos de como a indústria química, habituada a enriquecer com estes produtos de elevado valor acrescentado e de fácil vulgarização, atacada pelo impacto ambiental destes novos compostos, nomeadamente desde 1974, soube procurar alternativas e iniciar em 1990 a produção em larga escala do HFC 134a. Representa ainda um dos melhores exemplos da colaboração universidade-indústria-organismos governa-

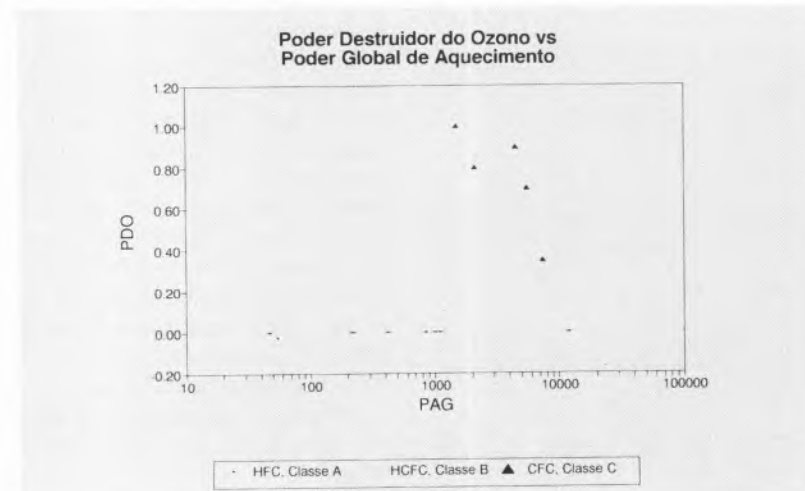
mentais, com benefício particular e da comunidade.

Tal como uma mutação genética, a indústria química mudou e mudará, para não sucumbir. Assim aconteça em Portugal.

AGRADECIMENTOS

Este artigo só foi possível porque o autor contou sempre com o apoio do seu grupo, mesmo dos que não estão directamente envolvidos nos projectos. Para o João Fareleira, o Umesh Mardolcar, a Ana Sousa, o Paulo Fialho, a Teresa Barão e a Anélia Gurova, o "batalhão" dos refrigerantes alternativos, o meu obrigado. Ao Bernard le Neindre, ao Roland Tufeu do LIMHP-CNRS expresse o meu reconhecimento pelo despertar para este campo de trabalho em 1988 e pelo trabalho conjunto com o HCFC 142b e a mistura HCFC 22 + HCFC 142b. Para o Richard Perkins do NIST vai o meu obrigado pelas horas de labuta conjunta em torno do HFC 134a e do HCFC 142b em Boulder, minha cidade adoptiva. Finalmente quero agradecer ao Rolf Krauss, do ITV de Estugarda, a cedência de dados sobre os halocarbonetos e à Eng.^a Cristina Nunes da DGQA pelo envio atempado das decisões da reunião da UNEP em Copenhaga (Nov. 92).

Figura 4 - O poder destruidor do ozono em função do poder de aquecimento global. Os HFC's mais promissores (Classe A) situam-se perto da origem do gráfico.



BIBLIOGRAFIA

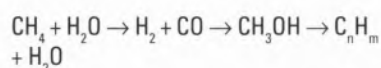
- [1] M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, in *Advances in Fluorine Chemistry*, Vol. 3, Butterworths, London (1963).
- [2] W. F. Stoecker, J. W. Jones, in *Refrigeration and Air-Conditioning*, McGraw-Hill, New York (1982).
- [3] *Atmospheric Ozone*, Vol. I, II e III, NASA, Washington, (1985).
- [4] L. R. Embler, P. L. Layman, W. Lepkowski, P. S. Zurer, *Chem. & Eng. News*, **64** (1986) 14.
- [5] M. O. McLinden, D. A. Didion, *ASHRAE J.*, **32**, Dezembro (1987).
- [6] J. M. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, **249** (1974) 810.
- [7] *Thermophysical Properties of Environmentally Acceptable Fluorocarbons - HFC 134a and HCFC 123*, Japanese Association for Refrigeration and Japan Flon Gas Association, 1991.
- [8] ANSI/ASHRAE 34-1992, *Number Designation and Safety Classification of Refrigerants*, April 24 (1992).
- [9] J. L. Threlkeld, in *Thermal Environment Engineering*, 2nd Ed., Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall (1970).
- [10] *ASHRAE Handbook, Fundamentals Volume*, Chapter 16, ASHRAE, Atlanta, GA, USA (1985).
- [11] Annex to the International Energy Agency Agreement on Heat Pump, Refrigeration and Air-Conditioning Systems, entitled *Thermophysical Properties of Environmentally Acceptable Refrigerants*.
- [12] J. V. Sengers, M. Klein, eds., NBS Special Publication n° 590 (1980).
- [13] A. H. Larsen, *Fluid Phase Equilibria*, **29** (1986) 47.
- [14] D. Zudkevitch, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Marcel Decker, Vol. 14, New York (1982).
- [15] D. Zudkevitch, *Hydroc. Proc.*, **54** (1975) 97.
- [16] C. C. Williams, M. A. Albright, *Hydroc. Proc.*, **55** (1976), 115.
- [17] R. S. Mah, *Comp. Chem. Eng.*, **1** (1977) 183.
- [18] M. J. Assael, C. A. Nieto de Castro, W. A. Wakeham, Proc. of the International Chemical Engineering Conference, CHEMPOR 78, Braga, Portugal (1978).
- [19] "EPA identifies new alternative refrigerants", *ASHRAE J.*, June, **6** (1992).
- [20] *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991*, World Meteorological Organization, 1992.

* Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e ICAT - Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia da FCUL

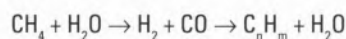
Approaches to catalytic methane conversion in academic and industrial research: comparison, competition, collaboration*¹

JAY A. LABINGER*²

Efficient and economic conversion of methane to more valuable products has immense potential for many applications, both for fuel and chemicals. A major target is the transformation of methane to a liquid product, in order to circumvent the cost of transporting methane from "remote" locations where there is insufficient local demand. Two routes are currently available in established technology. One, developed by Mobil, is practiced in New Zealand; it proceeds in three steps from methane to gasoline, via steam reformation to synthesis gas, methanol synthesis, and conversion to gasoline over the zeolite ZMS-5; stopping at methanol might be a viable alternative, particularly if methanol-powered automobiles become more important.



The second also begins with steam reformation, but then utilizes the Fischer-Tropsch synthesis to yield hydrocarbons directly. A version of this process is being commercialized by Shell for Malaysia.



These routes appear intuitively inefficient, in that they start by breaking four C-H bonds per molecule and making a C-O bond, afterwards putting back some of the four H's and removing the oxygen. Indeed, it has been estimated that processes that avoid the energy- and capital-intensive steam reformation step **could** be economically much superior. However, in trying to conceive a more direct pathway from methane to methanol or higher hydrocarbons, we encounter a fundamental problem: methane is usually **considerably** much less reactive than products derived therefrom. This means that a process

based on such a reaction may be carried out under conditions where **either** conversion or selectivity is optimized, but achieving **both** good selectivity and conversion is extremely difficult. There is thus a major scientific challenge as well as the practical issue: how can methane, a relatively highly inert molecule, be activated under conditions that do not lead to complete degradation to valueless products?

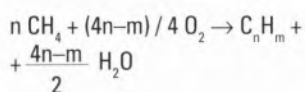
Possible direct routes for methane conversion might include:

- Dehydrogenative coupling



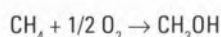
The disadvantages are that the reaction is thermodynamically disfavored below $\approx 1000^\circ\text{C}$; hence it is energy-intensive and unselective. It has been used for acetylene production.

- Oxidative variant



Incorporating oxidation removes the thermodynamic barrier, but introduces a severe problem of selectivity – how are we to stop short of CO_2 ?

- Methane to methanol



Again there is a selectivity problem, and the best literature yields reported are only $\approx 5\%$, using traditional catalytic methods. However, there are efficient bacterial enzymes, called methane monooxygenases (MMO), that can carry out this reaction.

Approaches to achieving these conversions may be very broadly grouped into three classes:

i) "Traditional" heterogeneous catalysis, utilizing solid metal or metal oxide catalysts.

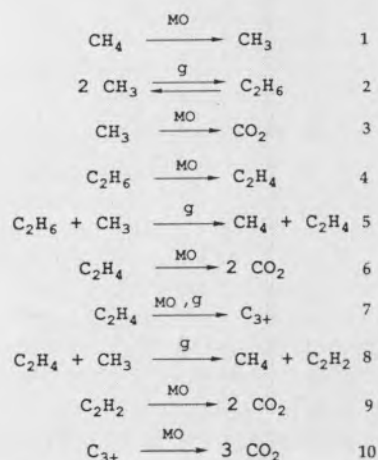
ii) Homogeneous catalysis, generally involving organometallic species.

iii) Biological and "biomimetic" catalysis, based on actual enzymes or synthetic catalysts thought to mimic enzymatic action.

The vast majority of industrial research in catalysis in general has followed the first approach, and methane conversion has been no exception, with particular emphasis on the so-called oxidative coupling reactions shown above. The second and third approaches have been almost exclusively the province of academic laboratories, as they are perceived as having promise only over a much longer term, as well as being suited to a more mechanistic program for study.

Based on this background, the history of oxidative coupling research over the last 5-10 years is somewhat surprising. Since the initial reports around 1982-1983, several hundred papers and patents have issued from at least 50 groups in all types of labs –

SCHEME I

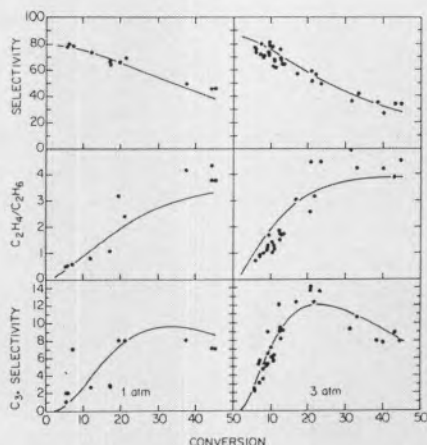


industrial, academic, and government – in at least 20 countries worldwide. Furthermore, if we again broadly divide approaches to catalyst improvement into two – one Edisonian, testing as many types of materials as possible and trying to interpret trends, eventually converging on optimal performance; the other mechanistic, focusing on gaining understanding of the factors controlling performance and using the information to design improved catalysts – we find that the frequency of the two in academia and industry is about the same, contrary to what might have been expected.

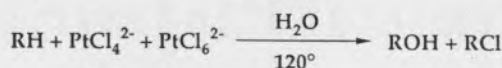
Our own work in this area has focused upon the mechanism of the oxidative coupling reaction, and the consequences of the mechanism for its viability. It has been estimated that catalyst performance in the vicinity of 25% yield (that is, conversion of methane times selectivity to higher hydrocarbon products) would be required. More than a few reports in the literature have met this requirement, leading many to conclude that the selectivity problem, at least, is one that **can** be overcome for this particular approach. This conclusion contains two inherent assumptions: that performance can be indefinitely improved by suitable catalyst optimization, and that results obtained under laboratory conditions will be reproducible in practically relevant conditions. We have attempted to check the validity of these assumptions through mechanistic investigation.

FIGURE 1

MODEL FIT TO EXPERIMENTAL DATA

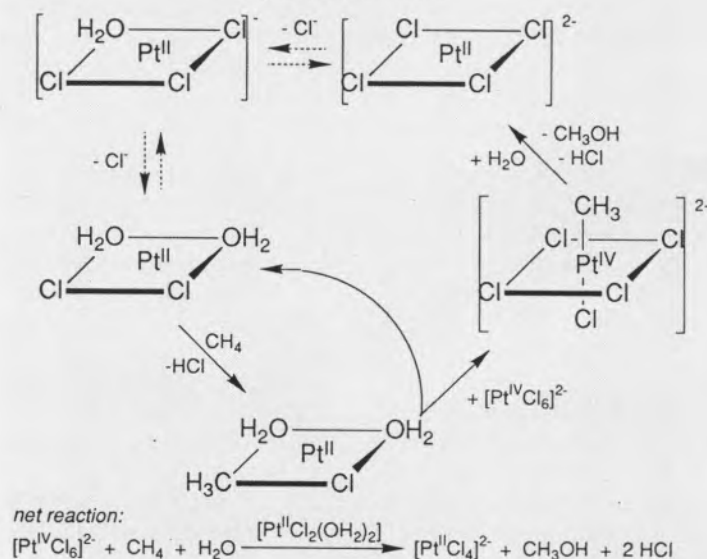


SCHEME II



(Shilov *et al*)

Proposed Mechanism



Studies were carried out on a Na/Mn/MgO catalyst prepared by impregnating MgO with a solution of NaMnO₄ and calcining. Reactions of methane, as well as of C₂ hydrocarbons, were followed by standard flow reactor methods, using quadrupole mass spectrometry for product analysis. A typical series of experiments consists of varying the gas flow rate, and hence the contact time, while keeping temperature and pressure constant; The relationship between conversion (which varies directly with contact time) and selectivity can thus be determined. (Selectivity is defined as total moles of carbon appearing in the desired C₂₊ products divided by the total moles of methane that have reacted). Further details are available in the literature.¹

The basic results are as follows:

- Under all conditions, the selectivity decreases as conversion increases.
- At low conversions, the only products are ethane and CO₂. At constant conversion, the selectivity **increases** as pressure increases.
- At higher conversions, additional products, particularly ethylene

and propylene, begin to appear. At constant conversion the selectivity **decreases** as pressure increases.

These trends may be qualitatively interpreted by means of the mechanism shown in Scheme I, where MO and g signify, respectively, reactions taking place at the catalyst surface and reactions in the gas phase. At very low conversions – that is, very short contact times – any stable product formed exits the reactor before it can react further, so the only steps that are significant are 1-3. Since the desired product ethane is produced by a second-order reaction, while CO₂ arises from a first-order step, the selectivity improves with pressure.

In contrast, as contact times lengthen reactions 4-10 become increasingly important, and the majority of the CO₂ is produced not by parallel reaction 3, but by consecutive reactions 6, 9 and 10. Of particular importance are the gas-phase reactions 5 and 8, yielding ethylene and acetylene, both of which are major precursors to CO₂. Since it is now the pathways leading to the undesired product that are second-order, the selectivity gets worse as pressure increases.

It is possible to obtain rate con-

stants for all the steps in Scheme I. The values for steps 1, 4, 6, 7, 9 and 10 are found experimentally, by measuring the rate of conversion of various hydrocarbon reactants; rate constants for 2, 5 and 8 are in the literature; and that for 3 is calculated by fitting experimental selectivities in the low-conversion limit to the simple kinetic expression arising from treating reactions 1-3 in the steady-state approximation. These rate constants may then be used to predict the entire behavior of the system. Figure 1 shows the comparison between calculated and experimental overall selectivity, ethylene: ethane ratio, and C_3 selectivity as a function of conversion; as can be seen, the agreement is excellent.

Our analysis of the mechanism of the oxidative coupling reaction places an inherent limit on catalysis performance that in fact does **not** meet the above requirements under practical conditions of pressure. All of the earlier laboratory results that give 25% yield or better were obtained at or below – usually well below – one atmosphere of methane pressure. Any practical system will have to be run at a minimum of several atmospheres, and the mechanism implies that this will have severely detrimental effects on selectivity. Figure 2 shows the predicted optimal performance of an oxidative coupling catalyst as a function of pressure, making every reasonable favorable assumption about individual rate constants consistent with the radical mechanism involved.² On the same graph are i) the best ob-

served results at 1 atm, which agree well with the calculated limit; and ii) estimates of performance that would be required for a practical process, based on engineering and economic considerations. Clearly the requirements far exceed the best that is likely to be attainable.

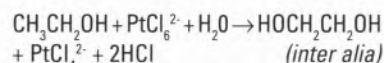
In the face of this prediction, how should we proceed towards the target of methane conversion? As noted earlier, our problems stem primarily from the fact that methane is less reactive than the desired products we obtain from it. How could we overcome this obstacle? There are basically three strategies:

- Exploit separation techniques or advanced reactor design
- Control access or binding to active site (shape-selectivity, hydrophobicity)
- Find reaction mechanism where methane becomes **more** reactive

The first of these is certainly feasible, but bound to be highly expensive; in any case, it is largely outside the province of chemistry. The second is most probably the means by which MMO produces methanol selectively from methane. The third would be most desirable of all.

Circumventing the limitation will require approaches that are mechanistically entirely distinct from oxidative coupling, which might be found in the realms of homogeneous, biological, or even possibly novel heterogeneous catalysts. One attractive possibility is

shown in Scheme II. Here hydroxylation of an alkane is achieved using reagents –Pt II/IV complexes– that are stable to oxygen and hence could conceptually be used in a catalytic alkane oxidation scheme, although only stoichiometric oxidation has been achieved to date. We have shown³ by reaction such as:

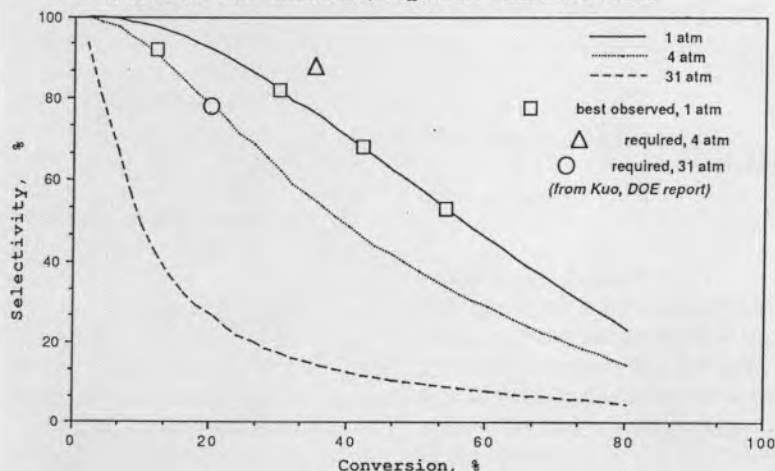


that the selectivity of these reactions is completely different from that of the radical-based processes discussed above: unactivated positions such as $-\text{CH}_3$ are as reactive as or even slightly more reactive than $-\text{CH}_2\text{OH}$, offering the possibility, for example, of converting methane to methanol with much better yield than has yet been achieved (about 5%) using traditional heterogeneous catalysts.

Clearly this is a long-term approach to the problem, which appears much more suited to academic than industrial research; but as I have tried to show, such focus on the long term is necessary if substantial progress towards the solution of this major challenge is to be made. Strong interactions between industry and academia – whether in the form of direct industrial support for academic research, establishment of consortia, or new types of arrangements – will also be essential, so that advances in fundamental understanding can be most directly applied to the technical and practical hurdles that must be overcome.

FIGURE 2

LIMITING vs. OBSERVED/REQUIRED SELECTIVITIES



LITERATURE CITED

¹ J.A. Labinger, K.C. Ott, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 2682.

