

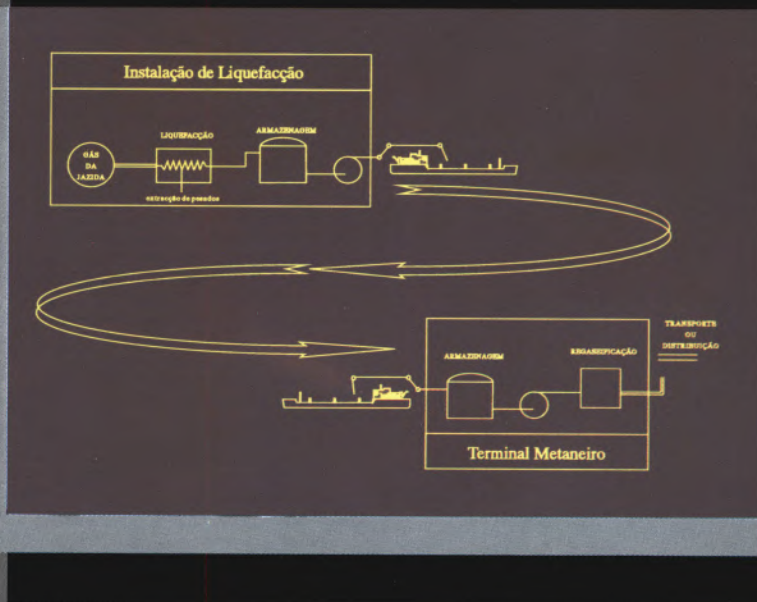
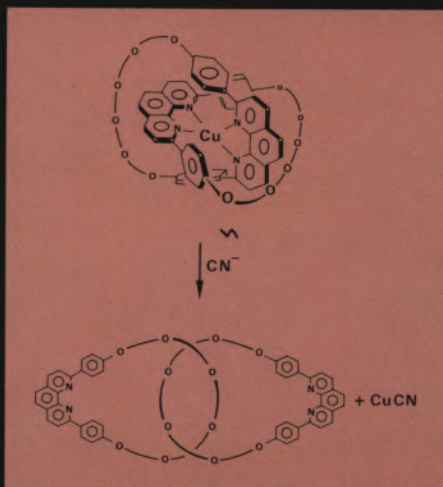
QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Em louvor
da síntese

Catenanos

Gás natural
Características
e aplicações





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 49 - Abril 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
Luís Moreira

Secretária de Redacção
Cristina Campos

Comissão Editorial
Jorge Calado (IST)
Alberto Romão Dias (IST)
Maria José Calhorda (IST)
Paulo Agostinho (ES de Porto Salvo)
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
Herminio Diogo (IST)
Maria da Conceição Mesquita (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: 3600 exemplares
Preço avulso: 1 500\$00
Assinatura anual (quatro números)
5 000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macaul);
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) Síntese de um catenano
b) Circuito do gás natural

1 notícias

5 notícias SPQ

9 notícias IUPAC

Bibliotecas Científicas **10** opinião

J. A. Martinho Simões

Como desenvolver **12**
a Indústria Química

Pedro Brito Correia

Gás Natural **14** artigos

Teresa Camilo Santos

Índices quânticos no **16**
estudo de reacções

André Melo

J. A. N. F. Gomes

Cromatografia de **20**
líquidos e Interface
LC-MS

Alexandre J. C. D. Brito

Paulo J. Salvador

Rafael B. Chust

Em louvor da Síntese **28**

Roald Hoffmann

Adivinhas em Química **32** ensino

João Carlos M. Paiva

Potenciometria **34** técnicas
experimentais

Rita Delgado

39 novos produtos

Análise do Programa **42** software
Acid/Base

J. P. Leal

M. J. Matos

Catenanos **46** moléculas

M. E. Minas da Piedade

48 livros

Convenção sobre Armas Químicas PRIMEIRO TRATADO MULTILATERAL ASSINADO EM PARIS

Os dias 14 e 15 de Janeiro deste ano ficarão na História como a data em que foi pela primeira vez assinado um tratado multilateral que elimina toda uma categoria de armas de destruição em massa. Assinada em Paris, a Convenção sobre Armas Químicas abre o caminho ao desaparecimento dos mais de cinco milhões de armas químicas que se calcula que existem neste momento em todo o mundo.

A Convenção, no entanto, só terá efeitos a partir de 1995 e apenas a partir do momento em que pelo menos 65 países a ratifiquem até meados do próximo ano.

Prevê-se que a maioria dos Estados árabes não a assinem enquanto Israel não assinar o Tratado de Não Proliferação Nuclear. No entanto, a presença em Paris de mais de uma centena de países, na sua maioria representados pelos respectivos ministros dos Negócios Estrangeiros, foi considerada um sinal positivo no sentido de pôr termo ao que ficou conhecido como sendo a "bomba atômica dos pobres", pois pode ser obtida a partir de inúmeros produtos utilizados correntemente para fins pacíficos, como pesticidas e fertilizantes.

Os que não assinarem esta Convenção podem vir a ter dificuldades na obtenção das matérias-primas usadas naqueles produtos. Já os signatá-

rios terão sempre acesso aos referidos produtos e tecnologias, desde que se destinem, obviamente, a fins pacíficos. Esta verificação está, aliás, prevista no âmbito da Convenção, pois os Estados podem pedir a qualquer momento a fiscalização do seu uso por países signatários em relação aos quais haja suspeita de uso indevido.

O tratado põe termo a um quarto de século de longas, complexas e difíceis negociações tendentes a proibir totalmente qualquer tipo de armamento deste tipo. O aspecto mais inovador consiste, precisamente, nos mecanismos de fiscalização estabelecidos. Ninguém pode recusar essa fiscalização, que se fará no prazo de 24 horas em qualquer lugar. Os especialistas neste tipo de armamento consideram que ela é fácil de realizar por pessoas experientes, pois o fabrico de arsenais de armas químicas pressupõe a existência de grandes quantidades de produtos, que terão necessariamente de ser armazenados em instalações de grande dimensão, e o recurso a equipamentos muito sofisticados que não poderão passar despercebidos.

Os únicos países a admitirem formalmente dispôr de arsenais químicos são os Estados Unidos, a Rússia e o Iraque. Países suspeitos, há vários: China, Índia, Paquistão, África do Sul, Israel, Irão e Coreia do Norte.

Armas químicas

A utilização de compostos químicos, normalmente agentes tóxicos, é desde há muito feita pelos estrategas militares. Letais ou não, os agentes químicos atacam o organismo humano, paralisando o sistema nervoso e provocando cegueira temporária, paralisia, náuseas e vômitos. Causam também graves queimaduras na pele, olhos e pulmões.

A utilização de forma significativa deste tipo de armas ocorreu pela primeira vez na Primeira Guerra Mundial, por parte dos alemães, que usaram entre outros o cloro, o fosgênio, (COCl₂) e o gás mostarda. Muitos soldados portugueses sobreviventes regressaram de França e da Bélgica com danos irreversíveis devido aos gases. Eram os "gaseados".

Como resposta, os aliados desenvolveram máscaras anti-gás e produziram os seus próprios armamentos químicos.

Durante a Segunda Grande Guerra Mundial estas armas voltaram a ser usadas em larga escala por todos os beligerantes, tendo-se diversificado o tipo de armas químicas entretanto inventadas. Uma delas é conhecida como "gás sanguíneo", porque interfere com a função do sangue no organismo humano e a utilização do oxigénio pelos tecidos do corpo.

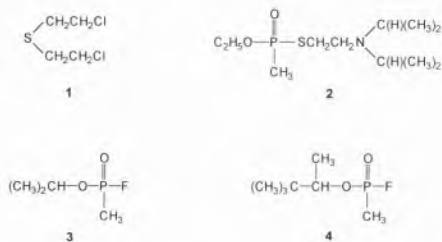
Outra variante, menos agressiva, é usada pelas polícias no controle de manifestações urbanas: trata-se dos gases lacrimogéneos, ocasionalmente empregues com fins militares. Em altas concentrações, podem produzir irritações sérias do sistema respiratório e da pele.

De invenção e utilização mais recente são os desfolhantes e o napalm. O primeiro é uma poeira ou névoa aplicada sobre as plantas, provocando a queda prematura das suas folhas. Usados na guerra, destina-se a pôr a descoberto e a eliminar as reservas alimentares dos exércitos inimigos.

Os Estados Unidos e o Vietname do Sul utilizaram um composto químico desta família na guerra do Vietname, o conhecido Agente Laranja.

Quanto ao napalm, é um "caldo" de sais de alumínio de ácidos orgânicos saturados. É usado para tornar mais "leve" a gasolina quando utilizada como arma incendiária, pois arde mais devagar e pode propagar-se a áreas muito maiores do que as abrangidas por outras armas incendiárias convencionais. Foi desenvolvido pelos cientistas norte-americanos durante a Segunda Guerra Mundial, tendo sido usado também no Vietname.

O LADO NEGRO DA QUÍMICA



Há químicos que utilizam o seu engenho para deliberadamente sintetizar substâncias que possam ser utilizadas nos campos de batalha. Outros preocupam-se com os métodos de eliminação dos resíduos dessas substâncias,

assim que os políticos decidem entender-se. Os primeiros raramente publicam na literatura os progressos da sua investigação! Já os segundos (se calhar são os mesmos...) podem fazê-lo sem quebrarem o secretismo do seu trabalho. É o caso de três

químicos do Centro de Investigação Química, Desenvolvimento e Engenharia do Exército dos EUA, que publicaram um artigo de revisão sobre a descontaminação de agentes químicos de guerra (*Chemical Reviews* 92 (1992) 1729). A descontaminação tem como objectivo "a eliminação dos agentes químicos de guerra nocivos, não apenas no campo de batalha como também em laboratórios, unidades piloto, e locais de produção, armazenamento e destruição". O artigo incide em particular sobre as moléculas 1-4. A primeira é o famoso gás mostarda (disulfureto de 2,2'-diclorodietilo), já utilizado na guerra de 14-18. As restantes incluem-se no grupo de "gases dos nervos", cujo

poder letal é muito elevado (3 e 4 são chamados Sarin e Soman, respectivamente; ver também o artigo "A Química e a Guerra", de A. Pinho de Aguiar, publicado no *Química e Sociedade*, Vol. 1, SPQ, Lisboa, 1990).

Os principais problemas da descontaminação e as perspectivas futuras deste tipo de acção (utilização de descontaminantes biodegradáveis, não corrosivos, etc.), bem como o uso de técnicas modernas para investigações nesta área, são analisados no artigo do *Chemical Reviews*. Mesmo não sendo um especialista, vale a pena lê-lo e aproveitá-lo como uma interessante fonte de informação sobre um assunto infelizmente tão actual.

REDE DE ESTAÇÕES FIXAS DE MEDIÇÃO DA QUALIDADE DO AR JÁ FUNCIONA

O Ministério do Ambiente e Recursos Naturais (MARN) já dispõe de uma rede de estações fixas de medição automática do ar na região de Lisboa, algumas das quais já funcionavam há cerca de um ano.

Denominadas pelos técnicos do MARN de "estações pessimistas" pelo facto de se encontrarem nas zonas mais poluídas, as estações da capital encontram-se situadas nos

Olivais, Entrecampos, Beato, Chelas, Rua da Prata, Avenida Casal Ribeiro, Benfica, Restauradores, Avenida da Liberdade e Rua do Ouro. São, no total, dez estações, quatro das quais se encontravam ainda em fase de montagem no começo do passado mês de Fevereiro.

As restantes redes cobrem as regiões do Barreiro/Seixal, Porto, Estarreja e Sines.

Cada uma das estações tem vários equipamentos que aferem automaticamente a presença de poluentes como o monóxido de carbono, óxidos de azoto, dióxido de enxofre, ozono, hidrocarbonetos e partículas inaláveis. O chumbo ainda não está a ser objecto de um controle efectivo e sistemático, o que se prevê venha a acontecer ainda este ano em várias cidades do país.

Os dados recolhidos e

medidos pelas estações são enviados para o computador do nó central que se situa, no caso de Lisboa, nas instalações do próprio Ministério do Ambiente e Recursos Naturais. A média horária, diária ou mensal dos poluentes é assim efectuada, proporcionando elementos rigorosos sobre a qualidade do ar que respiramos, aferidos pelos parâmetros nacionais ou comunitários. Voltaremos a este assunto.

COORDENAÇÃO INTERNACIONAL DE PROGRAMAS DE ENERGIAS ALTERNATIVAS

Apesar de todos os Estados membros da Comunidade Europeia terem os seus próprios programas de investigação de energias alternativas, o Conselho de Ministros da Energia e do Ambiente decidiu tomar uma

iniciativa que visa coordenar todas essas políticas particulares, encorajar o intercâmbio de produtos e equipamentos e fixar objectivos até ao ano 2005, que estão consignados num

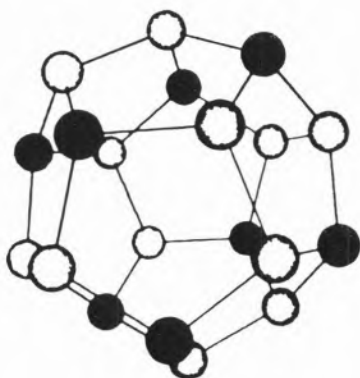
programa com a designação de "Alterner", são os seguintes:

- Incrementar as fontes de energias renováveis até que elas representem 8 por cento do total da energia consumida, ou seja, o dobro

do que se verificou em 1991;

- Promover a produção de electricidade a partir de fontes de energia renovável;
- Garantir para o "biofuel" uma fracção do mercado de gásóleo de cinco por cento.

METALOCARBOHIDRENO



Esta tradução da palavra "metallocarbohidrenes" é tão pouco ortodoxa como as próprias moléculas que assim são designadas. O grupo de A.W. Castleman (*J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4166), da Pennsylvania State University, E.U.A., con-

seguiu observar espectros de massa de espécies do tipo M_xC_y e $M_xC_y^+$, sendo M um metal de transição (Ti ou V). Estas espécies foram preparadas por reacção entre os átomos e os iões metálicos (obtidos por irradiação da superfície metá-

lica com um laser de Nd-YAG) e hidrocarbonetos como metano, etileno e acetileno. O facto mais interessante dos espectros de massa observados foi que as intensidades dos picos correspondentes aos agregados $M_8C_{12}^+$ eram muito maiores que as intensidades dos picos das outras espécies formadas, embora as devidas aos iões $M_4C_8^+$, $M_5C_{10}^+$, $M_6C_{12}^+$ e $M_7C_{13}^+$ fossem também proeminentes. A obtenção dos espectros de massa sob condições experimentais diversas conduziu sempre à mesma relação "mágica" (8,12) para o pico mais intenso. Por outro lado, o grupo de Castleman verificou que o pico correspondente ao ião MC_2^+ era o mais intenso na região do espectro de menores massas moleculares.