² J.A. Labinger, *Catal. Lett.*, **1** (1988) 371.

³ J.A. Labinger, A.M. Herring and J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5628.

*¹ Lição Plenária proferida no 13.º Encontro da SPQ.

*² Division of Chemistry and Chemical Engineering
California Institute of Technology
Pasadena, CA, USA

XPS e HREELS:

Duas espectroscopias de caracterização de superfícies

ANA MARIA BOTELHO DO REGO *

Os sistemas mais estudados pelas técnicas de superfície são, devido à sua fácil caracterização e a um maior domínio dos aspectos teóricos envolvidos, superfícies metálicas monocristalinas com moléculas adsorvidas com um recobrimento geralmente inferior à monocamada, sobretudo pelas técnicas baseadas nas excitações vibracionais. No entanto, a sua aplicação a superfícies reais tem tido um grande incremento nos últimos anos, em especial a superfícies poliméricas.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização de uma superfície do ponto de vista químico e/ou estrutural tem sido, desde há muito, um objectivo perseguido em domínios tão diversos como o da metalurgia, da corrosão, da catálise heterogénea das próteses médicas...

Mais recentemente com a constatação de que a solução para os materiais do futuro é combiná-los, formando materiais compósitos, o assunto redobrou de importância pois a qualidade do produto final, em qualquer material compósito, depende dramaticamente da aderência dos diversos componentes entre si, isto é, das propriedades das superfícies que vão ficar em contacto.

2. TÉCNICAS DE SUPERFÍCIE

Tal como para a caracterização de um material em volume, são usadas técnicas de difracção para o estudo da estrutura cristalina e diversas espectroscopias que põem em evidência as excitações elementares da superfície (vibracionais e electrónicas) verdadeiras impressões digitais do material. Há ainda técnicas, exclusivas do estudo das superfícies,

que permitem estudar a topologia de um grande número de superfícies – a microscopia electrónica, com ou sem varrimento, a microscopia de efeito túnel e a microscopia de força atómica.

No entanto, os projecteis usados nas técnicas de difracção e nas espectroscopias convencionais – nomeadamente fotões – são demasiado penetrantes pelo que a informação sobre a superfície fica totalmente mascarada pela do volume.

Pode-se obviar a este problema por uma de três vias:

1) Usar projecteis que interaccionem fortemente com a superfície de modo que penetrem muito pouco e nos dêem apenas informação sobre as primeiras camadas atómicas (tipicamente, uma a cinco). Estão neste caso todas as espectroscopias que usam, como radiação incidente, iões e electrões lentos (veja-se na Fig. 1 o comprimento de escape destes últimos em vários meios).

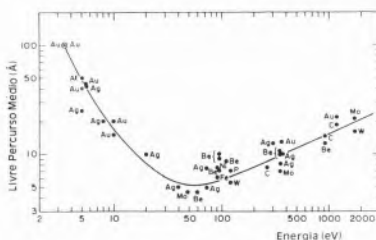


Fig 1 - Comprimento de escape de electrões em vários meios.

De entre todas elas a Espectroscopia de perda de energia de electrões lentos, de alta resolução (HREELS) adquiriu especial relevo pois ao usar electrões de muito baixa energia consegue analisar superfícies sem as destruir.

2) Usar projecteis de grande comprimento de penetração mas

analisar espécies retrodifundidas de pequeno comprimento de escape e por isso originárias das primeiras camadas irradiadas. Exemplos destas espectroscopias são as de fotoelectrão (de raios X, XPS e de Ultra-Violeta, UPS) que usam radiação electromagnética e a Auger que usa electrões de alta energia; em todas elas, no entanto, as espécies analisadas são electrões.

3) Usar e analisar projecteis muito penetrantes no meio mas em geometrias adequadas de modo que percorram selectivamente a superfície; isto é conseguido com ângulos de incidência e de análise rasantes. São exemplos desta opção a Espectroscopia de Reflexão-Absorção de Infravermelho (RAIRS) e a Difracção de Raios X em Ângulo rasante.

O número de técnicas vocacionadas para a análise de superfícies sólidas cresceu vertiginosamente nas últimas duas décadas; são geralmente representadas pela sigla da sua designação inglesa; na Fig. 2 apresentam-se de forma esquemática as opções descritas atrás e na tabela 1 e 2 a descodificação de algumas das siglas bem como as gamas de aplicação de algumas das técnicas.

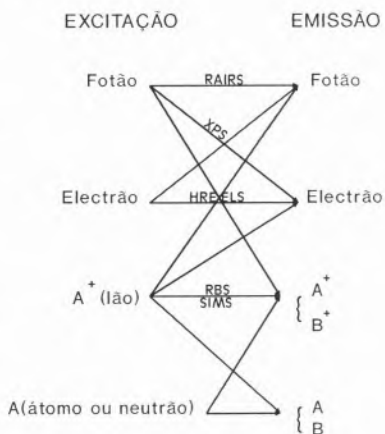


Fig. 2 - Combinações possíveis entre radiações incidentes e analisadas em técnicas de superfície.

Tabela 1 - Algumas das técnicas usadas na caracterização de superfícies:

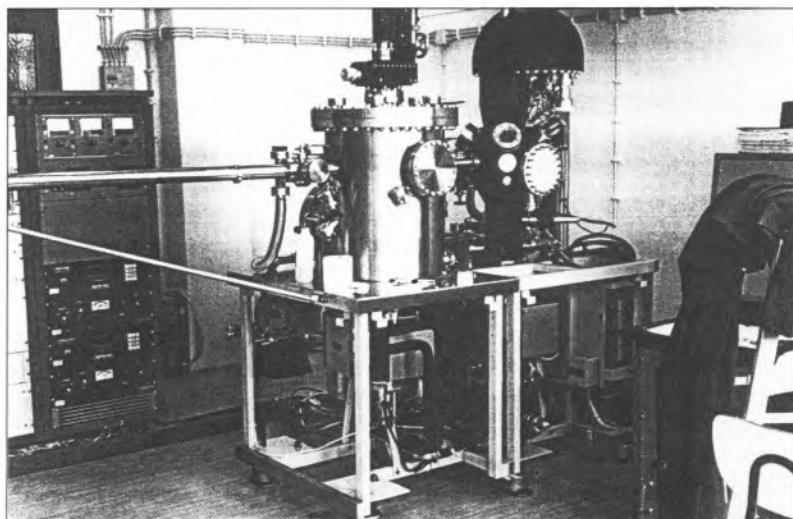
SIGLA	DESIGNAÇÃO INGLESA	DESIGNAÇÃO PORTUGUESA
EM	Electron Microscope	Microscópio Electrónico
SEM	Scanning Electron Microscope	Microscópio Electrónico de Varrimento
TEM	Transmission Electron Microscope	Microscópio Electrónico de Transmissão
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Microscopia de Efeito Túnel
LEED	Low Energy Electron Diffraction	Difracção de Electrões de Baixa Energia
AES	Auger Electron Spectroscopy	Espectroscopia de Electrões Auger
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Espectroscopia de fotoelectrão de Raios-X
PIXE	Proton Induced X-Ray Spectroscopy	Espectroscopia de raios X induzidos por Protões
RBS	Rutherford Backscattering	Retrodifusão de Rutherford
SIMS	Secondary (Sputtered) Ion Mass Spectroscopy	Espectrometria de massa de iões secundários (ou pulverizados)
LIMS	Laser Induced Mass Spectrometry	Espectrometria de massa induzida por Laser
RAIRS	Reflection-Absorption Infra-Red Spectroscopy	Espectroscopia de Reflexão-Absorção de Infra-Vermelho

Tabela 2 - Gamas de aplicação de algumas das técnicas de superfície:

Técnica	Partícula analisada	Elementos detectáveis	Espessura analisada
AES	Electrões Auger	Li-U	20 Å
XPS	Fotoelectrões	Li-U Ligações Químicas	30 Å
SIMS	Iões secundários	H-U	10 Å
RBS	Iões retrodifundidos (H ⁺ , He ⁺)	Be-U	100 Å
HREELS	Electrões	Ligações químicas	~ 10 Å
PIXE	Raios X	Na-U	1000-10000 Å

Neste momento existe no Centro de Química Física Molecular, em Lisboa um equipamento de HREELS que permite usar energias incidentes até 50 eV, analisar todo o espectro de energias de 0 a 50 eV, bem como variar o ângulo de incidência e de análise.

Paralelamente existe um equipamento de XPS com comunicação directa com o de HREELS o que permite a análise de uma mesma amostra pelas duas técnicas nas mesmas condições ambientais. Na Fig. 3 pode observar-se uma fotografia do conjunto.



3. XPS

Nesta técnica, a radiação incidente é a de raios X sendo as fontes mais usadas a de Mg e a de Al. Grande parte dos equipamentos de XPS têm possibilidade de usar ambas.

Na tabela seguinte apresentam-se as riscas de raios X destes elementos:

Tabela 3 - Riscas de raios X do Mg e do Al.

Energia (eV)	Intensidade Relativa	Energia (eV)	Intensidade Relativa
1253,7	67	1486,7	67
1253,4	33	1486,3	33
1258,2	1,0	1492,3	1,0
1262,1	9,2	1496,3	7,8
1263,7	5,1	1498,2	3,3
1271,0	0,8	1506,5	0,42
1274,2	0,5	1510,1	0,28
1302,0	2,0	1557,0	2,0

Embora nenhuma destas fontes seja monocromática vê-se que qualquer delas tem uma risca muito mais importante do que todas as outras centrada a cerca de 1253.5 eV para o Mg e a cerca de 1486.5 eV para o Al. Isto permite usar qualquer destas fontes sem monocromatização embora para algumas utilizações seja preferível fazê-la. Qualquer destas energias é suficientemente elevada para conseguir ionizar os electrões internos dos átomos, p. ex. os electrões 1s dos elementos do 2.^o Período. Como estes electrões conservam as suas características atómicas mesmo quando o átomo não está isolado a sua energia de ligação, E_{lig} , constitui uma excelente impressão digital do elemento. A energia cinética com que saem é aproximadamente dada por:

$$E_{cin} = E_{rad} - E_{lig}$$

A energia cinética, E_{cin} , dos electrões ejectados da superfície (de uma profundidade de cerca de 30 Å, como se infere da Fig.1) pode então

Fig. 3 - Fotografia do espectrómetro integrando duas técnicas de XPS e HREELS existente no CQFM.

variando desde a energia da radiação X incidente, E_{rad} , até 0 e serem analisados, (depois de focalizados) por um selector electrostático de energia, chamado analisador, à saída do qual há um multiplicador de electrões (ou detector de electrões) como se mostra esquematicamente na figura seguinte:

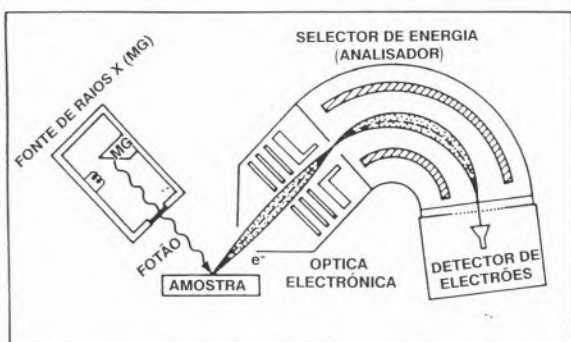


Fig. 4 - Representação esquemática de um dispositivo XPS.

O resultado é um espectro como o que se apresenta, a título de exemplo, na figura seguinte, obtido com uma amostra de grafite:

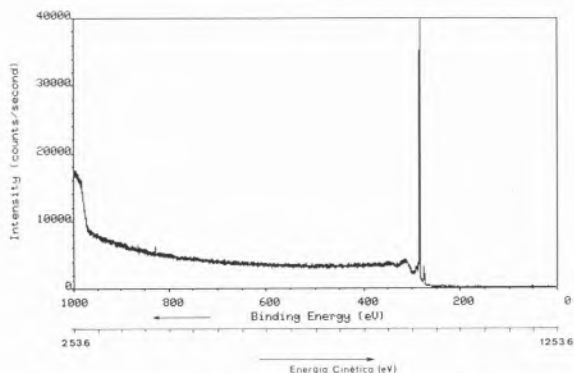


Fig. 5 - Espectro XPS de uma amostra de grafite. A energia de ligação do electrão 1s do carbono é de cerca de 285 eV.

Para elementos do mesmo período, as energias de ligação dos electrões de um dado subnível – por exemplo os 1s – aumentam com a carga nuclear. Na tabela seguinte apresentam-se as energias de ligação dos electrões 1s nos elementos do 2.^o período:

Tabela 4 - Energias de ligação dos electrões 1s para os elementos do 2.^o Período.

	Li	Be	B	C	N	O	F
Z	3	4	5	6	7	8	9
E_{1s} (eV)	55,5	111,6	190,3	285,1	397,9	531,6	684,9

A esta técnica, devido à sua capacidade para fazer análise química, e porque foi a primeira técnica espectroscópica em que a radiação medida era de electrões, chamou-se-lhe durante muito tempo ESCA, abreviatura de Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Hoje essa designação tende a ser abandonada porque há outras técnicas de análise química cuja radiação de trabalho (de excitação, de análise ou ambas as coisas) também é a de electrões.

Através da medida da energia de ligação esta técnica é, então, identificativa de elementos, mas não se fica por aí pois um longo trabalho de

padronização permitiu torná-la quantitativa.

Com efeito a probabilidade de excitar electrões dos diferentes subníveis não é igual entre si e para um mesmo subnível varia de elemento para elemento; para além disso a sensibilidade instrumental também não é a mesma para todas as energias cinéticas (varia com E^{-1}). Assim cada equipamento inclui, na sua biblioteca de dados, factores de quantificação que associados às áreas dos respectivos picos permitem fazer doseamentos. A tabela seguinte é um excerto da biblioteca de dados existente no equipamento que neste momento funciona em Lisboa:

Ident.	Peak Energy	Atomic Weight	Start Region	End Region	Sweep Time	No. Sweeps	Step Size	Quant. Factor	Energy Type
Li1s	55.50	6.939	65.0	45.0	60	1	0.10	0.020	BE
Be1s	111.60	9.012	122.0	102.0	60	1	0.10	0.059	BE
B1s	190.30	10.811	200.0	180.0	60	1	0.10	0.130	BE
C1s	285.10	12.010	300.0	280.0	60	1	0.10	0.250	BE
N1s	397.90	14.000	410.0	390.0	60	1	0.10	0.420	BE
O1s	531.60	15.990	543.0	523.0	60	1	0.10	0.660	BE
F1s	684.90	18.999	700.0	680.0	60	1	0.10	1.000	BE
Na1s	1071.40	22.989	1080.0	1060.0	60	1	0.10	2.300	BE
Mg2p	49.75	24.310	60.0	40.0	60	1	0.10	0.120	BE
Al2p	72.65	26.981	83.0	63.0	60	1	0.10	0.185	BE
Si2p	99.15	28.080	109.2	89.2	60	1	0.10	0.270	BE
P2p	132.90	30.974	142.9	122.9	60	1	0.10	0.390	BE
S2p	164.05	32.064	174.1	154.1	60	1	0.10	0.540	BE
Cl2p	199.90	35.450	209.9	189.9	60	1	0.10	0.730	BE
Ar2p	241.30	39.948	251.3	231.3	60	1	0.10	0.960	BE

3.1 Desvios químicos

Ao contrário dos electrões internos, os electrões de valência são bastante perturbados pela vizinhança atómica que rodeia o átomo em que estão integrados, de tal modo que pode haver uma redistribuição electrónica dos electrões de valência quer no sentido da rarefacção (se o elemento estiver rodeado por outros mais electronegativos) quer no sentido do adensamento (se o elemento se ligar a outro menos electronegativo). Esta redistribuição dos electrões de valência vai provocar algumas modificações, ainda que ligeiras, na energia dos electrões internos – os chamados desvios químicos.

Assim, se a nuvem electrónica de valência se rarefizer, o efeito de blindagem exercido sobre os electrões mais internos diminui, a carga nuclear efectiva aumenta e os electrões internos ficam mais ligados ao núcleo; quando forem fotoionizados sairão com uma energia cinética menor. Pelo contrário, quando a nuvem se adensa os electrões, com menor energia de ligação, sairão com maior energia cinética.

Podemos assim, através deste efeito, identificar diferentes estados de oxidação de um dado elemento (e assim identificar a existência ou não de óxidos à superfície) bem, como identificar grupos moleculares distintos envolvendo os mesmos elementos (por

exemplo distinguir um grupo álcool de um grupo carboxílico).

Na figura seguinte mostram-se, sobrepostos, dois espectros de uma amostra de alumínio submetida a dois tratamentos diferentes de superfície: no caso I, a amostra foi mergulhada em água por um período de alguns dias após limpeza com um canhão de iões, sob vácuo; no caso II, o espectro foi obtido após decapagem química da

amostra e rápida introdução na câmara de análise; no segundo vêem-se perfeitamente dois picos correspondentes ao alumínio: o da direita (menor energia de ligação) com origem no alumínio com estado de oxidação 0 e o da esquerda no Al^{3+} ; na primeira a espessura da camada de óxido é suficiente para mascarar completamente o pico do alumínio não oxidado.

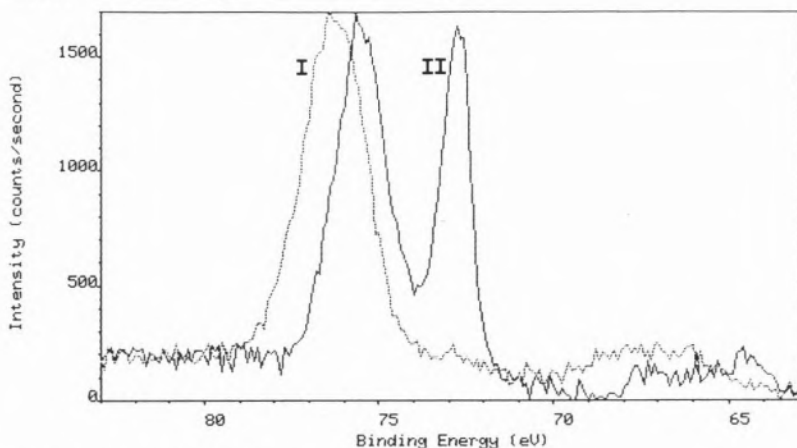


Fig. 6 - Espectros sobrepostos de uma mesma amostra de alumínio submetida a dois tratamentos superficiais diferentes.

3.2 Electrões Auger

Nos espectros XPS aparecem ainda outros picos que não são devidos a fotoelectrões: são picos Auger. Os electrões Auger resultam do seguinte: Quando um electrão interno, por exemplo da camada K, é fotoionizado deixa uma lacuna nessa camada. Essa lacuna pode então ser preenchida por um electrão mais externo, por exemplo da camada L; essa transição faz-se com libertação de energia que por sua vez pode ser usada na ionização de um outro electrão do átomo, por exemplo da camada L; esse electrão sai então com uma energia cinética independente da energia incidente e dada, aproximadamente, por:

$$E_{cin} = E_L - E_K + E_L$$

e à transição Auger respectiva, esquematizada na Fig. 7 chamaríamos KLL.