Os resultados anteriores sugeriram a Castleman e colaboradores que o $M_8C_{12}^+$ terá uma estrutura dode-

caédrica (12 pentágonos), semelhante ao agregado de carbono C_{20} (ver *Química* n.º 47, pág. 44). Os agregados de menor dimensão, com 4, 5 e 6 átomos de metal, de estruturas abertas, serão "construídos" com base na unidade fundamental, MC_2 . A proporção (M:C=1:2) é quebrada quando se tenta adicionar MC_2 ao $M_6C_{12}^+$, provavelmente devido à grande estabilidade da estrutura dodecaédrica: forma-se preferencialmente o $M_7C_{13}^+$ e não o $M_7C_{14}^+$. A estabilidade do agregado dodecaédrico (ou do número mágico 20) é ainda mais evidenciada pelo $M_8C_{12}^+$. Note-se que esta estrutura em pentágonos (ver figura) maximiza o número de ligações carbono-carbono e carbono-metal (respectivamente 6 e 12 no $M_8C_{12}^+$), que são mais fortes – logo mais estáveis – que as ligações metal-metal.

ACIDENTES NO TRANSPORTE DE PRODUTOS QUÍMICOS

Um número de acidentes anuais envolvendo o transporte de produtos químicos é de cerca de 10 mil em toda a Europa, revela a nova revista "Chemistry in Europe" no seu número 1, de Janeiro deste ano. Apesar desse número ser relativamente pouco elevado, quando comparado com os cerca de 40 milhões de operações de transporte realizadas anualmente na Europa, os especialistas consideram que devem ser tomadas com urgência medidas que permitam reduzir os riscos e inconvenientes provocados por acidentes daquela natureza. Estudos levados a cabo provam que há uma resposta rápida a acidentes que ocorrem num raio de 50 quilómetros em redor das fábricas, mas que essa eficácia

decrece exponencialmente à medida que o sinistro se verifica a maior distância do local de onde partiram os produtos químicos transportados. O problema é tanto mais grave, quanto cerca de 90 por cento dos acidentes se verificam nesta segunda área. As indústrias químicas de diversos países europeus incrementaram sistemas de cooperação de emergência que permitam conjugar esforços para combater situações graves. Estes sistemas envolvem empresas de França, Alemanha, Irlanda, Itália, Suíça e Reino Unido. A Holanda dispõe do seu próprio sistema de emergência, virado para a zona de Botlek, onde existe a maior concentração de indústria química do país.

MATERIAIS 93 NA EXPONOR

M A T E R I A I S 9 3



M A T E R I A I S 9 3

A Sociedade Portuguesa de Materiais, com sede no Porto, vai organizar o "Materiais 93 - 6.º Encontro da SPM", que este ano será subordinado ao tema "Materiais e Reciclagem". O encontro decorrerá em simultâneo com a Concreta 93 - 12.ª Exposição Internacional de Materiais de Construção, que se realiza na Exponor-Feira Internacional do Porto, de 27 a 29 de Outubro do corrente ano. Os principais objectivos desta iniciativa visam a divulgação dos resultados de trabalhos científicos realizados no domínio dos materiais e o estreitamento da ligação entre instituições de investigação e a indústria, com vista a incentivar o desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia dos Materiais em Portugal. Os temas do encontro

são os materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos, de construção, biomateriais, técnicas avançadas de caracterização de materiais e reciclagem de materiais. Para obter esclarecimentos suplementares, os interessados deverão entrar em contacto com a dr.ª Graziela Trigo, Secretariado de Materiais 93, CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto), Rua do Campo Alegre, 823, 4100 Porto Codex (tel. 02 - 6001672/3/4/5 e fax 02 - 6003654).

SOCIEDADE INTERNACIONAL DE QUÍMICA - FÍSICA TEÓRICA

A Sociedade Internacional de Química Física Teórica foi fundada em 1990 e o seu principal objectivo é promover e divulgar informação sobre investigação no seu sentido mais amplo (qualquer teoria básica que se possa aplicar a problemas químicos). Essa divulgação será feita através de encontros internacionais, nacionais e regionais, assim como de boletins informativos, troca de artigos e mediante o estabelecimento de contactos pessoais. São exemplos de áreas científicas relevantes para esta Sociedade as seguintes:

- teoria da estrutura electrónica molecular;
- espectroscopia molecular teórica;
- dinâmica molecular;
- química física teórica do estado sólido;
- teoria de reacções químicas múltiplas acopladas (especialmente reacções bioquímicas);
- tratamento de problemas químicos através da mecânica estatística;
- aplicação de métodos físico-matemáticos a problemas químicos (métodos algébricos, métodos do integral de Feyn-

man, teoria de séries divergentes, fractais, etc.);

- teoria da biologia molecular.

A Sociedade Internacional de Química Física Teórica conta com 38 membros fundadores. Foram eleitos J. Lakik (Presidente) e R. Lefebvre e W. Miller (Vice-Presidentes) para presidir à Sociedade durante o primeiro triénio. Os restantes Membros Fundadores formam a primeira Direcção.

Convidam-se os investigadores interessados nos domínios e actividades desta

Sociedade a inscreverem-se como membros de pleno direito, pagando uma quota anual que se prevê ser de 4000 escudos. Existe ainda a possibilidade de fazer parte da Sociedade como sócio-estudante (graduação ou pós-graduação), estando prevista a quota anual de 1000 escudos. Caso esteja interessado em aderir, escreva ao representante em Portugal da Sociedade Internacional de Química Física Teórica: A. J. C. Varandas, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra Codex.

1.º CONGRESSO DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE QUÍMICA-FÍSICA TEÓRICA

Organizado pelo Instituto de Química Computacional da Universidade de Girona (Espanha), realiza-se de 28 de Junho a 3 de Julho de 1993. Os ob-

jectivos do congresso são a discussão de métodos teóricos físico-matemáticos de resolução de problemas químicos. Alguns tópicos a abordar: métodos

matemáticos em Química, teoria das reacções químicas, teoria da valência, correlação electrónica, Química Quântica Relativa, métodos não-adiabáticos.

As inscrições devem ser enviadas ao cuidado de R. Carbó, Institute of Computational Chemistry, University of Girona, Plaça Hospital 6, 17071 Girona, Espanha.

GRANDE PRÉMIO 1994 - "MAISON DE LA CHIMIE"

A Fundação da Casa da Química (França) decidiu atribuir pela quarta vez um Grande Prémio destinado a recompensar uma obra original no domínio da Química em benefício do homem, da vida, da sociedade ou da natureza. Com um valor pecuniário de

150 mil francos franceses, aceitam-se candidaturas dos interessados que deverão ser obrigatoriamente apresentadas por uma sociedade ou por um organismo científico nacional ou internacional.

Um júri de dez membros, dos quais pelo menos três

serão obrigatoriamente de nacionalidade francesa, que integrará ainda os dois últimos laureados, apreciará os trabalhos concorrentes e decidirá por maioria. A entrega do Grande Prémio terá lugar no decorrer de uma sessão solene na Casa da Química, em Paris,

no dia 25 de Janeiro do próximo ano.

Os boletins de candidatura encontram-se à disposição dos interessados na sede da Sociedade Portuguesa de Química.

14.000.000

Foi o total de resumos (*abstracts*) de artigos científicos realizados até 1 de Junho do ano passado pelo *Chemical Abstracts*, a maior base de dados bibliográficos na área da Química, iniciada pela *American Chemical Society* em 1907. Fonte de consulta insubstituível para todos os químicos e engenheiros químicos, o *Chemical Abstracts* tem acompanhado os progressos da informática, bem como a grande especialização de algumas áreas da Química. Além de permitir a realização de pesquisas bibliográficas através de computador e de estar associado a várias bases

de dados informatizadas, o *Chemical Abstracts* introduziu os chamados *CA Selects*, uma publicação quinzenal, a preço razoável, contendo os resumos de artigos sobre um determinado tópico. Esta publicação é um *must* para qualquer químico que trabalhe numa área de ponta! O número de títulos cobertos pelo *CA Selects* tem crescido de ano para ano (254 em 1993), o que prova o sucesso de mais esta iniciativa do *Chemical Abstracts*. Os Químicos ainda gostam mais de disfrutar a suavidade e o cheiro do papel do que usar Page Up/Page Down num computador...

12.000.000

É o número aproximado do total de compostos registados pelo *Chemical Abstracts* até ao final de 1992. Só no ano passado foram registados 690.313, ou seja, quase 190 novos compostos *por dia!* Preocupante, para quem deseja

manter-se actualizado nas coisas da Química... Mas a maior dor de cabeça é para os químicos orgânicos: cerca de 52% daqueles novos compostos aparecem nas secções de Química Orgânica do *Chemical Abstracts*.

1.059

Era o número de publicações relativas aos fullerenos registadas no *Chemical Abstracts*

em Fevereiro de 93. A molécula de C_{60} aparecia, de uma forma ou de outra, em 785 dos artigos.

"WORKSHOP" EUROPEU EM SINTRA

Realizou-se entre 14 e 17 de Março passados em Sintra um *Workshop* europeu sobre "Tecnologia Electroquímica dos Sais Fundidos".

Presidido por César Sequeira (IST) e Gérard Picard

(ENSCP, França), foi apoiado pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT), Fundação Calouste Gulbenkian, União de Bancos Portugueses e Câmara Municipal de Sintra. O "Work-

shop" centrou-se sobre o contributo da investigação fundamental no âmbito da química e electroquímica dos sais fundidos para o desenvolvimento de processos industriais em dois campos -

metalurgia extractiva e células e baterias de alta temperatura.

O encontro registou a participação de especialistas de um grande número de países.



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



NOVOS BOLETINS DE INSCRIÇÃO / ACTUALIZAÇÃO DE SÓCIOS

Foram já enviados a todos os sócios da SPQ os novos modelos das fichas de pagamento de quota para 1993. As informações pedidas incluem os interesses profissionais e científicos, sob uma forma codificada. Utilizou-se, para este fim, uma adaptação da publicação da JNICT chamada *Conceitos, Domínios Científicos e Objectivos Sócio-*

-Económicos de Actividades Científicas e Tecnológicas. A codificação dos interesses dos sócios da Sociedade será extremamente útil, não só para a SPQ (que terá assim uma base mais segura para programar actividades), mas para toda a comunidade científica.

Pede-se aos sócios que ainda não devolveram a que a ficha de actualização de dados, juntamente com o pagamento da quota, que o façam com a maior brevidade.

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Utilizando uma metodologia idêntica à que foi seguida no caso do *Química Boletim da SPQ*, está a ser feito um estudo gráfico da "nova" Revista Portuguesa de Quí-

mica. Prevê-se que o primeiro número saia em Outubro do corrente ano, nos moldes definidos pela Direcção Nacional da Sociedade (ver *Química* n.º 48).

SPQ ELABORA NORMAS PARA A ORGANIZAÇÃO DE REUNIÕES CIENTÍFICAS

A Sociedade Portuguesa de Química decidiu sistematizar as orientações gerais para a organização de reuniões científicas, como modo de facilitar a tarefa dos organizadores de encontros e simpósios da própria SPQ. Trata-se de uma adaptação de um documento do *Norwegian Food Research Institute*, enriquecido

por algumas normas, indicadas no final e com carácter vinculativo, decididas pelo Conselho Executivo da Sociedade.

O documento, que poderá ser ainda mais completo através dos contributos e opiniões dos sócios, encontra-se à disposição dos interessados na sede da SPQ.

DIVISÃO DE EDUCAÇÃO

No último número do *Química* falhou a coluna das notícias da Divisão de Educação, que se retoma neste número, com a vontade de a manter permanente. Reune-se habitualmente um pequeno

grupo de sócios interessados que, mesmo pressionado por outros compromissos profissionais, está determinado a levar por diante o desenrolar de actividades.

Presentemente foi

BIBLIOTECA E CLUBE DE SOFTWARE

Foram concluídas as obras de restauro de duas salas na Sede da SPQ. Uma delas é agora um gabinete de trabalho e a outra terá duas utilizações: biblioteca e demonstração permanente de *software*. Não só por limitações de espaço, mas também por opção, as obras da Biblioteca são, quase exclusivamente, (1) revistas e livros no âmbito da Educação em Química e (2) livros de Química editados em Portugal. Uma vez mais, pede-se aos autores de livros, "sebentas", etc., que enviem dois exemplares para a Sociedade. Quanto

ao Clube de Software, o seu arranque poderá estar para breve (talvez até antes de este *Química* ser distribuído). A Sociedade está a negociar protocolos com firmas de computadores, com o objectivo de, na referida sala, serem instaladas as muitas dezenas de programas educacionais de Química que a SPQ adquiriu recentemente. Uma lista exaustiva deste *software* será dada no próximo *Química* (para além da avaliação de alguns deles, na rubrica Software, como acontece neste número ver pág. 42).

ATRIBUÍDOS PRIMEIROS TÍTULOS A EUROQUÍMICOS

Os primeiros 36 diplomas que conferem a categoria de Químico Europeu foram entregues no decorrer de uma cerimónia realizada em Bruxelas no final de Novembro do ano passado. Participaram nesta cerimónia representantes da Comissão Europeia, do Conselho da Indústria Química Europeia e de outros organismos europeus. Os galardoados são de nacionalidade belga (7), francesa (1), irlandesa (4), italiana (6), holandesa (2),

portuguesa (3) e inglesa (13). A cerimónia foi realizada na sede da Real Academia Belga das Ciências, Letras e Artes, sob a presidência de representantes das sociedades belgas que pertencem ao Conselho de Química das Comunidades Europeias.

Os galardoados de nacionalidade portuguesa foram os Doutores Sebastião Formosinho (U. de Coimbra), João Bordado (HOECHST) e Pereira Cardoso (CIPAN).

necessário congregar esforços tendo em vista a realização da Olimpíada da Química nos seus novos moldes. Salienta-se: a regionalização através dos Centros de Acção Educativa (CAE), no Continente, e das Direcções Regionais, nas Ilhas; o envio das provas para a etapa regional; e a preparação de uma compilação final.

Como linha permanente, tem-se em curso, desde há dois anos, um projecto que visa o desenvolvimento da produção de materiais para implementação de trabalho ex-

perimental na sala de aula. Estes materiais, sob a forma de kits com respectivas fichas experimentais e documentos de apoio para o professor, serão divulgados oportunamente através de publicação e acções de formação.