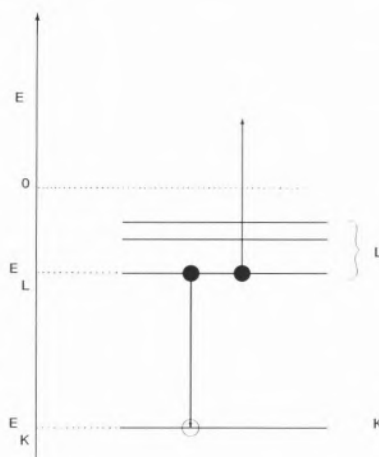


Fig. 7 - Representação esquemática do mecanismo de emissão Auger.

Se num dado espectro houver dúvidas quanto à natureza de um pico (fotoelectrão ou XPS) basta mudar a fonte de excitação. Os picos cuja energia cinética se altera são devidos a um mecanismo de fotoelectrão, os outros, cuja energia cinética se mantém constante, a um mecanismo Auger.

4. HREELS

Nesta técnica quer a radiação incidente quer a analisada é constituída por electrões.

Um electrão interaccua com um meio de múltiplas maneiras dependendo a importância relativa das várias interacções da energia primária do electrão. Na Fig. 8 esquematizam-se algumas das interacções possíveis entre um electrão e um meio sólido.



Fig. 8 - Algumas das interacções possíveis entre um electrão incidente e um meio sólido.

Os electrões emitidos são analisados como o eram os fotoelectrões no XPS e o espectro obtido tem a seguinte forma genérica, quando os electrões incidentes têm uma energia primária muito maior do que 50 eV:

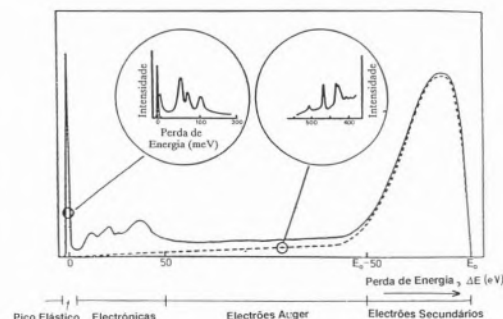
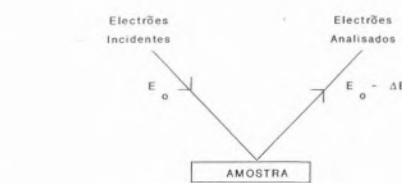


Fig. 9 - Forma genérica de um espectro de perda de energia de electrões para uma energia primária muito maior do que 50 eV.

O espectro pode dividir-se nas quatro regiões assinaladas na Fig. 9 de acordo com os tipos de excitações que estão na origem dos picos que aí aparecem:

– Na região designada por pico elástico + vibrações o electrão colide elasticamente com a superfície (é reflectido com uma energia igual à incidente) ou perde quantidades muito pequenas de energia (< 1 eV) na excitação de estados vibracionais e/ou rotacionais.

– Na região seguinte situam-se os electrões que perderam energia para excitações electrónicas individuais (por exemplo, transições $\pi-\pi^*$ em anéis benzénicos, transições interbandas) ou colectivas – também chamadas plasmões.

Estas excitações colectivas envolvem os electrões de condução dos metais e os de valência nos semicondutores e dieléctricos. As suas energias típicas de excitação – que vão de 6 eV nos metais mais leves a 20 eV nos dieléctricos, no caso de se passarem em volume – vêm diminuídas de um factor de cerca de $\sqrt{2}$ quando se passam em superfície.

– Na região designada por electrões Auger + Ionização aparecem os electrões cuja energia foi perdida para excitar ou ionizar electrões de camadas internas e os electrões Auger pelo mecanismo anteriormente descrito.

– Na região designada por electrões secundários aparecem os electrões resultantes de ionizações e os primários que perderam a maior parte da sua energia em interacção com o meio.

A técnica conhecida por HREELS (EELS de alta resolução) é concebida especialmente para estudar a primeira região. A alta resolução justifica-se por as excitações envolvidas diferirem umas das outras de alguns meV ($1 \text{ meV} \ll 8 \text{ cm}^{-1}$). Para além disso, as energias primárias neste caso são pequenas (da ordem de alguns eV) para que a probabilidade de excitar vibrações seja o maior possível, uma vez que os restantes canais de excitação não são ainda importantes (p. ex. a excitação de plasmões, a emissão de electrões Auger, a ionização dos electrões mais internos não são possíveis com electrões de baixa energia).

Do ponto de vista instrumental,

o que distingue o HREELS do EELS é o cuidado que põe na monocromatização dos electrões incidentes. Na fig. seguinte apresenta-se esquematicamente o espectrómetro de perda de energia de electrões de alta resolução.

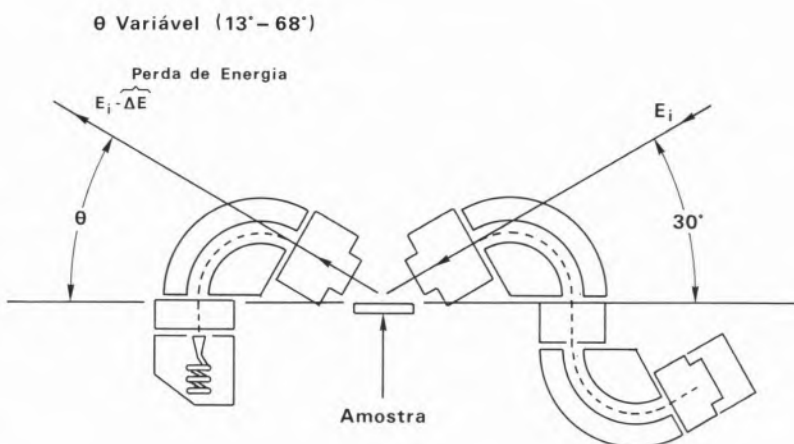
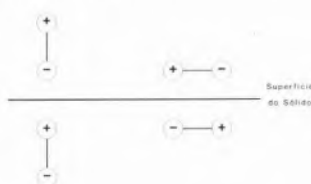


Fig. 10 - Representação esquemática do espectrómetro de perda de energia de electrões de alta resolução.

A energia incidente é fixada pela diferença de potencial entre o filamento emissor de electrões e a amostra pelo que a superfície da amostra deve ser perfeitamente regular para que a monocromatização não seja destruída.

Este tipo de espectroscopia parece então semelhante à espectroscopia de infra-vermelho (I.V.). Os electrões podem excitar estados vibracionais por mecanismo dipolar e aí as regras de selecção são semelhantes às encontradas em I.V. (nomeadamente, só são excitadas vibrações que impliquem uma modificação do momento dipolar).

Numa superfície metálica (de preferência monocristalina) com moléculas adsorvidas esta regra de selecção tem uma consequência imediata: só podem ser excitados modos vibracionais perpendiculares à superfície uma vez que os momentos dipolares paralelos são anulados pelos respectivos dipolos imagem, ao contrário dos perpendiculares que são reforçados como se pode observar na figura seguinte:



mente o espectrómetro de HREELS existente em Lisboa onde se destaca a dupla monocromatização do feixe incidente.

Os electrões elasticamente reflectidos apresentam um máximo de intensidade bastante agudo numa direcção de análise que faz com a superfície um ângulo igual ao de incidência (reflexão especular); o mesmo acontece com os que sofreram perdas induzidas por mecanismo dipolar.

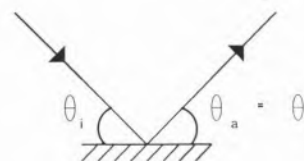


Fig. 12 - Geometria da reflexão especular.

O outro regime possível de interacção é chamado regime de impacto e passa-se a distâncias muito menores entre o electrão e a espécie a excitar. É teoricamente mais difícil de tratar mas em contrapartida é responsável pela existência de transições dipolarmente proibidas.

Fazendo, então, estudos angulares da intensidade das diferentes perdas vibracionais de uma dada

Fig. 11 - Dois momentos dipolares, um perpendicular e outro paralelo à superfície com os respectivos dipolos imagem.

amostra podemos conhecer a orientação de moléculas sobre uma superfície metálica.

Os estudos feitos por nós com esta técnica têm incidido sobre outro tipo de sistemas: filmes poliméricos. Para evitar problemas de polarização das amostras, os filmes devem ser muito finos (espessura < 100 Å) o que implica, em princípio, alguma irregularidade da superfície. A direcção especular deixa de ser privilegiada e a análise angular deixa de ter a importância que tinha no

caso das superfícies metálicas com moléculas adsorvidas. O recurso ao método, muito usual em qualquer técnica espectroscópica, que é o da substituição isotópica, permitiu evidenciar as potencialidades da HREELS quando aplicada a sistemas dieléctricos.

Na Fig. 13 representam-se os espectros HREELS obtidos para quatro polistirenos selectivamente deuterados (a substituição de um hidrogénio por um deutério reduz a frequência de vibração de um factor de $\approx \sqrt{2}$).

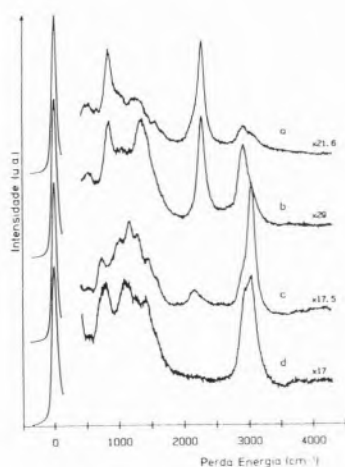


Fig. 13 - Espectros de 4 polistirenos selectivamente deuterados: a) Completamente deuterado excepto nos grupos terminais; b) Deuterado nos anéis; c) Deuterado parcialmente na cadeia (2/3 dos hidrogénios são substituídos); d) completamente hidrogenados.

A análise destes espectros mostra que o pico a cerca de 3000 cm^{-1} situado na zona da vibração C-H de elongação está presente mesmo no polistireno completamente deuterado. As razões para isso podem ser variadas: i) pode dever-se a uma perda múltipla (a soma das duas bandas situadas a energias mais baixas) ii) pode ter origem numa contaminação com gorduras (embora todas as precauções tenham sido tomadas no sentido de as evitar); iii) pode dever-se à contribuição de grupos terminais.

Ora, o polistireno, dito completamente deuterado, tinha de facto grupos terminais com hidrogénio. Feitos espectros de polistirenos diferentemente hidrogenados nos grupos terminais, dos quais se mostram dois na figura seguinte, verifica-se que o pico aumenta de intensidade para o polistireno com mais hidrogénios nos grupos terminais.

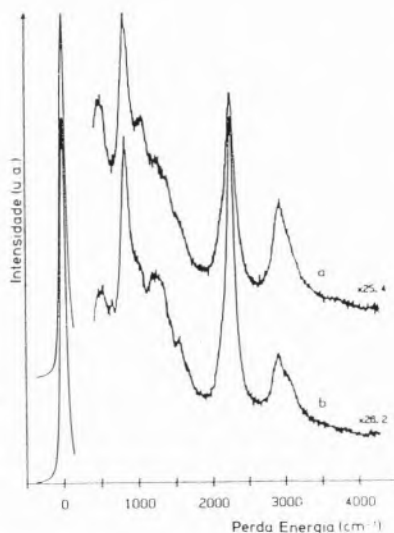


Fig. 14 - Espectros de HREELS de dois polistirenos diferentemente hidrogenados nos grupos terminais: a) um grupo terminal é $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, o outro é $-\text{H}$; b) Ambos os grupos são $-\text{H}$.

Esta sequência sugere que, pelo menos parcialmente, os grupos terminais são responsáveis pela existência desta perda o que significa que devem estar preferencialmente à superfície.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sistemas mais estudados pelas técnicas de superfície são, devido à sua fácil caracterização e a um maior domínio dos aspectos teóricos envolvidos, superfícies metálicas monocristalinas com moléculas adsorvidas com um recobrimento geralmente inferior à monocamada, sobretudo pelas técnicas baseadas nas excitações vibracionais (HREELS). No entanto, a sua aplicação a superfícies reais tem tido um grande incremento nos últimos anos em especial a superfícies poliméricas.

Dada a pequena profundidade de análise, qualquer contaminação, por mais pequena que seja, pode mascarar completamente a superfície. Há, assim, que assegurar uma extrema limpeza da superfície e por isso deve ser analisada em ultra-alto-vácuo e previamente limpa já em condições de alto vácuo ou, no caso de superfícies modelo, deverá mesmo ser preparada in situ.

É, portanto, indispensável em qualquer equipamento de caracterização de superfícies, ter acoplada uma câmara de tratamento e preparação de amostras que inclua, pelo menos, uma unidade de limpeza (um canhão de iões) uma unidade de clivagem e ainda um sublimador que permita preparar vários tipos de amostras in situ de maneira controlada.

Para estudos de reacções catalizadas é ainda indispensável que a adsorção das moléculas na superfície metálica se faça na própria câmara de análise.

No caso destas duas técnicas, devido ao pequeno livre percurso médio dos electrões envolvidos, a necessidade de se trabalhar em ultra-alto-vácuo existe independentemente das considerações feitas anteriormente.

Para ambas as técnicas há ainda que assegurar um bom escoamento de cargas para que a superfície não se carregue electricamente pois isso alterará o potencial a que está a amostra e portanto a energia dos electrões incidentes no caso da HREELS e a energia dos electrões emitidos em ambas as técnicas.

* Centro de Química Física Molecular da Universidade Técnica de Lisboa

Um teste diferente para o 12.º ano de Química

JOSÉ ANTÓNIO TRINDADE LEITÃO *

Sou professor efectivo desde 1975/76 e ensino Física e Química desde 1972, a todos os níveis. Tento, tanto quanto possível, inculir nos meus alunos a ideia de que estas ciências não têm necessariamente de ser aborrecidas com leis para empinar e problemas para resolver. Nem sempre este objectivo é alcançado mas ao longo destes anos algumas experiências gratificantes têm acontecido.

Este ano (1992) calhou fazer um teste sumativo à minha turma de 12.º ano de Química antes das reuniões intercalares do Carnaval e a seguir às duas PGA. Como calculam os alunos estavam verdadeiramente em "ponto de rebuçado". Para desanuviar e desdramatizar a situação disse-lhes que iria fazer um teste divertido. Naturalmente desconfiaram, chegando

alguns a afirmar que tal era impossível. Aceitei o repto e fiz o teste que segue junto. Posteriormente mostrei-o a algumas colegas que o acharam interessante e divertido sugerindo que tentasse a sua publicação no Boletim da SPQ (de que sou sócio). A nossa colega Doutora Mariana Pereira sugeriu que também indicasse o contexto em que ele foi elaborado e quais as reacções e os resultados obtidos pelos alunos. Aqui vai:

O teste estava marcado para 26 de Fevereiro, antes das férias do Carnaval. As duas PGA tinham sido o que toda a gente conhece. Os alunos estavam desorientados, excitados e, sobretudo desmotivados. Procurei desanuviar o ambiente e desdramatizar a situação. Para os animar disse-lhes que o teste de Química iria ser divertido

(estava próximo do Carnaval). Responderam-me que tal era impossível. Aceitei o repto e surgiu o seguinte teste-texto.

Os alunos receberam e fizeram a prova em ambiente francamente descontraído rindo-se muitas vezes com as nabices do Ambrósio e o desenrolar da história(?). Penso que este ambiente propiciou até os bons resultados obtidos: em 20 alunos 9 tiveram classificações superiores a 14 valores (houve mesmo três notas de 18). Tive também três notas inferiores a 4 mas estes alunos estavam nitidamente desfasados da turma (tinham vindo de outra escola) e posteriormente anularam a matrícula.

Quanto às questões mais polémicas e que levantaram mais dificuldades: a do nome correcto do DDT (uma



EQUIPAMENTOS E REPARAÇÕES TÉCNICAS, LDA.

EQUIPAMENTOS LABORATÓRIO

Palintest análises águas

SIRCO amostradores águas

WATSON-MARLOW bombas peristálticas

ORION ph — iões específicos

MERAIN câmaras luvas

incubadoras co/2, orbitais, etc.

SOTELEM reactores alta pressão

BIOTECNOLOGIA

CHENAP fermentadores

INSTRUMENTAÇÃO

HORIBA analisadores de gases

CROWCON detecção de gases

KENWOOD osciloscópios, multímetros, etc.

SCHEME ENGINEERING LTD caudalímetros

AMETEK análise gases combustão

RUA DR. JOÃO COUTO, N.º 6, R/C, C • TELEFONES 714 20 66 / 714 17 80 / 716 20 68 • FAX: 714 56 74 • 1500 LISBOA

pergunta que vai um pouco além do exigido no 12.º ano) e a da temperatura do plasma solar (mesmo assim respondida correctamente por seis alunos).

Esta questão foi depois explorada tendo os alunos ficado a saber

mais sobre a constituição do plasma e da aplicabilidade da equação dos gases perfeitos nestas condições de pressão e temperatura.

Em resumo, foi um trabalho interessante que me deu um certo prazer e que agradou aos alunos. O que

procurei mostrar é que mesmo com matérias aparentemente pouco divertidas é possível arranjar uma "roupagem" que as torne menos aborrecidas e motivar os alunos.

* Professor Efectivo da ES de Queluz n.º 1

ESCOLA SECUNDÁRIA Nº1 DE QUELUZ
12ºano QUÍMICA 91/92
Teste do Carnaval Prof: T.Leitão

NOME _____ Nº _____ TURMA _____ CLASSIFICAÇÃO: _____

DADOS QUE PODERÃO SER NECESSÁRIOS
 $R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ou $0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ H=1 O=16 C=12 N=14 Cl=35,5 S=32,1

UM DIA EM CASA DO PEDRO

CENA I (NA COZINHA)

A mãe do Pedro - a Dona Alzira - é muito arrumadinha. "Um lugar para cada coisa e cada coisa em seu lugar" é o seu lema. A Dona Alzira tem na despensa várias prateleiras onde arruma os diversos compostos químicos. Utilizando as letras A,B,... COLOCA CORRECTAMENTE NAS PRATELEIRAS OS COMPOSTOS SEGUINTE:

A- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ B- CH_3COCH_3 C- $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}_2}{\text{C}}}-\text{COOH}$
D- C_6H_6 E- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ F- $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
G- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ H- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ I- NH_4Cl
J- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ K- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ L- $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

ácidos carboxílicos	álcoois	aldeídos	aminoácidos
amidas	aminas	cetonas	ésteres
éteres	hidrocarbonos alifáticos	hidrocarbonos aromáticos	diversos

7- Indica os nomes dos compostos designados por
G- _____ H- _____ I- _____

3- A Dona Alzira ao fritar um carapau salpicou-se com azeite. Para tirar as nódoas dispõe de quatro solventes:
álcool etílico água benzeno glicerol
QUAL DESTES SOLVENTES É O MAIS APROPRIADO ?

CENA II (NO QUARTO DO PEDRO)

Como o cão do Pedro estava cheio de pulgas a Dona Alzira mandou o filho à drogaria comprar DDT (por acaso não é muito aconselhável por DDT no pélo dos cães, mas enfim...) No pacote vinha a fórmula de estrutura deste insecticida

$$\text{Cl}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{Cl}$$

- Que giro! - exclamou o Pedro - Dis aqui que isto é o dicloro-difenil-tricloroetano, por isso se chama DDT!

4- MAS QUAL DEVERÁ SER O NOME MAIS CORRECTO SEGUNDO A IUPAC ?

Entretanto chegou o Ambrósio. O Ambrósio é colega do Pedro, bom rapaz mas um bocadinho cabeça-no-ar.
-Olha lá Pedro, os isómeros devem ter pontos de ebulição (p.e.) iguais, visto terem a mesma fórmula molecular, não é verdade ?
-Claro que não respondeu o Pedro - por exemplo o p.e. do trans-dicloroetano é 48°C enquanto que o do cis-dicloroetano é 60°C.

5- PORQUÊ ESTA DIFERENÇA ?

Nisto entra a Anita, a irmã mais nova do Pedro, que anda no ciclo.
-O Pedro, a sôtera de Ciências disse que ser o Sol não era possível a vida na Terra.
- É verdade. E sem as ligações de hidrogénio também não.

6- COMENTA ESTA AFIRMAÇÃO DO PEDRO

- A sôtera disse também que o ar estava cheio de moléculas de vapor de água - continuou a Anita - eu acredito, embora não as veja. É verdade que essas moléculas andam muito depressa ?
-É. Olha o termómetro indica 20°C e o barómetro 760 mmHg. Já te digo qual é o valor da velocidade média das moléculas de vapor de água aqui no quarto. Pelas minhas contas é aproximadamente 637 m/s.

7- JUSTIFICA COM CÁLCULOS A RESPOSTA DO PEDRO

8- E JÁ AGORA VOU DETERMINAR O VALOR MÉDIO DA ENERGIA TRANSLACIONAL MOLAR DAS MOLÉCULAS DE H_2O (g)

- Que grande energia ! - exclamou o Ambrósio ao saber o resultado. ... e se fossem moléculas de CO_2 ainda era maior, não era Pedro ?
- Está a ser nabo, Ambrósio !

9- PORQUE RAZÃO O AMBRÓSIO ESTAVA A SER NABO ?

- Ó namo podes encher-se este balão com a bomba da tua bicicleta? - pediu a Anita.
O Pedro começou a encher o balão e o Ambrósio levou as mãos à cabeça.
- Não enchas mais que ainda o rebentas! Que esquisito! Tanto o volume como a pressão aumentaram ! A lei de Boyle deve estar errada !
- Ambrósio és mesmo burro ! Então tu não vês que ...

10- QUAL DEVE TER SIDO A EXPLICAÇÃO DO PEDRO ?

O Pedro pegou num grande gás sobre o sistema solar.
- Diz aqui que a massa ~~do sistema~~ média do plasma gaseoso do centro do Sol é $0,7 \text{ g/cm}^3$ e que a sua massa volumica é 90 g/cm^3 . Em 20, digam-me que a pressão a que ele se encontra é da ordem dos $1,5 \times 10^{11} \text{ atm}$ ou 10^{11} atm !

- E depois ? - perguntou o Ambrósio.
- É giro ! Vou calcular a temperatura do plasma do centro do Sol.

11- QUE VALOR OBTIVE O PEDRO ?

CENA III (NO CORREDOR)

De repente começou a sair muito fumo do quarto de Albertina, a irmã mais velha do Pedro.
-Que grande fumagada! Parece que estão a assar chouriços! - disse, tossindo, o Ambrósio.
- É uma solução coloidal - respondeu o Pedro.

12- JUSTIFICA A AFIRMAÇÃO DO PEDRO INDICANDO O ESTADO FÍSICO DOS REACTIVOS DISPERSO E DISPERSIVO.

CENA IV (NO QUARTO DA ALBERTINA)

- Mas o que é isto ? - perguntou o Pedro ao ver aquela fumagada.
- Zanguei-me com o Ambrósio e estou a queimar as cartas dele - explicou a irmã.
- Eu quando me zanguei com a Niquelina - suspirou o Ambrósio - peguei no anel que ela me tinha dado, mais as cartas e um monte de fotografias e ... zás ! Tudo num balde cheio de uma solução de ácido nítrico 70% em massa e massa volumica $1,4 \text{ kg/dm}^3$!!! Eu sei porque vi no rótulo do frasco.

13- QUAL ERA A CONCENTRAÇÃO MOLAR DO ÁCIDO USADO PELO AMBRÓSIO ?

- Vesmo sem nasorado vou ao baile de máscaras da minha escola - exclamou a Albertina muito espantada - só não sei é como hei-de ir mascarada !
- Porque não te mascararas de molécula orgânica ? - perguntou muito sério o Pedro. Olha só para a pintura que estas tem.

(A) (B) (C) (D)

14- QUAL O NOME DESTES COMPOSTOS ?

A _____ C _____
B _____ D _____

... e pronto. Espero que se tenham divertido e que as notas sejam boas!

Polarimetria

M. E. MINAS DA PIEDADE *

Nesta secção do Química abordar-se-ão técnicas experimentais a um nível introdutório. A Polarimetria, que se descreve no presente número, faz parte de um conjunto de técnicas incluídas nas Acções de Formação em Métodos Instrumentais de Análise, destinadas a professores do ensino secundário, levadas a cabo pela SPQ em Outubro de 1992, na Escola Fonseca Benevides. Planeia-se ir descrevendo nos próximos números desta rubrica as restantes técnicas apresentadas nessas Jornadas.

M.E.M.P.

Quando um feixe de luz *polarizada linearmente* atravessa substâncias *opticamente activas* a sua direcção de polarização roda de um certo ângulo. O sentido e a grandeza da rotação (*poder rotatório óptico*) são característicos de uma dada substância e podem ser determinados com um *polarímetro*. O conhecimento do poder rotatório óptico permite identificar substâncias, determinar a quantidade em que estão presentes numa solução e contribuir para a sua caracterização estrutural. Este texto aborda resumidamente os princípios e as aplicações mais importantes da *polarimetria* em Química.

LUZ POLARIZADA LINEARMENTE

A luz comum pode ser descrita como um feixe de ondas electromagnéticas. A cada uma destas ondas está associado um campo eléctrico, \vec{E} , que oscila, com uma frequência fixa, num plano perpendicular à direcção de propagação (Figura 1a), de modo que a amplitude de oscilação de \vec{E} se encontra igualmente distribuída pelos planos que contêm a direcção de propagação do feixe (Figura 1b).

Para explicar a existência de luz polarizada é costume invocar o facto de o campo eléctrico associado a um feixe luminoso ser uma grandeza vectorial podendo ser resolvido em duas componentes, \vec{E}_x e \vec{E}_y . Admite-se ainda que qualquer destas pode oscilar independentemente à mesma frequência do campo \vec{E} . Desde que \vec{E}_x e \vec{E}_y se

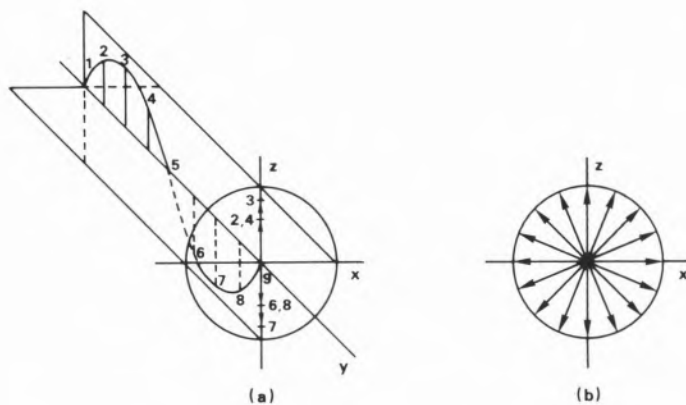


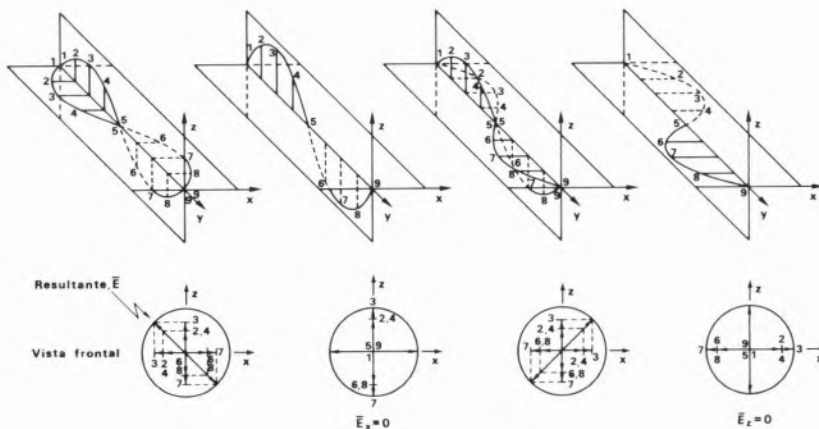
Figura 1 – Amplitude do campo eléctrico associado a um feixe de luz monocromático não polarizado. Em (a) mostra-se a componente de um feixe de luz não polarizada. Neste tipo de radiação, existem infinitos componentes cuja projecção no círculo dá origem à vista frontal representada em (b).

encontrem em fase, isto é, desde que as oscilações segundo os eixos dos x e dos y atinjam os seus máximos e mínimos no mesmo instante, o vector \vec{E} oscilará ao longo de uma linha recta no plano perpendicular à direcção de propagação do feixe (Figura 2). Quando um feixe luminoso é constituído por ondas em que \vec{E} oscila segundo uma única direcção diz-se que a luz está *polarizada linearmente* (também se emprega o termo polarizada segundo um plano). Se \vec{E}_x e \vec{E}_y não oscilarem em fase mas a defasagem for constante, em vez de polarização linear observa-se polarização circular ou polarização elíptica (Figura 3). Estes outros tipos de

polarização podem ser aplicadas em estudos de dicroísmo circular, um método experimental que não será aqui abordado [1].

Certos materiais, como os filtros *Polaroid*, apenas são transparentes à luz polarizada segundo uma direcção especial, conhecida por *eixo óptico* do material. Se um feixe de luz não polarizada for observado através de um par de filtros *Polaroid* (Figura 4), verifica-se que a intensidade luminosa é máxima quando os respectivos eixos ópticos estão paralelos (posição de transmissão máxima, $a'b'$) e mínima quando se dispõem perpendicularmente (posição de extinção). É este fenómeno que está na base do funcionamento de um *polarímetro*.

Figura 2 – Quatro exemplos de luz polarizada linearmente.



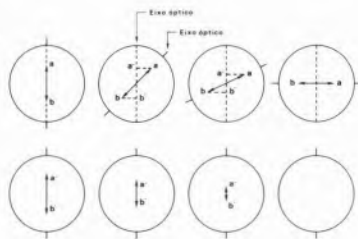


Figura 4 – Interação da luz com um par de discos polarizadores. O eixo óptico de um dos discos está indicado a cheio e o do outro a tracejado. $\bar{a}\bar{b}$ é a amplitude da onda incidente e $\bar{a}'\bar{b}'$ a amplitude da onda transmitida.

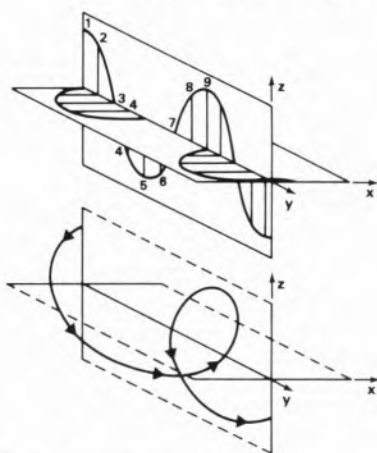


Figura 3 – Luz polarizada circularmente.

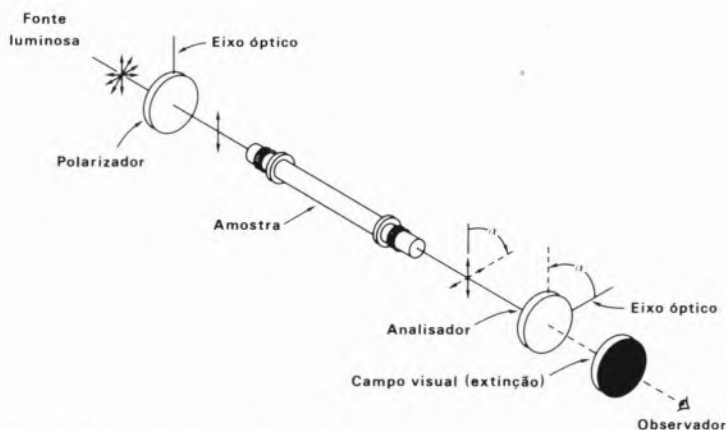


Figura 5 – Componentes básicos de um polarímetro.

POLARÍMETRO

Os componentes principais de um polarímetro são (Figura 5): uma fonte de luz monocromática não polarizada, um polarizador, uma célula contendo a amostra, um analisador e um detector. Os polarímetros mais comuns, trabalham com luz visível e, neste caso, a detecção é visual. A polarimetria não está no entanto limitada à zona do visível, existindo aparelhos adequados a outras zonas do espectro electromagnético [2]. À saída da fonte, a luz ainda não polarizada encontra o polarizador, fixo, de onde emerge polarizada linearmente. Em seguida, atravessa a amostra e, se esta não for opticamente activa, o plano de polarização da luz permanece inalterado. A intensidade, I , do feixe transmitido pelo analisador varia de acordo com a lei de Malus [2,3,4]:

$$I = I_0 \cos^2 \alpha \quad (1)$$

sendo I_0 a intensidade do feixe incidente e α o ângulo formado pelos eixos ópticos do polarizador e do analisador. Nestas condições, observa-se extinção quando o eixo óptico do analisador estiver perpendicular ao do polarizador (Figura 6). Colocando uma amostra opticamente activa entre o polarizador e o analisador, a direcção de polarização da luz que sobre ela incide altera-se e, para que se verifique nova extinção, é necessário rodar o analisador. Solidária com este, existe uma escala que permite medir o

ângulo de rotação em relação à posição inicial.

A detecção visual da posição de extinção é pouco precisa pois a variação da intensidade luminosa transmitida pelo analisador por grau de rotação é mínima nessa zona (Figura 6). Para evitar este inconveniente os polarímetros dispõem geralmente de um sistema de penumbra, ou isofotoestático [2,3], em vez de um polarizador simples. O princípio de funcionamento de um sistema de penumbra pode ser explicado com o auxílio das Figuras 7 e 8. Na Figura 7 está representado um prisma de Jellet-Cornu, um dos vários dispositivos de penumbra disponíveis. Este é constituído por dois prismas polarizadores de luz colocados lado a lado, formando os respectivos eixos ópticos um ângulo de 45°. Quando a luz emitida pela fonte atravessa este sistema de prismas geram-se dois feixes polarizados, com as direcções de polarização a 45°. O campo visual (tornado circular com o auxílio de um diafragma) fica assim dividido em duas zonas, sendo cada uma destas iluminada por um dos feixes. Rodando o analisador produz-se a extinção total do feixe emergente de um dos prismas quando os eixos ópticos do analisador e desse prisma se encontram a 90°. O campo visual do segundo prisma permanecerá iluminado (Figura 8).

Voltando a rodar o analisador de 45° em relação à posição anterior, verifica-se a situação inversa (Figura 8). Para uma dada posição do analisador a intensidade das duas metades do

campo visual será igual e é esta *posição de penumbra* que se toma como referência para leitura da rotação (Figura 8). O dispositivo de penumbra permite melhorar a sensibilidade das leituras pois a detecção deixa de se efectuar numa das extremidades da curva representada na Figura 6; e, por outro lado, a comparação simultânea de duas intensidades é mais fácil para o olho humano.

A necessidade de utilização de luz monocromática nos polarímetros prende-se com o facto de a rotação óptica variar com o comprimento de onda [1,2]. Esta variação está na base da construção de um outro tipo de aparelhos, os espectropolarímetros, que não serão aqui abordados [2]. De entre as várias fontes disponíveis, a mais comum é, sem dúvida, a lâmpada de vapor de sódio, acompanhada por um sistema de filtragem que permite isolar o duplete da risca D ($\lambda=589.0$ e 589.6 nm).

ROTAÇÃO ESPECÍFICA

A rotação da luz polarizada linearmente por substâncias opticamente activas mede-se em graus e representa-se normalmente por α . α depende de vários factores como a temperatura, T , a distância percorrida no interior da amostra (percurso óptico), l , a concentração, C , e, conforme acima referido, depende também do comprimento de onda da radiação incidente, λ . Para tornar possível a comparação entre o poder rotatório de substâncias

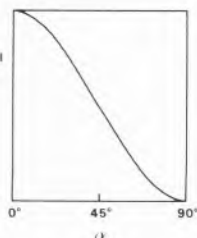


Figura 6 – Variação da intensidade luminosa transmitida pelo analisador com o ângulo entre a direcção de polarização da luz incidente e a direcção de extinção do analisador.

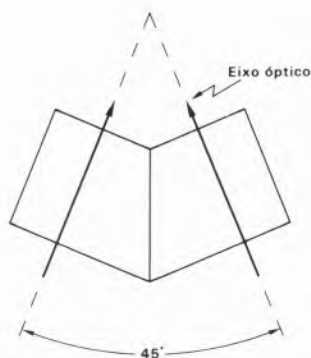


Figura 7 – Sistema de penumbra com um ângulo de 45° entre os eixos ópticos dos dois prismas.

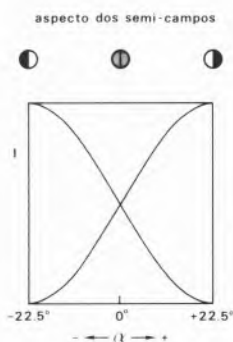


Figura 8 – Variação típica da intensidade luminosa observada em cada semi-campo com a rotação do analisador, para um sistema de penumbra com um ângulo de 45° entre os eixos ópticos dos dois prismas.

diferentes é costume definir a rotação específica ou o poder rotatório específico, $[\alpha]_{\lambda}^T$, dado pela equação 2:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lC} \quad (2)$$

Nesta equação, α é a rotação observada, expressa em graus, l é o percurso óptico em dm e C a concentração em g cm⁻³. A rotação específica só é independente da concentração do soluto para soluções muito diluídas. Assim, é geralmente necessário indicar a concentração correspondente a um dado valor de $[\alpha]_{\lambda}^T$, para que este possa ser usado na identificação de uma substância. No caso de um líquido puro, a concentração C é substituída na equação 2 pela densidade. A rotação específica é normalmente referida à risca D do sódio e a T=20 °C, sendo representada por $[\alpha]_D^{20}$. Por convenção, a rotação no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio (levógira ou l) é negativa; a rotação no sentido inverso (dextrógira ou d) é positiva. A rotação

específica de inúmeras substâncias opticamente activas encontra-se compilada, por exemplo, na referência [5].