A próxima reunião da Divisão de Educação ficou agendada para 10 de Maio às 19 h no polo da SPQ na FC-UL, edifício C1, 5.º Piso. Para perguntas e sugestões, contactar Paulo Agostinho (Escola Secundária de Porto Salvo, 2780 Oeiras).



OLIMPIADAS DE QUÍMICA - INFORMAÇÃO

A Olimpíada da Química é uma iniciativa da Sociedade Portuguesa de Química, dirigida essencialmente a alunos, sendo organizada pela Divisão de Educação com base nos Programas de Química de via ensino. Tratando-se de uma competição nacional centrada em questões de Química, com a finalidade de realçar a importância deste ramo da ciência na educação dos jovens, compreende um conjunto de provas de Química destinada a alunos do ensino básico e secundário. Com a Olimpíada de Química pretende-se: estimular

o interesse pela Química; criar oportunidades para que os alunos e professores encontrem colegas de outras escolas, troquem ideias, experiências e materiais de ensino; seleccionar uma equipa que representará o País em provas internacionais.

Iniciada há doze anos e divulgada regularmente nas Escolas dos Ensinos Básico e Secundário, bem como no *Química*, vem registando um número cada vez maior de participantes de ano para ano. Este aumento denota, talvez, um crescente interesse de alunos e professores nesta realização, o que determinou uma alteração

no Regulamento e consequente mudança de estrutura. Assim, os alunos inscrevem-se num de dois níveis: I – para alunos do Ensino Básico; II – para alunos do Ensino Secundário.

As etapas, embora existam em igual número que anteriormente – na escola, por zona e nacional – ocorrem de forma diferente. A selecção por zona faz-se em 21 locais, correspondentes aos conjuntos de escolas que, no Continente, pertencem a um mesmo Centro de Acção Educativa (CAE) e às duas Secretarias Regionais de Educação da Madeira e Açores. Existe uma única prova de

selecção por zona. A etapa nacional realiza-se numa escola, que no corrente ano lectivo é a Escola Secundária de Santa Maria de Sintra. É de realçar o dinamismo desta escola onde os professores do 4.º grupo e o Conselho Directivo se têm mostrado disponíveis e entusiasmados com esta realização. A data da etapa de selecção é de 24 de Abril e a da etapa nacional é 8 de Maio. No próximo *Química* publicar-se-ão os enunciados das provas, assim como a indicação do número de equipas concorrentes em cada CAE e o nome das equipas e das escolas vencedoras.

PROJECTO "SCIENCE ACROSS EUROPE"

Cerca de 300 escolas de mais de 20 países europeus participaram no ano passado no projecto "Science Across Europe", destinado a estudantes entre os 14 e os 19 anos.

Tendo como ponto de partida os desafios comuns que se colocam aos estudantes de vários países – é o caso das chuvas ácidas e qualidade da água, por exemplo – o projecto

visa introduzir uma dimensão europeia na educação de carácter científico, mostrando as diferentes tradições nacionais no âmbito de uma cultura europeia comum. Proporcionar oportunidades de desenvolver a comunicação (no sentido mais amplo do termo) entre escolas de diferentes países e o desenvolvimento de realizações no campo científico,

tecnológico e social, são outros objectivos do "Science Across Europe". Escolas da Áustria, Bélgica, Dinamarca, Inglaterra, França, Alemanha, Grécia, Hungria, Itália, Luxemburgo, Malta, Irlanda, Holanda, Noruega, Polónia, Portugal, Escócia, Eslovénia, Suécia Suíça e Turquia já aderiram à esta ideia, que este ano se vai articular a partir de uma série

de livros sobre os seguintes temas: chuvas ácidas na Europa; uso da energia em casa; energias renováveis na Europa; Consumo de água na Europa; e o que se come.

As obras poderão ser encomendadas a Evelyn Van Dyk, The Association for Science Education (ASE), College Lane, Hatfield Herds, AL10 9AA, Inglaterra.

INFORMAÇÃO SOBRE A FECS-REPRESENTANTES DA SPQ NOS WP

Realizou-se no dia 28 de Janeiro de 1993 uma reunião dos representantes da Sociedade Portuguesa de Química aos vários grupos de trabalho (Working Parties, WP) da Federação Europeia de Sociedades Químicas (FECS), com o objectivo de avaliar os resultados dessa participação. Alguns representantes elaboraram um resumo das actividades do ano, o qual será publicado no *Química*.

Para informação e maior facilidade de contacto (através da SPQ, se necessário) por parte de possíveis interessados, indicam-se a seguir

os nomes das pessoas responsáveis por cada um dos grupos (nacional e internacional).

• *Chemical Education*: Prof. Mariana Pereira (FCUL); Dr. J.M.F. Gagan, Royal Soc. Chem. UK (Education of Young People Prof. Elisa Maia Pestana (FCUL))

• *Electrochemistry*: Prof. Fernando Silva (FCUL); Prof. J.W. Schulze, Soc. Quím.-Fis. Alemanha

• *Analytical Chemistry*: Prof. M. Filomena Camões (FCUL); prof. L. Niinisto, Soc. Quím. Finlândia

• *Computacional Chemistry*: Prof. Fernando Fernan-

des (FCUL); Prof. F. Bernardi, Soc. Quím. Itália

• *Chemistry and the Environment*: Prof. M. Luísa Abrantes (FCUL); Prof. A. Hackl, Soc. Quím. Áustria

• *History of Chemistry*: Prof. M. Alzira Almoester Ferreira (FCUL); Dr. J. van Spronsen, KNCV

• *Chemistry and the Conservation of the Cultural Heritage*: Prof. M. Alzira Almoester Ferreira (FCUL); Prof. F. Piacenti, Soc. Quím. Itália

• *Food Chemistry*: Prof. J.M. Abecassis Empis (IST-UTL); Dr. C.B. Czedik-Eysenberg, Soc. Quím. Áustria

• *Organometallic Chemistry*: Prof. M. Helena Garcia (FCUL); Prof. S. Pasykiewicz, Soc. Quím. Polónia

• *Professional Affairs*: Prof. J. Lopes da Silva (IST-UTL); C.B.F. Rice, Royal Soc. Chem. UK

• *Discussion Group on Chemistry and Developing Countries*: Prof. A. Silva (UCEH-UA); D.G. Chisman, Royal Soc. Chem. UK

Maria Filomena Camões e Mariana Pereira elaboraram os relatórios das actividades dos respectivos grupos, a seguir se publicam.



Coluna Analítica Europeia

A 23.ª Reunião Anual da WPAC teve lugar em Praga – Checoslováquia a 29 e 30 de Agosto de 1993 por convite da Sociedade de Química Checoslovaca, com a presença de 34 delegados de 20 dos 30 países membros. A reunião foi ainda enriquecida pela participação activa de dois observadores – Prof. J. Grasselli/American Chemical Society – Presidente da divisão de Química Analítica e Dr. P. Scollary – Sociedade de Química da Austrália.

A reunião, planeada habitualmente em associação com uma conferência patrocinada pela WPAC, antecedeu desta vez a 2.ª FEICHEM – Conference on Education in Analytical Chemistry, a que por sua vez se seguiu uma das já tradicionais competições entre estudantes universitários de Química Analítica.