A variação da rotação específica com a temperatura é aproximadamente linear, podendo, no entanto, o declive desta variação diferir consideravelmente de substância para substância. Por exemplo, a rotação específica de uma solução de ácido tartárico pode variar cerca de 10% por grau celsius. No caso da sacarose, essa variação é inferior a 0.1% por grau. Uma outra medida da rotação, que também por vezes se emprega, é a rotação molar, $[M]$, dada pela equação 3:

$$[M] = \frac{M[\alpha]}{100} \quad (3)$$

onde M representa o peso molecular.

APLICAÇÕES DA POLARIMETRIA

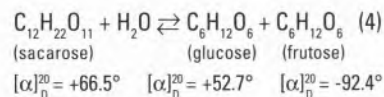
Análise Qualitativa. A rotação específica é uma propriedade característica de uma substância opticamente activa, que pode ser utilizada para a identificar, tal como o ponto de ebulição, o ponto de fusão, ou o índice de refração. A polarimetria tem sido bastante utilizada na identificação de substâncias opticamente activas como alguns aminoácidos, esteróides, alcalóides e hidratos de carbono.

Determinação Estrutural. [6] Neste tipo de aplicação mede-se a variação de rotação óptica que acompanha uma dada transformação química. A partir deste dado, e utilizando correlações empíricas estrutura-rotação, estabelecidas com base em compostos bem caracterizados, pode obter-se informação estrutural sobre um composto desconhecido. Este método tem sido particularmente usado para estudar a estrutura química de esteróides e hidratos de carbono.

Análise Quantitativa. As medidas polarimétricas podem ser utilizadas para analisar quantitativamente compostos opticamente activos. Para isso recorre-se a curvas de calibração empíricas do tipo rotação-concentração. Muitos polarímetros permitem efectuar leituras directas da concentração de um hidrato de carbono utilizando a Escala Internacional dos Açúcares.

Cinética Química. O doseamento quantitativo de compostos opticamente activos pode também ser utilizado em estudos não estritamente

analíticos como, por exemplo, na determinação da velocidade de uma reacção. Um exemplo clássico deste tipo de aplicação é o estudo cinético da hidrólise da sacarose em meio ácido:



Esta reacção ocupa um lugar de destaque na história da Química, pois considera-se que o estudo da sua velocidade realizado por Wilhelmy em 1850 [7] marcou o início da Cinética Química [8]. Inicialmente a solução contém apenas sacarose que é dextrógira ($[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ$). Como o poder rotatório específico da glucose ($[\alpha]_D^{20} = +52.7^\circ$) é inferior ao da frutose ($[\alpha]_D^{20} = -92.4^\circ$), quando a reacção termina existe uma mistura levógira de frutose e glucose. O valor de rotação α medido para a solução ao longo do tempo, reflecte a concentração de cada um dos componentes (equação 2) e pode assim ser utilizado para estudar a cinética desta reacção.

REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIA

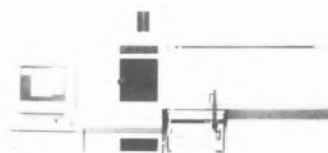
- [1] D. A. Skoog, D. M. West, *Principles of Instrumental Analysis*; Holt, Rinehart and Winston; New York, 1971.
- [2] *Physical Methods of Chemistry*, Part III C: Polarimetry; A. Weissberger, B. Rossiter eds.; Wiley-Interscience; New York, 1972.
- [3] H. Willard, L. Merrit, Jr., J. Dean, *Análise Instrumental*; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1973.
- [4] Malus, E. L. *Mem. Soc. Arcueil*, **1**, (1808) 113.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th Ed.; R. C. Weast ed.; CRC Press, Boca Raton, 1987-88.
- [6] *Treatise of Analytical Chemistry*; Volume 6, Part I; I. M. Kolthoff, E. B. Sandell eds.; Interscience; New York, 1965; Cap. 71.
- [7] L. Wilhelmy, *Ann. Physik. Chemie (Poggendorf)*, **81**, (1850) 413; *ibid.* 449.
- [8] H. Klostergaard, *J. Chem. Educ.*, **53**, (1976) 298.

*Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex

UNICAM

Unicam 8765 Multiview System

- Óptica de alta performance.
- Ambiente de alta performance.
- Dynamic data exchange via excel.
- Auto-controlo performance automático.



Unicam Soft Drinks Auto-Analiser

- Determina até 10 componentes em menos de um minuto (Aspartame, cafeína, sacarina, etc.).
- Ao contrário do HPLC, identificam-se saborizantes particulares com pouca ou nenhuma preparação.
- Geração de reportes automática.

Unicam 8620 Tablet Dissolution Monitoring System

- Software multitasking.
- Fluxo contínuo e rápida leitura.
- Medição de liberação programada.
- Reportes compreensíveis e simples.
- Seis canais independentes para investigação.
- Uso simples e precisão.
- Ótima relação preço/qualidade.

Unicam 7000 - ICP

- ISO 9000.
- A solução para análise de metais de forma rápida, confiável e simples.
- Aparelho de bancada/Software simples de usar.
- Monocromador e chelle de alta eficácia.
- Medição no pico exacta.
- Nebulizador de alta performance, até com alta concentração de sólidos dissolvidos.
- Áreas de aplicação: Petroquímica, Ambiente, Geologia, Solos, Fundições, etc.



Unicam Crystal System

- ISO 9000.
- Os últimos avanços em desenvolvimento do HPLC.

- Detector Diode Array de alta resolução e sensibilidade.
- Bombas de desenho electromecânico de alta precisão.
- Software de avançada tecnologia para desenvolvimento de método: melhora resultados, reduz tempo e custos.



Espectrofotômetro de Absorção Atômica Modelo: 919

- Inigualável performance.
- Os menores limites de detecção.
- Ambiente windows - multitasking - excel.
- Análise multielemento totalmente automatizada.
- Sistema de cuvets de forno de vida prolongada (dez vezes a vida da cuvete normal a custo muito menor).
- Confiabilidade.

Contacto:

UNICAM,
R. Actriz Adelina Fernandes, 13-A
2795 Linda-a-Velha, Tel. 4140325
ou Telefax 4140357

Novo sistema de tratamento de dados para cromatografia KONIKROM

KONIK INSTRUMENTS apresenta o seu novo sistema de tratamento e armazenamento de dados para cromatografia com capacidade para processar até 16 canais, com 8 pares de detectores independentes entre si, permitindo o processamento de sinais de 8 cromatógrafos com 2 detectores cada um deles.

O sistema é baseado em uma interface de altas prestações com um

conversor A/D de 22 bits e uma velocidade de amostragem de 100 Hz.

O programa informático corre sobre um PC com processador 80386 e em ambiente Windows, o que lhe confere uma grande comodidade e versatilidade de manejo e visualização dos cromatogramas em tempo real. Ademais, o programa oferece múltiplas possibilidades na análise de dados com:

- controle total da integração (por intervalos de tempo ou individualmente para cada pico)
- calibração multinível com várias funções de ajuste
- possibilidade de definição do relatório de análise por parte do utilizador
- exportação de dados para folhas de cálculo, processadores de texto, etc.

Novo cromatógrafo de gases KONIK HRGC 3000 Série C

O novo cromatógrafo de gases KONIK HRGC-3000 C incorpora os tradicionais conceitos KONIK de modularidade e capacidade de modernização permanente, um forno de arrefecimento mais rápido (de 250 °C a 50 °C em 5 minutos a uma temperatura ambiente de 18 °C) otimizado para colunas capilares.

Ao injector capilar multimodo foi adicionada a opção de purga de septo, mediante válvula controlada pelo microprocessador, a qual previne a perda ou discriminação de voláteis.

Foi incorporada uma versão do detector de condutividade térmica (TCD) para colunas capilares e foram redesenhados os detectores FID, ECD e NPD para facilitar a sua manutenção e, simultaneamente, normalizar de forma cabal a sua fabricação.

O novo módulo de controle apresenta um monitor alfanumérico de 20 caracteres e 11 indicadores de estado do equipamento, oferecendo uma elevada facilidade de programação de cada parâmetro e visualização de estado na execução do programa de tempe-

raturas. O novo KONIK HRGC-3000 C incorpora também uma nova interface bidireccional RS-232.

A grande facilidade com que se adaptam válvulas de injeção e comutação no chassi, bem como a facilidade de controle das mesmas através do microprocessador, permite abordar a normalização de configurações optimizadas para análises específicas na

indústria petroquímica (destilação simulada, análise de gases de refinaria, normas ASTM e UOP, etc.). Esta mesma facilidade permite abordar diversas soluções de controle de processos. Por último, a Série C do KONIK HRGC-3000 é fornecida em duas versões: 220 V/50 Hz para a Comunidade Europeia e 110 V/60 Hz para exportação para os Continentes Americano e Africano.



KONIK em cromatografia de líquidos



catálogo de 12 páginas descreve de forma detalhada as características desta linha de HPLC, cujo nível de automatização e prestações de conjunto sobre 7 anos do seu lançamento não foram ainda igualadas por qualquer outra marca.

KONIK oferece uma linha completa de detectores, entre os quais se destaca o de varrimentos espectrais, similar ao de fotodíodos, dispondo porém de maior sensibilidade e eliminando qualquer tipo de degradação fotoquímica.

O novo HPLC-500B consiste num cromatógrafo isocrático modular, configurável como equipamento de gradientes quaternários, controlado por microprocessador e disponível em versão biocompatível/iónica. O equipamento inclui uma bomba de duplo pistão assimétrico, com compensação automática da compressibilidade, câmara

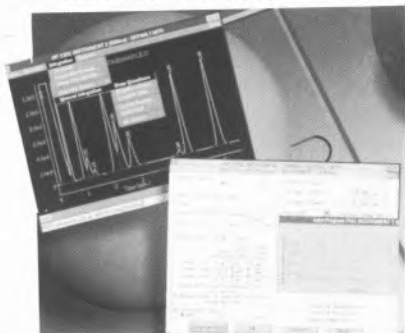
de auto-lavagem de pistões, sensor de pressão e válvula de purga. O cromatógrafo opera com uma gama de fluxos de 10 ul/min a 8 ml/min com uma precisão melhor que 0.05% e a uma pressão máxima de 500 atm. O equipamento básico inclui um sistema de desgasificação por aspersão de hélio e injector e, opcionalmente, forno de colunas, microprocessador e controle de gradientes de composição e de fluxo. Os materiais em contacto com os solventes são aço 316, elementos cerâmicos, rubi, safira, vespel e teflon. O equipamento mede apenas 650 x 400 x 450 mm.

A Série B dos cromatógrafos de líquidos KONIK-500 HPLC com monitor alfanumérico e interface bidireccional RS-232 foi recentemente apresentada, com grande sucesso, na Pittsburgh Conference, a maior exposição mundial de equipamento científico. Um novo

Contacto:

KONIK,
Rua Conde Redondo, 13-A-c/v
1100 Lisboa
(Tel.: 01-57 57 87; Fax: 01-57 58 47)
ou Porto (Tel./Fax: 02-370 29 20)

**Chemstation
modelo 3365 série II da
"Hewlett-Packard"**



Para tratamento de dados, aquisição e/ou controlo do seu cromatógrafo gasoso, líquido, MSD, ultra violeta visível e IRD: grande variedade de softwares.

**Novo SFC
modelo da
"Hewlett-Packard"**

**Uma nova era
na cromatografia
supercritical**

Combinação da selectividade das separações por HPLC com a alta

sensibilidade e potência dos detectores de GC, oferecendo a possibilidade de



screening de amostras complexas o que até agora só era possível usando GC e HPLC.

Controle completo do sistema por PC usando Microsoft Windows.

**Detector de massa 5972A
para GC**

Detector de massa de alta sensibilidade em EI e CI.

Software operativo de qualidade superior, fácil aprendizagem e uso de Microsoft Windows.

Possibilidade de automação completa usando 7673A LS e GC 5890 série II da "Hewlett-Packard".



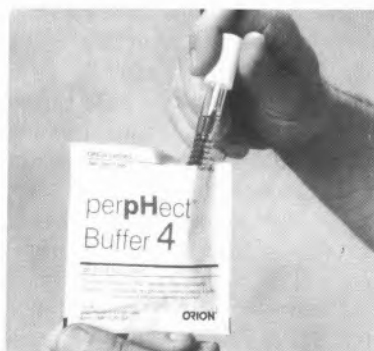
**No GC modelo 5890
série II**

- Controlo electrónico da pressão (EPC) tanto para os injectores como para os detectores.

Possibilidade de automação completa usando 7673A LS e Chemstation 3365 série II.

Contacto:
SOQUÍMICA, Sociedade de
Representações de Química, Lda.
R. Coronel Santos Pedroso, 15
1500 Lisboa
Tel. 7165160 - Telefax 7165169

Soluções padrão (Buffers) perpHect



A Orion orgulha-se de introduzir um produto complementar na sua gama de pH - **PherpHect buffers** - que vêm implementar a precisão de qualquer sistema de medida de pH.

As **PherpHect buffers** são soluções padrão líquidas de uso único e prontas a usar. Não é necessária diluição ou reconstituição. Simplesmente insere-se o eléctrodo de pH na embalagem de solução e calibra-se o sistema de pH com uma solução precisa em qualquer momento! (uma

das maiores queixas de laboratórios é a possível inexactidão de soluções padrão previamente abertas).

Até ao momento o maior interesse nestas soluções tem partido de:

- Testes ambientais em que a rendibilidade é um requisito;
- Laboratórios farmacêuticos onde a qualidade é essencial;
- Laboratórios onde a precisão é necessária.

Mesmo em laboratórios onde grandes volumes de soluções padrão de pH são consumidos, as soluções PherpHect têm estado a ser utilizadas para verificação das embalagens grandes.

As soluções PherpHect são fornecidas em embalagens de 10 ou de 25 e a linha é completada com a solução de lavagem, para lavar os eléctrodos entre as amostras e as soluções padrão, para evitar contaminações:

A gama disponível é a seguinte:

Código Descrição

- 910410 PherpHect buffer 4, embalagem de 10
- 910425 PherpHect buffer 4, embalagem de 25
- 910710 PherpHect buffer 7, embalagem de 10
- 910725 PherpHect buffer 7, embalagem de 25
- 911010 PherpHect buffer 10, embalagem de 10
- 911025 PherpHect buffer 10, embalagem de 25
- 911110 PherpHectrinse, embalagem de 10
- 911125 PherpHectrinse, embalagem de 25

Contacto:
E.R.T. - Equipamentos e Reparações Técnicas, Lda.
Rua Dr. João Couto, 6, R/C-C
Tel. (01) 7141780/7142066/7162068
Fax (01) 7145674

Programa SigmaPlot

Software de gráficos científicos

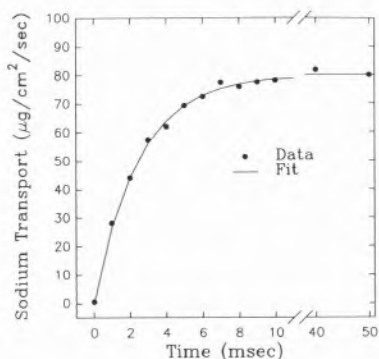
EURICO C. C. MELO *

Talvez porque sou do tempo em que os computadores serviam para fazer contas, e apenas eram usados em tarefas impensáveis de realizar à mão, continuo ainda avesso a utilizá-los em trabalhos em que se mostram incapazes de competir em velocidade e rigor com os métodos clássicos.

Nos últimos 2-3 anos a situação tem melhorado substancialmente no que respeita aos processadores de texto. O trema voltou a ser banido das palavras portuguesas e a viscosidade voltou a poder representar-se por η . Mas no que respeita à apresentação gráfica de dados científicos as firmas produtoras de software têm-se mostrado madras. Quantas folhas de cálculo nem sequer dispõem da opção de gráficos XY no meio de uma orgia de camemberts e pizzas? Quantos programas gráficos lhe dão possibilidade de representar as datas em esquimó(?) mas nem um χ^2 zinho se deixam convencer a escrever?

O programa SigmaPlot na sua versão 4.1 contrasta com este software de costas viradas à ciência e produz gráficos científicos com verdadeira qualidade de publicação constituindo, se não o substituto do desenhador, pelo menos uma aproximação razoável. É

Fig. 1 – Gráfico exemplificativo das possibilidades básicas do SigmaPlot 4.1. Embora tendo excepcionais possibilidades sob o ponto de vista de representações, observe-se que o desenho das letras é de qualidade muito inferior àquela a que estamos habituados nos programas mais dirigidos a “encher o olho” do que a cabeça.



certamente complexo, e eu desaconselho vivamente o seu uso ocasional, mas para aquele que com frequência tem que fazer gráficos para publicar considero-o uma boa escolha. Veja o exemplo da Figura 1. Nela encontra muitos dos aspectos que tornam a realização de um gráfico científico em computador uma dor de cabeça.

A inclusão de letras gregas (todas) e expoentes nos títulos dos eixos, a definição independente da espessura de traço de títulos, eixos, numeração das escalas, marcas nos eixos, etc., as escalas controláveis manualmente com total liberdade e ainda a possibilidade de mudar de escala a meio de um eixo, são características difíceis de encontrar num só programa. Repare-se também que os eixos se cruzam antes da origem como é da norma quando existem pontos experimentais sobre os eixos. Todas estas “facilidades” não são fáceis de conseguir porque cada um destes pormenores é uma opção sua. Praticamente todos os “defaults” existentes no programa pode ser ultrapassados manualmente. Tomemos como exemplo a numeração dos eixos. Dados os valores máximo, mínimo e da divisão, a numeração é posta automaticamente em cada marca. Pode porém escolher de quantas em quantas marcas é colocado o número, qual a notação deste número, a sua precisão e

Fig. 2 – Exemplo de regressão linear indicando os intervalos de confiança.

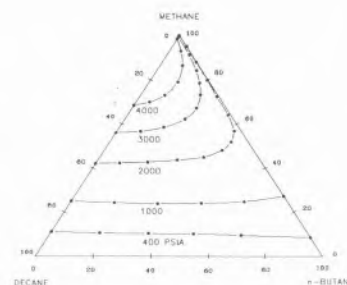
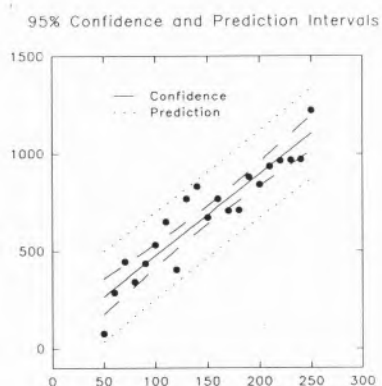


Fig. 3 – Diagrama ternário feito em SigmaPlot 4.1.

escala, um prefixo, ou sufixo, etc. Se, mesmo assim, não encontrar o formato que lhe convém pode simplesmente escrever uma lista dos valores, texto ou expressões e dizer ao programa para as usar no local adequado da escala dos eixos. Pode ainda, evidentemente, numerar a escala usando o modo texto colocando este adjacente à escala onde lhe aprouver.

Os pares XY, em número que pode ir até 65K pontos, provêm de uma espécie de folha de cálculo rudimentar, não porque com ela se não possam fazer cálculos complexos mas porque não tem a simplicidade de utilização de uma folha de cálculo comercial. Uma linguagem de programação própria e alguns programas de minimização de desvios a funções não lineares vêm incluídos no programa dando uma total flexibilidade de uso. Um exemplo de ajuste é apresentado na Fig. 2.

Os algoritmos disponíveis “de smoothing” como um spline ou polinômios de grau até 10 não se mostram suficientes para muitas tarefas. A inclusão de polinômios de Tchebichev poderia conduzir a melhores resultados em muitos casos. Devo confessar que pessoalmente, quando se trata de construir uma “linha para guiar a vista”, prefiro a cobra de desenhador ou um bom conjunto de curvas francesas. Não só é mais rápido, como evita a ilusão de que se trata de uma análise de dados experimentais.

Outra limitação do SigmaPlot é a falta de regularidade no traçado de tracejados. Deve ser humilhante para um computador correr um programa

que se atrapalha mais do que eu a espaçar um traço-ponto. Se no caso de "smoothing" temos a possibilidade de escrever uma rotina que substitua a existente incluída no programa, o que acontece com os tracejados não é ultrapassável. Trata-se portanto de um importante defeito que se espera ver corrigido na novas versões.

Para melhor ajuizar das potencialidades deste software adicionamos a Fig. 3. Diagramas ternários são o dia-a-dia de alguns químicos e o SigmaPlot 4.1 pensou neles.

De facto, este programa é produzido por uma companhia que se dedica exclusivamente a soft e hardware científicos, Jandel Scientific, e a sua produção reflecte o conhecimento das necessidades do mercado. A nova versão, que ainda não possui, já faz gráficos 3D o que também é, sem dúvida, importante.

A composição de múltiplos grá-

ficos numa só página é um dos pratos fortes deste programa. Eixos comuns, "inserts" ou eixos múltiplos num só gráfico são fáceis de manusear desde que se entendam os conceitos com que foi constituído o programa. Para o SigmaPlot, GRAPH é o grande objecto (página) que contém TEXT e PLOTS. Estes últimos são entidades autónomas resultantes da justaposição de AXIS, LINES, POINTS e TEXT. A interacção entre estes diferentes elementos é muito flexível, o que constitui o segredo das potencialidades deste utilitário.

O SigmaPlot constitui para mim a fracção gráfica de um dos meus sonhos. Qual é ele? Pois ter uma **Folha de Cálculo Científica**. Isto é, um programa cuja interface com o utilizador tivesse a mesma simplicidade de uma folha de cálculo comercial mas que, para além de dispor de funções intrínsecas poderosas como ter um Matlab™ ou Mathematica™, pudesse também

usar funções definíveis pelo utilizador em C e/ou FORTRAN. A secção gráfica de tal programa seria então muito bem confiada ao SigmaPlot.

Em conclusão, o SigmaPlot 4.1 não substitui o desenhador nem em qualidade do produto final, nem em versatilidade, nem em tempo gasto por si. Porém, se a química o aborrece, se gosta de brincar com computadores ou se tem um daqueles gráficos que provocam no seu desenhador um olhar que lhe dá vontade de desistir da inclusão do gráfico no artigo, é a vítima ideal para o SigmaPlot. Vai ver que não fica desiludido e dará o devido valor à sabedoria popular que, mesmo antes de haver computadores pessoais, dizia: "Depressa e bem não faz ninguém".

** Instituto Superior Técnico e Centro de Tecnologia Química e Biológica*



Espectrofotómetro

UV-VIS CADAS 100.

ENGENHOSAMENTE SIMPLES
EM ANÁLISE DE ÁGUAS

SIMPLESMENTE ENGENHOSO
NA RESPOSTA AOS MAIS COMPLEXOS
PROBLEMAS ANALÍTICOS



DR LANGE

 **labNORMA**

Equipamento de controlo de qualidade e investigação, lda.

RUA INFANTARIA, 16, 41 - 2.º 1200 LISBOA
TELEFONES 69 24 14 - 69 24 31 FAX 65 62 62

Cristais líquidos

JOAQUIM J. MOURA RAMOS *

O PARADOXO

Estamos familiarizados com o facto de as diferentes substâncias poderem existir em mais do que um estado de agregação. Estes estados de agregação (o sólido, o líquido e o gasoso são os mais correntes) diferem uns dos outros pelo facto de as moléculas, em cada estado, estarem dotadas de diferentes graus de ordem (ou desordem). Um sólido (cristalino ou amorfo) consiste num arranjo mais ou menos rígido das moléculas: estas ocupam determinadas posições fixas e dificilmente saem delas. Num cristal, essas posições definem um arranjo caracterizado por uma grande regularidade. Na rede cristalina as moléculas podem vibrar mas ocupam posições bem definidas e têm orientações também bem definidas. Num cristal as moléculas possuem, pois, ordem posicional e ordem orientacional, e isto resulta de serem muito fortes as forças atractivas que existem entre elas. Os cristais são muitas vezes duros e difíceis de deformar e, por isso, para destruir a rede de um cristal é preciso uma intervenção externa decidida.

Um líquido é muito diferente de um cristal. Aí as moléculas nem ocupam posições fixas, nem permanecem orientadas segundo uma determinada direcção. Ao difundirem-se, as moléculas chocam umas com as outras, alterando a direcção do seu movimento. O grau de ordem presente num líquido é, pois, muito inferior àquele que existe num cristal. Contudo, ainda existem forças atractivas entre as moléculas de um líquido e essas interacções são suficientemente fortes para que elas se mantenham próximas umas das outras. A prova disso é que é difícil comprimir um líquido; e é esta propriedade que permite construir sistemas hidráulicos diversos, como os dos travões dos automóveis. É também por isso que a densidade de um líquido se mantém constante, apesar de ele assumir a forma do recipiente que o contém. No entanto, devido aos movimentos aleatórios das moléculas de um líquido, as forças intermoleculares não se adicionam umas às outras de forma tão eficaz

como acontece num cristal. Por isso, as moléculas não guardam posições relativas fixas, por isso o líquido flui e muda de forma em resposta a pequenas forças exteriores.

O líquido e o cristal são pois estados da matéria muito díspares e, deste ponto de vista, a designação **cristal líquido** surge como paradoxal: poderá alguma coisa ser ao mesmo tempo líquida e cristalina? Este paradoxo é, como veremos, apenas aparente. Quando aprofundamos o nosso conhecimento sobre as coisas, chegamos invariavelmente à conclusão de que elas não são tão simples e lineares como à primeira vista pareciam ser. Processo contraditório este, o do conhecimento das coisas, em que estas nos vão surgindo como mais simples, por um lado, porque desvendados vão sendo alguns mistérios e caprichos da natureza, e como mais complicadas, por outro lado, porque revelada vai sendo também a sua complexidade e as suas sutilezas intrínsecas. É neste contexto que se insere o paradoxo dos cristais líquidos. Até ao princípio deste século os estados sólido, líquido e gasoso eram considerados os únicos estados da matéria; hoje sabe-se porém que a realidade é bem mais complexa. Um plasma, por exemplo, é um estado da matéria bem diferente daqueles. Se se aquecer uma substância a uma temperatura muito elevada (e neste contexto isso significa vários milhares de kelvin), os movimentos aleatórios, as colisões, tornam-se tão violentas que os electrões, que em condições "normais" estariam ligados aos núcleos atómicos ocupando as respectivas orbitais, são arrancados ao campo atractivo do núcleo e não se conseguem recombinar com ele. A matéria é, nessas condições, constituída por iões positivos (átomos que perderam um ou mais electrões) e electrões incapazes de se recombinarem devido à temperatura tão elevada. Esta situação corresponde a um estado da matéria com propriedades específicas, e é a este estado que se chama plasma. Os cristais líquidos constituem também um novo estado da matéria que procuraremos caracterizar a seguir.

A HISTÓRIA

Entre 1850 e 1890 foram descritas na literatura científica várias observações "estranhas" que são como que precursoras da descoberta dos cristais líquidos como novo estado da matéria. Uma delas dizia respeito à observação ao microscópico de amostras de origem biológica. Estas amostras, sendo fluidas, apresentavam um comportamento, em luz polarizada, característico dos cristais. Otto Lehmann foi um físico alemão de Karlsruhe que se interessava pelo processo de cristalização das substâncias. Para isso construiu um microscópico de luz polarizada dotado de um dispositivo que permitia o aquecimento e arrefecimento controlado das amostras. Com este aparelho ele verificou que determinadas substâncias não cristalizavam a partir de um líquido transparente, mas que formavam primeiro uma fase amorfa leitosa que só por arrefecimento ulterior cristalizava. Vários investigadores notaram ainda que algumas substâncias derivadas do colesterol exibiam cores diversas à medida que eram arrefecidas. O químico W. Heintz, que se interessava pelas propriedades das gorduras naturais, verificou, por volta de 1850, que a estearina apresentava um comportamento pouco usual no seu processo de fusão: tornava-se translúcida a 52°C, completamente opaca a 58°C e finalmente transparente a 62.5°C. Esta modificação a 62.5°C foi descrita como correspondendo a um segundo ponto de fusão. Nenhum destes investigadores suspeitava que aquilo que estavam a observar era um novo estado da matéria. É ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer que é atribuída a autoria da descoberta dos cristais líquidos.



Figura 1: Friedrich Reinitzer: o mérito da descoberta das propriedades líquidas cristalinas.

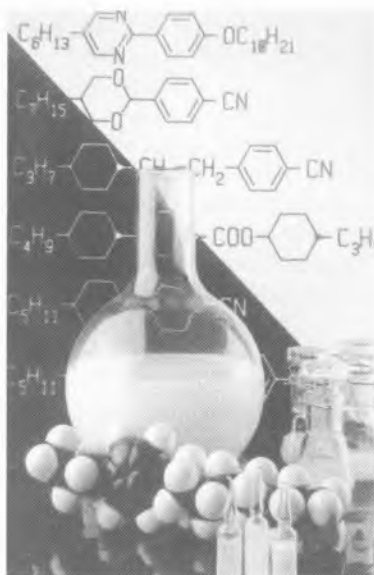


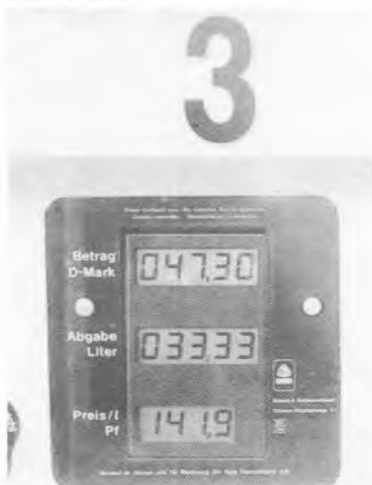
Figura 2: O líquido branco-leitoso é uma mistura de moléculas alongadas que apresentam propriedades líquidas cristalinas.

Em 1880 ele estudava a fusão do benzoato de colesterilo e verificou que esta substância apresentava dois pontos de fusão: a 145.5°C transformava-se num fluido leitoso e a 178.5°C esse fluido tornava-se transparente. Reinitzer referiu também as mudanças de cor que haviam sido observadas por outros investigadores que trabalhavam com derivados do colesterol: uma cor azul aparecia quando o líquido transparente se tornava turvo e uma cor violeta surgia antes deste cristalizar. Reinitzer teve o mérito de formular para si próprio uma interrogação simples mas que se veio a revelar importantíssima no futuro: que significa na realidade a existência de dois pontos de fusão ou, por outras palavras, se o sólido funde a 145.5°C o que é que funde a 178.5°C ? Reinitzer conhecia o trabalho de Lehmann com o seu microscópio de luz polarizada e enviou-lhe algumas amostras para estudo. Lehmann realizou muitos estudos com o benzoato de colesterilo, assim como com outras substâncias que recebia de outros investigadores, e foi gradualmente adquirindo a convicção de que aquele líquido turvo era uma fase fluida uniforme¹ que tinha a propriedade de interagir com a luz polarizada da forma como o faziam os cristais. Primeiro chamou-lhes cristais macios, depois cristais fluidos. Mais tarde, a combinação característica de propriedades, fluidez como os líquidos e propriedades ópticas semelhantes às dos cristais, levou Lehmann a chamar-lhes finalmen-

te **cristais líquidos**. Lehmann foi a figura dominante na investigação sobre cristais líquidos no início deste século. Foi ele quem observou que uma superfície sólida em contacto com uma substância líquida cristalina pode induzir no cristal líquido uma orientação segundo uma dada direcção. Esta observação teve importância decisiva na posterior concepção dos mostradores à base de cristais líquidos. Foi também ele quem primeiro observou que existiam cristais líquidos com comportamentos diferentes. Outra personalidade importante neste contexto foi o químico alemão Daniel Volander que trabalhava em Halle. Foram os seus investigadores que observaram pela primeira vez que uma mesma substância podia apresentar diversas fases líquidas cristalinas e foi também ele quem sugeriu que a forma molecular alongada era um requisito importante para que uma substância apresentasse propriedades líquidas cristalinas.

Foi por outro lado George Friedel, em 1922, quem propôs o esquema classificativo dos cristais líquidos utilizando as palavras **esméctico**, **nemático** e **colestérico** (ver páginas seguintes) e quem se apercebeu de que os cristais líquidos podem ser facilmente orientados na presença de um campo eléctrico. De 1922 até à 2.ª Guerra Mundial foram acontecendo outros avanços no conhecimento dos cristais líquidos. Os estudos por raios-X mostraram sem ambiguidade que esta fase é mais ordenada que os líquidos e menos

Figura 3: Os mostradores digitais à base de cristais líquidos têm uma vasta aplicação em relógios, calculadoras, painéis de bordo de automóveis, etc. Aqui mostra-se um desses mostradores numa bomba de gasolina.



que os sólidos. Os estudos de dispersão da luz permitiram perceber por que razão as substâncias neste estado se apresentam como translúcidas. O "grau de ordem" foi quantificado através de um parâmetro, o chamado **parâmetro de ordem**, o que teve uma considerável importância no desenvolvimento posterior da teoria das fases líquidas cristalinas.

Apesar de alguns avanços pontuais significativos, a investigação em torno dos cristais líquidos avançava a ritmo lento desde o princípio deste século e, nos anos que se seguiram à 2.ª Guerra Mundial, essa investigação



Figura 4: Os cristais líquidos em arquitectura e na construção civil: o painel do meio está no seu estado opaco ao passo que os painéis laterais estão transparentes. Um simples interruptor faz a mudança.

chegou mesmo a um estado de certa estagnação. Esta situação era provavelmente consequência de uma aparente falta de aplicações previsíveis para estas substâncias. Os cristais líquidos permaneciam assim numa situação de vida suspensa, como a Bela Adormecida, à espera de um Príncipe Encantado que lhes viesse restituir a vida activa. Foi só na década de 60 que surgiram, não um, mas dois príncipes encantados que estiveram na origem de um forte ressurgimento do interesse dos investigadores pelos cristais líquidos. O primeiro foi um americano chamado James L. Ferguson, então empregado na Westinghouse em Pittsburgh, que se apercebeu de que alguns cristais líquidos (chamados colestéricos) po-

¹ Na época muitos investigadores opunham-se a esta ideia e defendiam tratar-se de uma mistura ou emulsão de duas substâncias ou fases distintas.

diam ser usados como sensores de temperatura. O segundo, George Heilmair da Radio Corporation of America (RCA) em Princeton, descobriu a chamada "dispersão dinâmica" da luz através dos cristais líquidos na presença de um campo eléctrico. Na sua comunicação à *2nd International Conference on Liquid Crystals*, realizada na Kent State University em Agosto de 1968, Heilmair apresentou o primeiro mostrador à base de cristais líquidos capaz de funcionar à temperatura ambiente e isto constituiu o prenúncio de um novo período de desenvolvimento tecnológico e de forte ressurgimento do interesse científico por estas substâncias. A novidade então veiculada era que estas são susceptíveis, ora de permitir, ora de impedir, a transmissão da luz através delas, e isto em função apenas de uma modificação (*switching*), tecnologicamente banal, de determinadas condições físicas.

A investigação que se seguiu teve um papel importante na compreensão do comportamento cooperativo das moléculas e da forma como a estrutura molecular influencia esse comportamento. O florescimento da investigação em torno dos cristais líquidos conduziu à produção de mostradores para relógios, calculadoras, equipamento de escritório, computadores, televisões miniatura, painéis de bordo de automóveis, janelas e paredes que podem passar de transparentes a opacas, etc.. Outras aplicações incluem tensioactivos, termómetros de cristais líquidos, polímeros líquidos cristalinos de elevada resistência mecânica. O progresso na compreensão das fases líquidas cristalinas conduziu também a um esclarecimento do funcionamento da membrana celular, assim como à compreensão de algumas doenças como a arteriosclerose e alguns tipos de anemia.

O QUE SÃO...

A palavra **fase** designa um estado de agregação específico da matéria. **Transições de fase** são pois mudanças de estado de agregação. As fases líquidas cristalinas costumam designar-se por **mesofases** por se situarem entre a fase sólida e a líquida. O miristato de colesterilo é uma substância que, tal como o benzoato de colesterilo estudado por Reinitzer no

século passado, apresenta uma fase líquida cristalina numa certa gama de temperaturas (de 71 a 85°C). Na figura 5 apresenta-se o diagrama de fases à pressão atmosférica, assim como uma representação esquemática das diferentes fases.

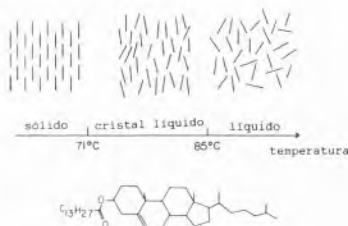


Figura 5: O diagrama de fases do miristato de colesterilo.

Quando um sólido funde para dar um líquido, há uma perda, quer da ordem posicional, quer da ordem orientacional que eram características do sólido. Quando um sólido funde para dar um cristal líquido, a ordem posicional perde-se (o cristal líquido flui) mas a ordem orientacional é parcialmente mantida. Esta ordem orientacional do cristal líquido não é tão perfeita quanto a do sólido; naquele as moléculas tendem a permanecer mais tempo orientadas segundo uma dada direcção do que segundo qualquer outra. Esta direcção preferida chama-se o **director** do cristal líquido.