Pontos altos da reunião

foram os que dizem respeito ao Controlo de Qualidade, em que trabalham activamente dois sub-grupos da WAPC, após elaboração (Bol. Soc. Port. Quim. 44/45 (1991) 37) de um WAPC – Eurocurriculum, divulgado pela primeira vez na EURO-ANALYSIS VII – Viena, 1990, que se recomenda às Universidades de uma forma geral e às europeias em particular, visando o progresso da Química Analítica e contribuindo para uma maior mobilidade de estudantes. O sub-grupo de trabalho iniciou a elaboração de um livro de Texto sobre química analítica que se pretende seja um instrumento útil para os que ensinam e para os que aprendem Química Analítica.

O Presidente do sub-grupo de trabalho sobre Controlo de Qualidade – Dr. Ir. B. te Nijenhuis – Real Sociedade de Química Holandesa, apresentou um

relatório de progresso que promete ser um documento de elevado interesse para a comunidade de Químicos Analistas e para o público em geral.

Durante a reunião foram ainda anunciados os vencedores da recente competição “Definição de Química Analítica” (K. Camman – Munster, Alemanha 1.º prémio e M. Valcarcel – Cordoba, Espanha – 2.º prémio), levada a cabo pela WPAC sob o especial patrocínio dos Professores Frenesius (Munique) e H. Malissa (Viena). Os trabalhos premiados encontram-se publicados no *Fres. J. Anal. Chem.* 343 (1992) 11.

O grupo – WPAC –, embora promova a publicação de uma “Coluna Analítica Europeia” no maior número de países e línguas possível, continua a considerar como órgãos de divulgação privilegiados os jornais – *Analysis*, *Analytical*

Proceedings, *Frenesius Journal of Analytical Chemistry*, *Russian Journal of Analytical Chemistry* e *Trends in Analytical Chemistry*.

A próxima reunião anual antecederá a EUROANALYSIS VIII – a realizar em Edimburgo de 5 a 11 de Setembro de 93, em que se procederá à eleição do novo presidente e à escolha do local e Sociedade organizadora da EUROANALYSIS X para 1998. Com data marcada encontram-se já, para além de várias conferências sobre domínios específicos da Química analítica, a terceira FEICHEM – Conference on Philosophy, History and Education in Analytical Chemistry, 6-8 Outubro 1995 e EUROANALYSIS IX, Bolonha 1996.

Maria Filomena Camões
FCUL

Conferência Europeia sobre Educação em Química

Organizada pela “Federation of European Chemical Societies – Working Party on Chemical Education, na Universidade de Montpellier II (França), entre 25 e 28 de Agosto do ano passado, a primeira *European Conference on Research in Chemical Education* (ECRICE) contou com a presença dos seguintes participantes portugueses: Mariana Pereira, da Universidade de Lisboa, membro da Comissão Científica Internacional, co-orientadora do atelier-workshop A1, presidente da conferência plenária C3 e colaboradora do Comité de Organização na apresentação bilingue (francês-italiano) de relatos de sessões de trabalho; Maria Elisa Maia Pestana, da Universidade de Lisboa, co-orientadora do atelier-workshop A6; e António Cachapuz, co-orientador do atelier-workshop A2.

O número de par-

ticipantes foi de cerca de 300, alguns dos quais de outros continentes.

Realizaram-se cinco conferências plenárias, cinco ateliers, duas sessões de posters, duas sessões de apresentação de resultados dos ateliers, uma sessão de avaliação/discussão do ECRICE e um programa social variado.

As Conferências plenárias foram as seguintes:

C1 – R.F. Kempa (Keele)

Chemical Education Research – Past achievement and challenges for the future.

C2 – P.J. Fensham (Melbourne)
Alternative conceptions research and its contribution to the pedagogy and content of chemical education

C3 – A.M. Liger (Toulouse)

Gestion mentale: un outil en didactique

C4 – J.M. de Ketele (Lovaina)

Evaluation et conception de l'apprentissage

C5 – H. Stork (Kiel)

Piaget's theory of cognitive development – a warning and assistance in chemistry teaching

Os Ateliers versaram as seguintes questões:

A1 – Conceções/Representações

A2 – Resolução de problemas

A3 – Avaliação

A4 – Ensino experimental

A5 – Desenvolvimento nas tecnologias educativas

A5a – Video

A5b – Computadores

A6 – Ambiente

Cada atelier funcionou em 3 sessões de 3 horas

Para cada atelier a equipa internacional de orientadores respectivos preparou previamente um conjunto de questões, incluídas na pasta distribuída a todos os participantes do ECRICE, a documentação apropriada ao trabalho a desenrolar.

Os posters apresentados nas sessões foram agrupados por temas relacionados com os tópicos dos ateliers – 13 para o A1, 2 para o A2, 14 para o A3, 6 para o A4, 10 para o A5, 3 para o A6, e ainda 10 não incluídos em tópicos.

Na avaliação do 1.º ECRICE, que foi bem planeado e com um conteúdo apropriado para explorar áreas de trabalho, foi realçada a forma como foi organizado: um encontro internacional que decorreu em simultâneo com um encontro nacional (JIREC).

Foi discutida a pertinência, a periodicidade, o formato e o conteúdo de conferência deste tipo. Depois do levantamento realizado, entendeu-se que a próxima tenha, para cada tema, um conteúdo mais específico.

Mariana P.B.A. Pereira
FCUL



2nd ECRICE 2.ª CONFERÊNCIA EUROPEIA SOBRE INVESTIGAÇÃO EM EDUCAÇÃO QUÍMICA



A Federação Europeia das Sociedades de Química e a Sociedade Italiana de Química realizam em Pisa (Itália), de 11 a 14 de Setembro do corrente ano, a segunda Conferência Europeia sobre Investigação em Educação Química (ECRICE),

que decorre em paralelo com o segundo Congresso Europeu sobre investigação em Didáctica da Química e o nono Congresso Nacional da Divisão de Didáctica da Sociedade Italiana de Química.

Os objectivos desta

iniciativa consistem em fazer o ponto da situação relativamente à investigação no campo da educação química, promover uma cooperação à escala europeia, demonstrar o interesse da investigação em educação química e empenhar

um número cada vez maior de químicos neste processo.

Todos os interessados em participar devem escrever para o "Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell' Università di Pisa", Via Risorgimento, 35, 56126 Pisa, Itália.

VI ENCONTRO LUSO-GALEGO DE QUÍMICA

No âmbito do protocolo de cooperação estabelecido entre a Delegação do Porto da Sociedade Portuguesa de Química e o Colégio Oficial de Químicos/Associação Nacional de Químicos da Galiza, teve lugar o VI Encontro Luso-Galego de

Química, que decorreu nas instalações do Forum da Maia, de 26 a 28 de Novembro do ano passado.

Anteriormente, tinham-se realizado encontros em Santiago de Compostela (1985), no Porto (1986 e 1990),

em Vigo (1988) e na Corunha (1991).

O número de participantes no encontro foi de 130, sendo 75 portugueses, 54 espanhóis e 1 francês, tendo a sessão de abertura sido presidida por Novais Barbosa,

Vice-Reitor da Universidade do Porto. Quanto à sessão de trabalhos propriamente dita, é de salientar a realização de quatro conferências plenárias, seis conferências convidadas e mais de 70 comunicações científicas.

A QUÍMICA DE TODAS AS ARTES

"A Química de todas as artes" foi o título de uma conferência realizada por Jorge Calado, Professor do IST, em San-

tarém, no passado dia 10 de Fevereiro. A iniciativa teve como promotor o Dr. Jorge Justino, responsável pelo pólo de Santa-

rém da SPQ. A organização, a cargo da eng. Dúnia Palma, professora da Escola Secundária Dr. Ginestal Machado, contou

com o apoio da Soc. Portuguesa de Química e do Departamento da Cultura da Câmara Municipal daquela cidade ribatejana.

ENCONTRO DE PRESIDENTES DE SOCIEDADES DE QUÍMICA

O 14.º Encontro de presidentes de Sociedades de Química vai realizar-se nos dias 13 e 14 de Agosto do corrente ano na cidade de Coimbra.

Os temas em discussão ao longo dos dois dias

do encontro prendem-se com questões da maior actualidade para as sociedades nacionais e internacionais de Química, nomeadamente no que se refere ao modo como as decisões dos governos podem ser influen-

ciadas no sentido das posições defendidas por aquelas organizações.

A mobilidade dos especialistas em Química, a Cultura e a Química, as relações entre a Química e a

Comunicação, e a importância da Química na preservação do meio ambiente, são outras áreas temáticas a abordar pelos participantes no encontro, para o qual foram convidadas 84 sociedades.

PRIMEIRO ENCONTRO DE QUÍMICA DE ALIMENTOS



O 1.º Encontro de Química de Alimentos organizado pela Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) vai decorrer entre os dias 19 e 22 de Dezembro do corrente ano nas instalações da Escola Superior Agrária de Santarém (ESAS). Estão previs-

tas conferências plenárias, conferências por especialistas convidados e comunicações orais. Os temas a abordar podem sintetizar-se em oito áreas temáticas: Ingredientes e aditivos; Embalagens na indústria alimentar; Análise e controlo de

qualidade; Investigação fundamental na química alimentar; Transformação e processamento de alimentos; Produtos alimentares de origem regional; Normalização, quadro legislativo actual e sua evolução; e, finalmente, o futuro da indús-

tria alimentar e integração na Comunidade Europeia. Os interessados deverão obter mais esclarecimentos e informações adicionais junto de Jorge Justino, Departamento de Química e Física da ESAS, Apartado 310, S. Pedro, 2004 Santarém Codex.



NOVOS SÓCIOS COLECTIVOS

Em Janeiro e Fevereiro deste ano, fizeram-se sócios colectivos da SPQ as empresas:

- GDP – Gás de Portugal, S.A.
- ERT – Equipamento e Reparações Técnicas, Lda.
- ILC – Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda.

• UNICAM, Sistemas Analíticos

A Gás de Portugal dedica-se à produção e distribuição de gás combustível canalizado (gás de cidade e ar propanado), dióxido de carbono e gelo seco, e anidrido ftálico e ftalatos.

A ERT, a ILC e a UNICAM são empresas de comercialização e manutenção de equipamentos laboratoriais.

DIVISÃO DE QUÍMICA ANALÍTICA

A Divisão de Química Analítica vai levar a efeito em Lisboa um Workshop sobre "Química Analítica em Portugal" nos próximos dias 5 e 6 de Julho, com início às 14 horas de 5 e termo às 16 horas de 6, onde se pretende que investigadores responsáveis por grupos de investigação exponham em linhas gerais durante 15 minutos + 5 minutos de discussão os temas em curso. Pretende-se que todos os investigadores em Química Analítica em Portugal tenham conhecimento do que se faz nos outros grupos e possam trocar ideias sobre problemas comuns.

Os interessados deverão enviar até final de Abril um

resumo de uma página sobre a investigação em Química Analítica por que são responsáveis, devendo posteriormente enviar até à data do Workshop o texto da comunicação num máximo de 5 páginas onde deverão indicar o nome do responsável e instituição, os projectos em cursos (título e resumo num máximo de 15 linhas), grupos com quem tem colaboração, pessoas envolvidas e publicações dos últimos cinco anos.

No final far-se-ão eleições para a Direcção da Divisão de Química Analítica da Sociedade Portuguesa de Química.

Maria de Lurdes Gonçalves
(IST)

CORRECÇÃO : Por lapso a que somos alheios, nas últimas notícias da IUPAC o nome da Dr.^a Raquel Gonçalves (FCL) não figurava na lista dos membros da Comissão Organizadora da próxima Assembleia Geral da IUPAC, de que faz parte.

*Pure & Appl.
Chem.*
64(12) (1992)

- 1809 Plenary and invited lectures presented at the 9th International Conference on Organic Synthesis.
- 1945 Aging effects in 16 years on mechanical properties of commercial polymers.
- 1965 Appraisal of the fate of agrochemicals in plants and soil: A cost-effective integrated approach.

Próximos Simpósios patrocinados pela IUPAC

	6-10 Junho	Second International Symposium on Bioorganic Chemistry Fukuoka (Japão)
	24-30 Junho	Sixth International Conference on Multi-photon Processes Quebec (Canadá)
	27 Junho-2 Julho	XVIII International Symposium on Macrocyclic Chemistry Enschede (Holanda)
	15-20 Agosto	34th IUPAC Congress Pequim (China)
	15-21 Agosto	23rd International IUPAC Conference on Solution Chemistry Leicester (Inglaterra)
	30 Agosto 3 Setembro	5th International Symposium on Macromolecules - Metal Complexes Bremen (Alemanha)
	5-11 Setembro	Euroanalysis VIII Edimburgo (RU)
	6-10 Setembro	International Conference on Advanced Polymer Materials Dresden (Alemanha)
	19-23 Setembro	Seventh IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis Kobe (Japão)

Bibliotecas Científicas

J. A. MARTINHO SIMÕES

O Português lê pouquíssimo. Basta andar de autocarro, de comboio, esperar num consultório médico, para ver que as pessoas preferem mirar o vizinho, a paisagem ou o vácuo a ler um livro ou mesmo o jornal. É certo que os livros são caros, mas isso não serve de desculpa. Embora a *posse* dos livros seja essencial para os viciados como eu, há sempre a possibilidade de os pedir emprestados a amigos ou a uma biblioteca. Onde começa o problema? Na escola. Em países como o Canadá ou o Reino Unido, as bibliotecas surgem na escola primária, e as crianças são estimuladas não apenas a fazerem pesquisas bibliográficas para os seus trabalhos, como a participarem na organização (ficheiro, controle de empréstimos, etc.) da própria biblioteca. É a idade própria para injectar o vírus.

O Cientista Português lê, também, muito pouco. Basta visitar uma das nossas bibliotecas universitárias, normalmente sub-dimensionadas para o número de potenciais utilizadores, e verificar que sobeja espaço para leitores! É certo que muitas dessas bibliotecas são desconfortáveis, funcionam em horários inadmissíveis (algumas até fecham para almoço...), e estão organizadas em função do bibliotecário e não do leitor. Por isso, há quem prefira (como eu) pactuar, até certo ponto, com a praga das fotocópias e, o mais rapidamente possível, regressar ao remanso do gabinete. Mas, mesmo contando com os leitores xerox, não tenho dúvidas em afirmar que muitos cientistas portugueses pouco vão sabendo do que se passa em outros laboratórios que não o seu... É claro que a necessidade da pesquisa bibliográfica acaba por surgir, por exemplo, quando se escreve um artigo. É esta a altura de pôr as leituras em dia. No entanto, a simples atitude de ir à biblioteca, gastar uns minutos ou umas horas a ler ou meramente a folhear umas revistas, é rara entre nós.