Para apresentar fases líquidas cristalinas uma substância tem que obedecer a certos requisitos à escala molecular. O mais importante destes é porventura a anisotropia da forma molecular: para apresentar propriedades líquidas cristalinas uma substância deve ter uma forma anisotrópica, isto é, discótica ou alongada. É essa anisotropia que confere às moléculas uma tendência a orientarem-se umas relativamente às outras, mesmo na fase fluida². Para além disso, as moléculas devem apresentar uma certa rigidez na região central: é pouco provável que uma molécula flexível (como é o caso, por exemplo, dos alcanos lineares) apresente propriedades líquidas cristalinas. Pelo contrário, uma certa flexibilidade nas extremidades parece ser vantajosa: esta flexibilidade parece permitir a uma dada molécula posicionar-se mais facilmente entre as outras moléculas.

Do ponto de vista das suas aplicações, as moléculas dos cristais líquidos devem também apresentar uma

distribuição anisótropa das suas cargas eléctricas, isto é, ser polares. Isto permite alterar a orientação molecular natural da substância líquida cristalina através da aplicação de campos eléctricos. Como resultado da ordem orientacional que os caracteriza, os cristais líquidos têm um comportamento óptico de cristal uniaxial. As suas propriedades são anisótropas e não podem portanto ser descritas por um escalar mas sim por um tensor. É esta anisotropia das propriedades físicas dos cristais líquidos, consequência da sua anisotropia à escala molecular, que está na origem das suas aplicações nomeadamente nos mostradores digitais.

A ordem orientacional de um cristal líquido, a direcção de orientação preferencial das suas moléculas, é definida pelo **director**. O grau ou extensão dessa ordem é definida pela média da função $(3\cos^2\theta - 1)/2$ em que θ é o ângulo formado pelo eixo de cada molécula com o director:

$$S = \langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \rangle$$

Este parâmetro S é chamado **parâmetro de ordem** do cristal líquido. Dado que $\cos 0^\circ = 1$, S tomará o valor 1 se a ordem orientacional for total. Pelo contrário, na ausência total de ordem orientacional S será nulo. Como é natural, o parâmetro de ordem varia de substância para substância, e tende a diminuir quando a temperatura aumenta.

Uma fase líquida cristalina tem propriedades intermédias entre a líquida e a cristalina. Mas a qual delas se assemelhará mais? Dado que o cristal líquido flui, a resposta parece óbvia: um cristal líquido assemelha-se mais a um líquido do que a um cristal. Esta ideia é ainda reforçada pela observação de que as entalpias associadas às transições sólido/cristal líquido são substancialmente superiores às das transições cristal líquido/líquido isotrópico³. Da mesma maneira que um líquido se assemelha mais a um sólido do que a um gás,

² Percebe isto quem já viu (ou imagina) o transporte, rio abaixo, de troncos de árvores flutuantes: devido à sua forma alongada, estes tendem a orientarem-se paralelamente uns aos outros.

³ No caso do miristato de colesterilo, por exemplo, essas entalpias são respectivamente de 65 cal/g e 7 cal/g.

entre outras coisas porque as entalpias de fusão são sempre muito inferiores às de vaporização, também um cristal líquido se assemelha mais a um líquido isotrópico do que a um cristal. Quando um sólido passa a cristal líquido ele perde grande parte da ordem que possuía e apenas guarda um grau de ordem ligeiramente superior àquele que o líquido possui. Esta pequena quantidade de ordem perde-se então quando o cristal líquido passa a líquido isotrópico. Pequena diferença esta que separa o cristal líquido do líquido isotrópico, diferença sutil que durante tanto tempo nos ocultou a personalidade, no entanto forte, das fases líquidas cristalinas.

... AS MESOFASES

Na fase líquida cristalina as substâncias preservam um pequeno grau de ordem, de consistência, de regularidade orientacional. Esta regularidade pode apresentar formas diferentes, isto é, o arranjo molecular na fase líquida cristalina obedece a topologias diversas o que dá origem a fases com natureza diferente. Conhecem-se essencialmente três tipos de fases líquidas cristalinas que são designadas por *esmética*, *nemática* e *colestérica*.

A fase *esmética* é aquela que

apresenta um maior grau de ordem. Caracteriza-se não apenas por um pequeno grau de ordem orientacional, mas também por um pequeno grau de ordem posicional. Num cristal líquido esmético as moléculas tendem não só a orientarem-se preferencialmente segundo o director, mas também a disporem-se segundo camadas (ver figura 6). Melhor dizendo, uma pequena maioria das moléculas de um cristal líquido esmético tendem a posicionar-se em planos regularmente espaçados ou, dito ainda de outra maneira, uma dada molécula tende a passar ligeiramente mais tempo nesses planos do que fora deles.

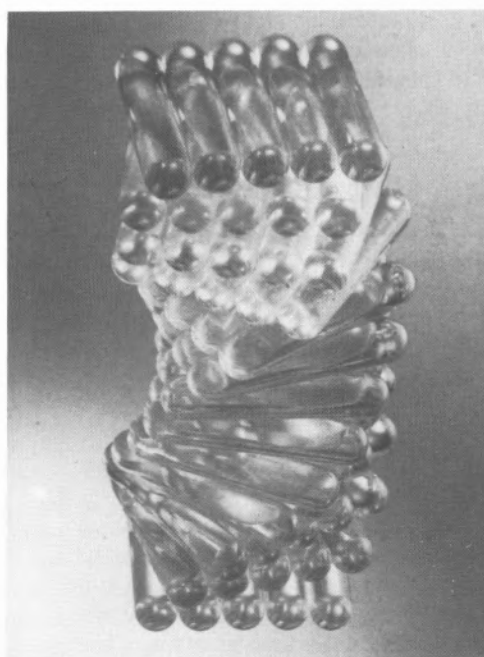
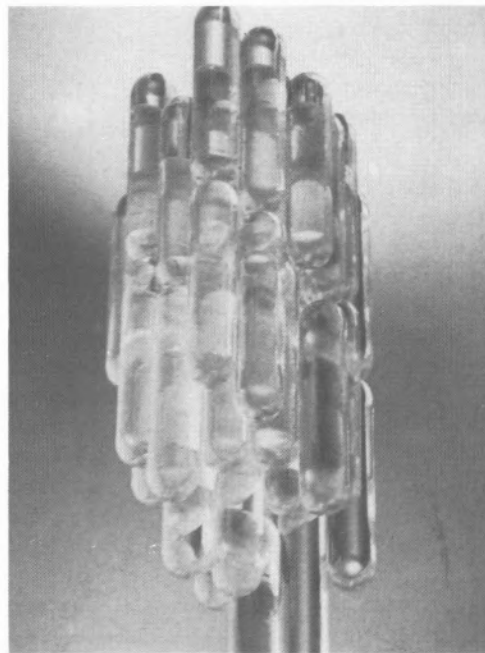
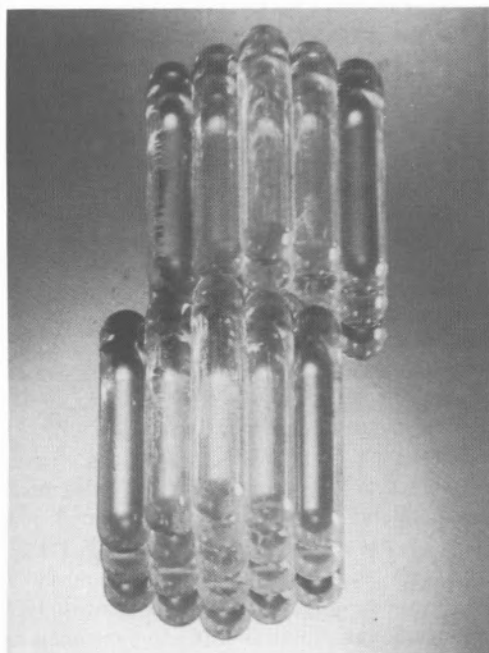


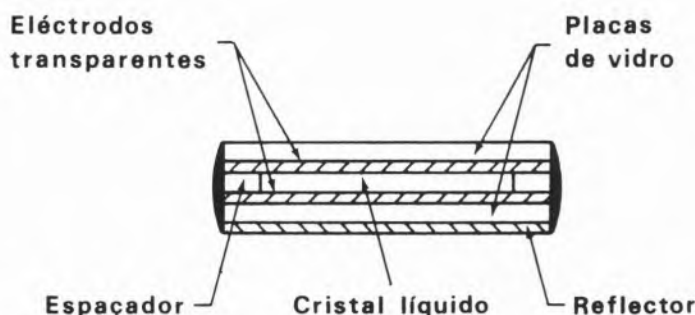
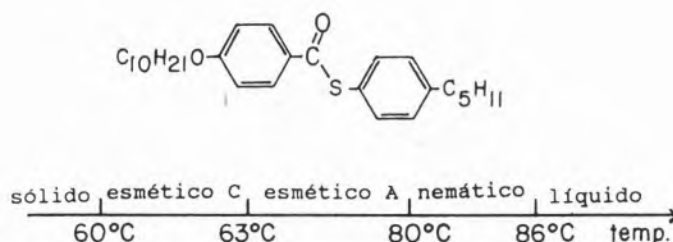
Figura 6: Na fase esmética as moléculas tendem a dispôr-se segundo camadas sucessivas.

Figura 7: Na fase nemática apenas existe ordem orientacional.

Figura 8: Na fase nemática quiral (colestérica) as moléculas de uma dada camada fazem um certo ângulo com as da camada adjacente, daí resultando uma estrutura helicoidal.

Num cristal líquido *nemático* não existe a ordem posicional que caracteriza os *esméticos*. As respectivas moléculas apresentam forças intermoleculares e formas moleculares que tendem a alinhá-las preferencialmente de forma paralela umas às outras e segundo o director, mas não há qualquer definição de camadas como acontecia na fase *esmética*. Na fase *nemática* as moléculas têm mais liberdade de se moverem segundo o seu eixo longitudinal (ver figura 7). As fases *nemáticas* são as que têm sido mais extensivamente usadas nas aplicações, tanto nos mostradores à base de cristais líquidos como nos monitores planos de televisão, e isto porque o comportamento destas fases na presença de um campo eléctrico é mais fácil de controlar devido ao seu menor grau de ordem, à sua menor rigidez.

Uma situação diferente é aquela em que as moléculas de cristal líquido tendem a orientar-se umas relativamente às outras, não de forma paralela, mas segundo um pequeno ângulo. Esta situação pode ocorrer, quer como consequência da forma molecular que não permite um alinhamento estritamente paralelo das moléculas, quer como consequência de uma topologia particular do campo das forças intermoleculares. Neste caso, o director não tem uma posição fixa no espaço como acontecia nas fases líquidas cristalinas atrás referidas, mas roda através da amostra; as moléculas formam camadas paralelas, mas cada camada apresenta, relativamente à adjacente, um certo ângulo de rotação daí resultando uma estrutura helicoidal (ver figura 8). Um parâmetro importante que caracteriza esta estrutura helicoidal é o seu **passo** que é a distância, segundo o eixo da hélice, ao fim da qual o director efectua uma rotação completa. O facto de muitos derivados do colesterol apresentarem este tipo de topologia levou a baptizar de *colestéricas* estas fases líquidas cristalinas, mas uma designação mais rigorosa será a de fase *nemática quiral*. A estrutura helicoidal confere a estas fases propriedades ópticas excepcionais. Muitas destas substâncias são termocrómicas, isto é, mudam de cor à medida que a temperatura varia. Isto acontece porque o passo da hélice depende da temperatura (a hélice distende-se quando a temperatura aumenta) e isso



afecta a interacção da fase *nemática quiral* com a radiação.

Uma mesma substância pode apresentar-se em diferentes fases líquidas cristalinas, mas as fases *nemática* e *nemática quiral* são mutuamente exclusivas, isto é, se uma substância for *nemática* numa dada gama de temperaturas, ela não pode ser *nemática quiral* noutra gama de temperaturas. Pelo contrário, um cristal líquido pode ser *esmético* numa dada gama de temperaturas e apresentar uma fase *nemática* (ou *nemática quiral*) a temperaturas mais elevadas. É o que acontece com o 4-n-pentilbenzenotio-4'-n-deciloibenzoato cujo diagrama de fases à pressão atmosférica se apresenta na figura 9.

As fases líquidas cristalinas são um estado da matéria muito subtil e essa subtilidade origina uma grande variedade de comportamentos. Em luz polarizada é possível distinguir vários tipos de fases *esméticas* e *colestéricas*. Neste texto de carácter muito genérico não entraremos, no entanto, no pormenor dessas variantes.

A DIVERSIDADE

Até agora falámos de substâncias de baixo peso molecular que, em determinadas gamas de temperatura, apresentam fases líquidas cristalinas. Estes cristais líquidos designam-se por *termotrópicos* porque as mesofases são geradas por variações de temperatura.

Figura 9: Diagrama de fases à pressão atmosférica e estrutura molecular do 4-n-pentilbenzenotio-4'-n-deciloibenzoato.

Figura 10: Representação esquemática da célula de um mostrador à base de cristais líquidos. O reflector só está presente se a célula for usada no modo de reflexão.

Mas, para além dos cristais líquidos termotrópicos de baixo peso molecular, existem polímeros que exibem comportamento líquido cristalino. Estes polímeros têm sido objecto, na última década, de intensa investigação e apresentam-se como materiais muito promissores do ponto de vista das suas aplicações potenciais. A natureza dos materiais poliméricos é tal que é possível construir polímeros com uma enorme diversidade estrutural e uma consequentemente grande variedade de propriedades. A copolimerização, isto é a possibilidade de produzir polímeros que alternam na sua cadeia monómeros de natureza química diferente, aumenta espectacularmente a diversidade das propriedades observadas neste tipo de materiais. Os polímeros líquidos cristalinos reúnem em si as propriedades ópticas características dos cristais líquidos de baixo peso molecular e as boas propriedades mecânicas dos polímeros, e é essa associação de propriedades que constitui o prenúncio das suas aplicações (ver bibliografia).

Para além dos cristais líquidos termotrópicos existe um outro tipo de substâncias que dá origem a fases

líquidas cristalinas quando dissolvidas numa certa gama de concentrações. Neste caso, a fase líquida cristalina depende da concentração de um constituinte em solução e designa-se por *liotrópica*. O tipo mais corrente de cristais líquidos liotrópicos consiste numa solução aquosa de moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas constituídas por grupos terminais de propriedades opostas no que respeita à afinidade para com a água: uma extremidade hidrofóbica e outra hidrofílica. Os exemplos mais importantes são o das moléculas de detergentes e o dos fosfolípidos. A capacidade dos detergentes para dissolverem as gorduras e a sujidade está directamente relacionada com as estruturas ordenadas que as respectivas moléculas formam em água. Os fosfolípidos também formam estruturas ordenadas que estão presentes em todos os sistemas biológicos, incluindo a membrana celular. Os cristais líquidos liotrópicos são pois importantes pela sua relevância em biologia, mas são também importantes do ponto de vista tecnológico, sobretudo pela sua utilização como surfactantes.

Os cristais líquidos caracterizam-se pois por uma grande diversidade estrutural, que se traduz numa enorme diversidade de aplicações. Não se pretende, com este texto, mais do que introduzir o leitor leigo nesta área relativamente nova da Química-Física dos cristais líquidos, e não cabe pois, neste texto, fazer uma descrição mais extensa dessa diversidade. A aplicação mais difundida dos cristais líquidos é a que consiste na sua utilização em mostradores para relógios, calculadoras electrónicas, painéis de bordo de automóveis, etc.... Apesar da enorme difusão destas aplicações, o utilizador (seja ele leigo ou não do ponto de vista da formação científica) não conhece, na generalidade, o modo de funcionamento destes mostradores à base de cristais líquidos. Tentaremos em seguida dar, de forma muito simplificada, uma explicação desse funcionamento.

OS MOSTRADORES

A peça fundamental de um mostrador à base de cristais líquidos é a célula que contém o material líquido cristalino. Esta célula (esquemáticamente representada na figura 10) consiste simplesmente em dois eléctrodos transparentes que não são mais do que

placas de vidro sobre as quais foi depositado um filme condutor transparente (óxido de zinco ou óxido de índio).

Os mostradores à base de cristais líquidos de primeira geração baseavam-se no princípio da dispersão dinâmica e para funcionar neste modo era necessário que o cristal líquido contivesse determinadas impurezas iónicas. Ao aplicar um campo eléctrico apropriado nos eléctrodos, as moléculas de cristais líquidos orientam-se paralelamente a estes. Se a tensão aplicada for aumentada, os iões das impurezas migrarão através da amostra perturbando a ordem previamente existente. Nas regiões da amostra em que o campo mais intenso não foi aplicado e a ordem se mantém, a amostra mantém-se transparente e a luz é transmitida. Pelo contrário, naquelas regiões em que houve migração de

impurezas e a ordem local foi destruída a amostra torna-se turva e a luz é dispersa. Assim se cria um contraste entre zonas turvas e transparentes, que permite a representação de números e símbolos. Nos mostradores baseados neste princípio da dispersão dinâmica há necessidade de inverter regularmente a polaridade dos eléctrodos para evitar a acumulação de cargas sobre estes. Para a representação de números, letras e outros símbolos, um mostrador necessita de ter os eléctrodos dotados de uma concepção que permita que o contraste entre as regiões transparentes e as turvas dê origem às representações pretendidas. Na figura 12 representam-se três concepções diferentes de mostradores. Quer se trate de mostradores de segmentos (a e b na figura) quer de mostradores de matriz de pontos (c na figura) as repre-

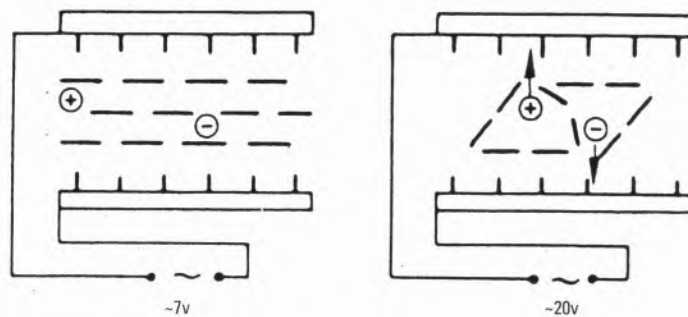


Figura 11: A dispersão dinâmica num mostrador à base de cristais líquidos.

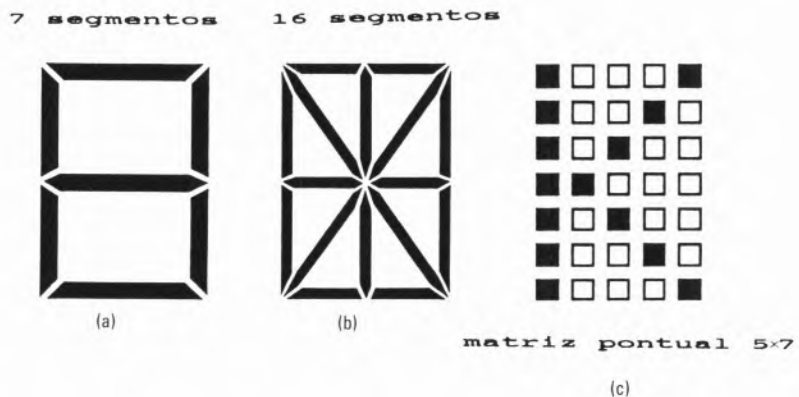


Figura 12: Diferentes configurações de um mostrador de cristais líquidos. Com este tipo de mostrador podem representar-se algarismos e letras.

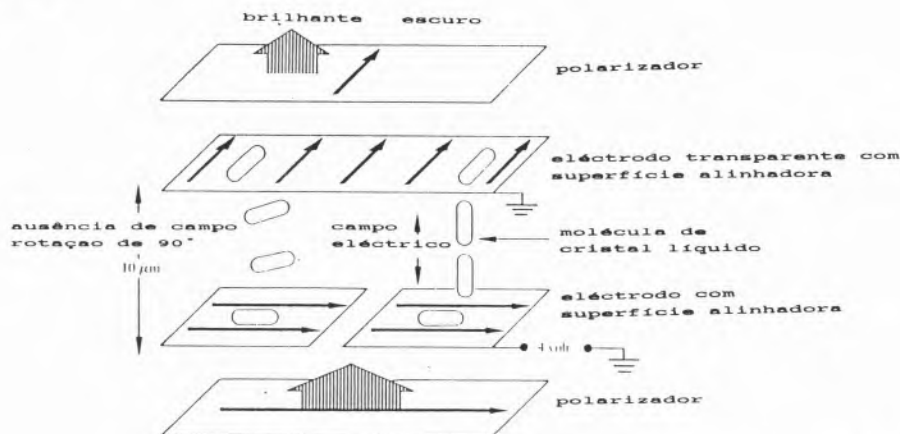


Figura 13: Princípio de funcionamento de um mostrador TNC.

sentações obtidas resultam da activação selectiva, com o campo eléctrico, das diferentes regiões.

A segunda geração de mostradores à base de cristais líquidos opera de acordo com um princípio diferente designada por "twisted nematic cell" (TNC). A vantagem deste tipo de mostradores é sobretudo a de se conseguir um contraste muito superior ao dos mostradores baseados na dispersão dinâmica. A diferença fundamental é o facto de se introduzirem polarizadores cruzados no exterior de cada uma das placas de vidro dos eléctrodos. Como se vê na figura 13, a luz incidente na parte inferior da célula é polarizada numa dada direcção. Para além disso, as superfícies dos eléctrodos em contacto com o cristal líquido foram tratadas de forma a induzir neste um alinhamento paralelo à superfície: na direcção esquerda-direita no eléctrodo inferior e na direcção anterior-posterior no eléctrodo superior. Nestas condições, o director do cristal líquido nemático que preenche a célula é forçado a rodar de 90° ao longo da espessura da célula. Esta rotação do director é semelhante à que ocorre num cristal líquido colestérico e tem como efeito provocar uma rotação do plano de polarização da luz à medida que esta se propaga através da célula. No seu trajecto, a luz rodou o seu plano de polarização de 90° e incide então sobre o segundo polarizador situado no eléc-

trodo superior e que permite passar a luz polarizada segundo essa direcção. A situação é muito diferente se um campo eléctrico tiver sido aplicado entre os eléctrodos. Neste caso, se o campo tiver intensidade conveniente, as moléculas de cristal líquido alinhar-se-ão preferencialmente na direcção do campo e o plano de polarização da luz que atravessa a amostra não sofrerá a rotação de 90° necessária para passar no segundo polarizador. Deste modo as áreas em que se aplicou o campo eléctrico surgem como escuras, ao passo que aquelas em que este não foi aplicado surgem como claras.

Existem muitas variantes destes mostradores TNC, assim como existem mostradores que operam segundo princípios diferentes. Estes aspectos de natureza tecnológica encontram-se descritos numa das referências bibliográficas.

O FUTURO

As aplicações dos cristais líquidos não se esgotam nos mostradores e nos termómetros. A indústria têxtil está muito atenta à possibilidade de utilização de cristais líquidos termocrómicos (que mudam de cor com a temperatura) no vestuário. Os polímeros líquidos cristalinos sugerem várias aplicações potenciais no campo da opto-electrónica. Mas a aplicação massiva que se antevê a relativamente curto prazo é no contexto do monitor plano para televisão, o ecrã de televisão que se pode pendurar na parede tal como um quadro ou uma fotografia. A substituição dos volumosos tubos de raios catódicos pelo ecrã plano de cristais líquidos traduz-se numa grande economia de espaço, mas também em vantagens para a vista dada a ausência

de cintilações na imagem. As dificuldades que ainda existem para a generalização deste sistema residem nos tempos de resposta relativamente longos dos cristais líquidos mais correntemente usados (que são da ordem dos milissegundos). Para além disso, o problema da dependência do contraste relativamente ao ângulo de visão, que observamos por exemplo nos mostradores das calculadoras, ainda não foi completamente resolvido. A solução para estes problemas pode emergir da descoberta recente de propriedades ferro-eléctricas em alguns cristais líquidos. Nestes, o tempo de resposta é da ordem dos microsegundos e é possível a síntese linha-a-linha de uma imagem de elevado contraste e com uma fraca dependência do ângulo de visão. No entanto existem ainda problemas de natureza científica e tecnológica a resolver: uma boa imagem implica um alinhamento uniforme das moléculas em toda a extensão do monitor, pelo que se impõe melhorar as propriedades dos cristais líquidos ferroeléctricos no que diz respeito ao seu tempo de resposta e à estabilidade da sua orientação.

PARA SABER MAIS...

P.J. Collings, *Liquid Crystals: nature's delicate phase of matter*, Adam Hilger, Bristol, 1990.

A.M. Donald, A.H. Windle, *Liquid Crystalline Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1992.

B.S. Scheuble, *Liquid Crystal Displays with High Information Content*, Kontakte (Merck, Darmstadt) 1989 (1), pgs 34-48.

* Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico

correção

No artigo da secção "moléculas" do número anterior onde se lê: "... uma hibridação *sp* corresponde a ângulos de 120°...", deve ler-se "...uma hibridação *sp*²...".

Átomos, Electrões e Mudança

ATOMS, ELECTRONS, AND CHANGE



Divulgar Ciência é muito mais difícil nos nossos dias do que em meados do século XIX. Michael Faraday, tão conhecido pelos seus dotes de comunicação como pela sua actividade de químico, provavelmente não conseguiria ter hoje audiências tão atentas na sua famosa série de conferências sobre a *História Química de uma Vela*. Especialmente se essas audiências fossem constituídas por pessoas sem um mínimo de iniciação científica. A Química, como todas as outras áreas da Ciência, desenvolveu-se imenso nos cerca de 140 anos seguintes às palestras de Faraday. Embora a sua base continue a ser empírica, a actividade laboratorial sofisticou-se a tal ponto que é hoje impossível, mesmo para um químico, conhecer com profundidade todas as técnicas de "tortura" das moléculas. Por outro lado, a Química tornou-se numa ciência onde se procura racionalizar os factos com base em mo-

Atoms, Electrons, and Change, por P.W. Atkins
Scientific American Library,
New York, 1991 (Distribuído
por W. H. Freeman and Co.,
20 Beaumont Av., Oxford OX1
2NQ, Inglaterra. £16.95).

delos dificilmente compreensíveis para os leigos – a Mecânica Quântica é hoje constantemente invocada para explicar o que se observa no laboratório. Todo este progresso criou uma linguagem, um modo de abordar os assuntos, que exigem muito treino, muita leitura, muita meditação, ao contrário das incipientes artes da química do tempo de Faraday, que pouco mais eram que pura observação.

As acções de divulgação de química elementar através de experiências mais ou menos espectaculares, seguidas ou não de interpretações simples, são ainda bastante úteis, em especial se dirigidas aos mais jovens, e não põem problemas especiais, para além de uma boa dose de imaginação do demonstrador. Já a divulgação de factos ou teorias da Química actual, pelas razões apontadas acima, é tarefa muito mais difícil. Há que definir o público a que se destina e escolher criteriosamente os assuntos e a linguagem a utilizar. No fundo, as regras são exactamente as mesmas que as que se têm em conta na escrita de um texto científico e na preparação de uma conferência ou de uma aula. A grande questão é se é possível divulgar

Química moderna a pessoas totalmente alheias ao mundo científico, mesmo possuindo formação universitária (?), com o objectivo principal de as motivar a irem mais longe na busca dos factos ou na compreensão das teorias apresentadas (o que deve também ter-se em vista quando se escreve um livro de texto para alunos ou se dá uma aula...). Foi exactamente este o desafio que Peter W. Atkins enfrentou no seu livro mais recente, *Atoms, Electrons, and Change*. Retomando a ideia da História Química de uma Vela, o autor tenta introduzir os leigos às principais conquistas e preocupações da Química actual. E, como é seu hábito, consegue fazê-lo através de uma linguagem simples (mas sem omitir o "calão" mais relevante), de uma excelente escolha de exemplos e de magníficas ilustrações. Nos seus nove capítulos, *Atoms, Electrons, and Change* fala-nos da estrutura do átomo, de orbitais, da natureza de ligações químicas, de ácidos e bases, de reacções radicalares, de espontaneidade, de equilíbrio, de energias de activação, de mecanismos, de catálise, de dinâmica molecular, de reacções oscilantes, de reacções de adição e de substituição, de simetria, de reacções fotoquímicas e de fotosíntese. E tudo isto (e muito mais) em cerca de 200 páginas! Embora cada tópico seja abordado de forma necessariamente sintética, é explicado de forma clara, rigorosa e suficientemente exaustiva para que o conjunto apareça tão coerente como uma novela que se deseja percorrer sem intervalos. Como acontece com todos os anteriores livros de Peter Atkins,

ler *Atoms, Electrons, and Change* é um prazer e uma soberba fonte de inspiração para as nossas aulas. Interrogo-me, no entanto, se um leitor totalmente desprovido de formação científica conseguirá ser tão agarrado pelo livro. É que, no fundo, o público que o autor escolheu como alvo é idêntico ao que assistia às conferências de Faraday. Embora todos os assuntos sejam iniciados por uma introdução a um nível extremamente básico, o leitor acaba por confrontar-se com a esmagadora série de conceitos, de factos e de teorias da Química – os mesmos que, como se referiu acima, exigem muita meditação... Creio, por isso, que a melhor audiência para este livro não é o grande público, mas sim todos aqueles que mantêm um interesse na Ciência e que procuram uma visão global e digerida do que é a Química dos nossos dias.

Como acontece com qualquer obra, é fácil encontrar pontos de que se gosta menos. Por exemplo, no capítulo sobre espontaneidade e equilíbrio (*Contribution to Chaos*) há um esforço para usar apenas o conceito de entropia para explicar todas as observações. Teria talvez sido mais simples e rigoroso, e pelo menos tão pedagógico, recorrer também ao princípio do menor esforço – ou da minimização da energia. Mas este é, em minha opinião, um pormenor que não chega para retirar brilho ao novo livro de Peter Atkins e para me impedir de recomendar vivamente a sua leitura a alunos e a professores de Química.

J. A. Martinho Simões
Instituto Superior Técnico

Ciência em Portugal*

O Estado das Ciências em Portugal**



COMISSARIADO PARA A EUROPLÁIA 91 - PORTUGAL
**O ESTADO
 DAS CIÊNCIAS
 EM PORTUGAL**
 COORDENAÇÃO DE JOSÉ MARIANO GAGO



PUBLICAÇÕES DOM QUIXOTE
 0000 00000000000000

Estes dois livros sobre Ciência em Portugal, embora editados com um intervalo de um ano e sob diferentes chancelas, complementam-se e são fruto do mesmo acontecimento: a Europália 91. O primeiro, consideravelmente menor do que o segundo, pertence à colecção "Sínteses da cultura portuguesa" e pretende dar ao leitor, português ou não (existem versões em francês e inglês) uma visão concisa da história e estado actual das ciências no nosso país. O tratamento destes dois assuntos não é exaustivo, dado o espaço disponível, e apenas alguns aspectos são focados. Em particular, só é tratada a situação actual de quatro áreas científicas, consideradas talvez como representativas. Uma delas é a Química, discutida brevemente (em sete páginas) por A. Romão Dias (IST). Na opinião deste autor, as duas subáreas da Química mais desenvolvidas são a Química-Física (compreendendo Termodinâmica Química, Espectroscopia Molecular, Fo-

toquímica, Química Teórica, Cinética) e a Química Analítica, tendo a Química Inorgânica e a Química Orgânica menor expressão, e grandes carências na vertente preparativa, situação indesejável. Numa apreciação global da Química, constata-se um grande progresso nos últimos vinte anos, mas ainda um importante atraso em relação ao "grupo da frente", demonstrado por exemplo pelo número total de artigos publicados em revistas internacionais.

A análise bibliométrica do conjunto das ciências portuguesas é referida com maior pormenor noutro capítulo deste livro, da autoria de C. Marciano da Silva (FCT-UNL). Resulta deste estudo que a Química, apesar da produtividade modesta em termos europeus, só é suplantada internamente pela Medicina Clínica, em número total de publicações, e está ao mesmo nível da Física.

Esta ordem relativa das três ciências é a verificada a nível mundial e da CEE, com a particularidade de em Portugal a Química e a Física terem maior importância face à Medicina Clínica e ao conjunto das Ciências. O número médio anual de publicações por investigador é de cerca de 1/4 na Química, Ciências

Médicas e Biomédicas, contra 1/2 na Física (o mais elevado) e 1/20 nos outros campos. Para este indicador não é feita comparação com valores internacionais, o que seria sem dúvida de interesse.

"O Estado das Ciências em Portugal" resultou da conferência com o mesmo nome realizada em Bruxelas, em Dezembro de 1991, no âmbito da Europália. Alguns estarão ainda lembrados da conturbada sessão de abertura. Neste livro, Mariano Gago conseguiu reunir, em apenas alguns meses (menos do que o muitas vezes necessário para o volume de um ASI da OTAN) textos revistos de quase oito dezenas de autores, o que é só por si notável. No próprio dizer do organizador, o objectivo do livro é "devolver ao leitor uma imagem suficientemente aprofundada da ciência que se faz em Portugal, domínio a domínio, escrita por alguns dos seus principais protagonistas, onde, a par da identificação dos problemas que são objecto de investigação, se equacionam recursos, perspectivas, interrogações quanto ao futuro e programas de acção".

O capítulo IX da obra é dedicado à Química e Engenharia Química (esta última considerada uma

subárea de Química). Depois de uma curta introdução por A. Romão Dias (IST) em que o futuro da Química em Portugal é encarado com apreensão, encontramos subcapítulos sobre Engenharia Química (Alírio Rodrigues, FEUP), Química Inorgânica (J.D. Pedrosa de Jesus, U. Aveiro), Química Orgânica (Ana M. Lobo, FCT-UNL), Química-Física (Jorge C.G. Calado, IST) e Química Analítica (Maria de Lurdes Sadler S. Gonçalves, IST). A organização e extensão destes não é uniforme, sendo alguns panoramas gerais (Engenharia Química, Química Analítica, Química Inorgânica) e outras análises mais desenvolvidas (Química Orgânica e sobretudo Química-Física). Reconhecendo-se embora o importante esforço de síntese que estes trabalhos representam, resulta do conjunto a escassez de uma informação quantitativa e sistematizada presente por exemplo nos capítulos sobre Física e Matemática e que os objectivos supracitados faziam antever. Não obstante, "A Ciência em Portugal" e "O Estado das Ciências em Portugal" passam a constituir referência fundamental sobre a Química que se faz em Portugal.

M N B S

Livros Oferecidos

● *Education and Training in Chemistry in Europe*, The Royal Society of Chemistry, London, 1991.

● Maria de Lurdes S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, 2.ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.

Oferta da autora.

* Coordenação de J. Mariano Gago, *Imprensa Nacional, Lisboa, 1991*

** Coordenação de J. Mariano Gago, *Publicações D. Quixote, Lisboa, 1992*

MERCK

DISTINÇÃO PARA A EMPRESA QUÍMICA E. MERCK

ADIVISÃO DE REAGENTES RECEBE O CERTIFICADO DE QUALIDADE

A E. MERCK em Darmstadt é o primeiro fabricante de produtos químicos para laboratório na Alemanha, a receber para a sua Divisão de Reagentes, o ambicionado Certificado de Qualidade da DQS, "Sociedade Alemã para Certificados de Sistemas de Garantia de Qualidade", obedecendo às normas:

DIN ISO 9001.

Tal como esta empresa químico-farmacêutica comunicou, esta distinção significa que a *Divisão de Reagentes* dispõe de um sistema de garantia de qualidade que engloba a investigação, produção e vendas, e que corresponde às normas internacionais de elevado standard *DIN ISO 9001*.

A Divisão de Reagentes assume um lugar importante nas actividades do grupo Merck. A Merck oferece uma gama de *mais de 13 000 produtos para laboratório*, reagentes, preparações e aparelhos. A Merck considera-se assim não só fornecedora de produtos mas também de soluções completas para os problemas.

A qualidade de todos os serviços desta empresa é garantida pela investigação inovadora, orientada para a aplicação, pelas instalações de produção modernas e controladas por processos analíticos, bem como pela assistência especializada e individual prestada aos clientes, de acordo com a norma de qualidade DIN ISO 9001.

A garantia de qualidade não é algo novo para a Merck; em 1851 *Heinrich Emanuel Merck* foi o primeiro empresário a garantir pessoalmente a qualidade dos seus produtos, ao escrever a um dos seus clientes: "Garanto-lhe sempre a pureza dos meus preparados e assumo qualquer prejuízo que lhe possa surgir devido a qualquer impureza dos mesmos".

Em 1988 o Dr. Carl Krauch, especialista em química no laboratório de controle da Merck, foi o primeiro a definir cientificamente e exactamente o que é a Qualidade dos Reagentes para a Analítica, criando assim uma base comprovável e praticável para a definição de qualidade. Os "reagentes de pureza garantida" da Merck passaram a dar ao trabalho do analista a reprodutibilidade e a confiança que faltavam.

Neste sentido, a Merck entende o Certificado de Qualidade concedido pela DQS como consequência de uma consciência crescente de qualidade e ao mesmo tempo como uma obrigação para o futuro.

Merck Portuguesa, Limitada
Rua Alfredo da Silva, 3-C
1300 Lisboa
Telefone: 362 14 34
Telefax: 362 14 45



vórtice

Equipamentos Científicos, Lda.

Meteorologia e Geofísica



A reconciliação e a busca de equilíbrio entre a economia e o ambiente, a inventariação dos recursos naturais, a investigação agronómica e o controlo de qualidade dos materiais são necessidades crescentes no mundo de hoje.

A Vórtice fornece, instala e mantém sistemas de alta tecnologia que permitem medir, compreender e reagir.

Poluição do ar Análise de gás



Fisiologia vegetal



Hidrometria e Oceanografia



Aquisição de dados



Poluição da água



Auscultação de obras e teste de materiais