O conhecimento profundo do trabalho publicado por outros é essencial para a qualidade do nosso próprio trabalho. Isto é tão óbvio que quase embaraça escrevê-lo. Mas faço-o porque pior que a irrecuperável fobia

de leitura de alguns dos nossos cientistas é a leviandade com que muitos dos nossos estudantes pós-graduados encaram a consulta regular de artigos científicos. Por mais absorvente que seja o trabalho do laboratório, há sempre um furo para ver o que se passa noutros lados.

Vem tudo isto a propósito de algumas notícias dispersas sobre a possível reorganização das bibliotecas científicas portuguesas. Pelo que se disse acima, até parece não valer a pena... Creio, no entanto, que esta conclusão é errada. Primeiro porque a má qualidade média das nossas bibliotecas tem alguma responsabilidade na falta de leitores mais assíduos. Segundo porque, mesmo que as melhorias não contribuíssem para aumentar o número destes, é preciso ter em conta que realizar hoje, em Portugal, uma pesquisa bibliográfica séria é tarefa impossível, pelo menos na área da Química. Dou apenas um exemplo. A Biblioteca da Química da Universidade de Coimbra era excelente (pelo menos no nosso pobre panorama): dispunha de colecções completas de grande parte das revistas essenciais para uma pesquisa bibliográfica minimamente exhaustiva. Infelizmente, creio que em 1983 ou 84, por falta de verba, foi forçada a desistir das assinaturas de muitos títulos, em particular das colecções oriundas da ex-URSS. E claro que os químicos portugueses que agora necessitam de artigos dessas revistas, pedem a amigos no estrangeiro ou pagam centenas de escudos por cópia de cada página – sem falar no tempo de espera. Mas se esta infeliz decisão pode ser atribuída ao poder político, que dizer duma outra, mais recente, da responsabilidade de um cientista, que resolveu pagar verbas em dívida à EDP em vez de renovar assinaturas de revistas? (A história acabou em bem: o dinheiro lá apareceu e, ao fim de um ano, as colecções foram repostas).

Manter várias bibliotecas científicas de grande qualidade é extremamente dispendioso. Mas é necessário compreender que a existência dessas bibliotecas é crucial para o nosso desenvolvimento. Além de

que, como dizia uma pessoa muito respeitada (mas nem sempre ouvida...) da nossa comunidade científica, não se compreende que uma universidade de terceira nos EUA tenha uma biblioteca muito melhor que qualquer uma das nossas grandes universidades públicas. Quais são os limites do terceiro mundismo?

É evidente, também, que se podem e devem racionalizar gastos. Este é, aliás, precisamente o assunto que me levou a escrever o presente comentário, que, sublinho, apenas reflecte a minha condição de utilizador frequente de muitas bibliotecas nacionais e estrangeiras. É como que um desabafo de um leitor típico (?) de literatura científica. Haverá, no entanto, vezes mais importantes?

Vou à biblioteca normalmente uma vez por semana. Folheio normalmente 15-20 títulos (a minha área científica tem uma grande actividade) e fotocopio, para ir lendo, os artigos que me interessam mais (tomo nota ou copio a primeira página dos que penso que me podem vir a ser úteis). No final de cada ano faço uma leitura do *Chemical Abstracts Selects* da minha área, para verificar se me escapou alguma coisa importante. Este procedimento é, mais revista menos revista, o seguido por algumas das pessoas que conheço e que mantêm actividade científica constante. Convém igualmente referir que cerca de 95% dos trabalhos que são relevantes para a minha actividade são publicados em apenas meia dúzia de revistas. É vulgar, no entanto, necessitar de uma revista que não existe em Portugal.

O que seria necessário para melhorar significativamente o sistema?

1.º Haver pelo menos uma biblioteca em Portugal que mantivesse uma colecção de títulos suficientemente grande para que se evitasse o recurso frequente a bibliotecas estrangeiras.

2.º Preservar nas bibliotecas universitárias as colecções mais importantes.

3.º Aumentar a interacção entre as bibliotecas universitárias.



4.^o Alargar o período de funcionamento das bibliotecas (no mínimo das 8-21 horas, *todos os dias*).

5.^o Dotar as bibliotecas com equipamento moderno (reprodução em papel de documentos em microfilme, possibilidade de pesquisas em bases de dados bibliográficas e outras, etc.).

6.^o Organizar acções de reciclagem para bibliotecários e outro pessoal de apoio ao funcionamento das bibliotecas.

Desta "wish list", que não é exaustiva, vale a pena comentar cada ponto, excepto os dois últimos. Começando pelo primeiro, devo referir que há quem discorde do conceito de *super-biblioteca*, uma instituição onde se reuna "tudo", nomeadamente no que respeita às publicações científicas periódicas. Pela minha parte parece-me uma excelente ideia, desde que sejam cumpridos alguns pressupostos. Essa *super-biblioteca* teria necessariamente meios técnicos e humanos para assegurar que qualquer pedido de um artigo fosse satisfeito num prazo muito curto (máximo de 24-48 horas), ou fosse mesmo enviado por fax, se a urgência o justificasse. Teria que estar localizada num sítio de acesso fácil e o seu horário de funcionamento deveria ser bastante amplo. Finalmente, não deveria implicar o esvaziamento das bibliotecas universitárias.

Por motivos óbvios ficaria muito satisfeito se essa *super-biblioteca* estivesse localizada em Lisboa, mas devo dizer que daria todo o apoio à sua criação em *qualquer outro* local. É claro que a existência de uma só *super-biblioteca*, se bem que fosse um grande avanço, continuava a ser uma solução

algo miserabilista. A dimensão de algumas das nossas universidades justifica a criação de várias dessas instituições. E é também evidente que no caso de existir uma pequena rede de *super-bibliotecas* deveria haver uma profunda interacção entre elas, de forma a garantir alguma complementaridade dos títulos mais exóticos.

Criadas essas *super-bibliotecas*, qual o papel das bibliotecas mais pequenas (aqui chamadas universitárias ou departamentais)? Referi atrás que a esmagadora maioria dos artigos do meu interesse imediato é publicada em meia dúzia de revistas (as quais é essencial ter à mão de semear – ponto 2). Assim, não teria qualquer dúvida em sacrificar algumas das colecções da biblioteca do meu departamento e cedê-las à *super-biblioteca* da minha área. Uma visita mensal bastaria para as consultar. Se, por outro lado, não existisse nenhuma *super-biblioteca* na minha região, o sistema poderia ser bastante racionalizado pelo aumento de interacção entre as bibliotecas universitárias (ponto 3), com vista a conseguir-se complementaridade de alguns títulos. Muitas colecções de interesse menos primário, que hoje existem em duplicado, ou triplicado (por vezes dentro do mesmo campus!), poderiam ser interrompidas e a verba ser utilizada para aquisição de livros e de assinaturas de revistas importantes que ninguém tem! Este tipo de interacção existe por exemplo nas bibliotecas de algumas universidades na região de Los Angeles. Em 24 horas, é possível obter cópia de um artigo de uma revista existente noutra local.

Estou consciente que as ideias gerais que aponto são polémicas, em

especial por parecerem implicar um certo esvaziamento das bibliotecas universitárias. Creio que expliquei com clareza que não é disso que se trata: apenas pretendo uma maior racionalização dos recursos bibliográficos ao dispôr da comunidade científica e, com o menor investimento possível, ter pelo menos uma *excelente* biblioteca científica em Portugal. Mesmo sem *super-biblioteca(s)*, creio que a interacção forte entre todo o sistema de bibliotecas universitárias conduziria rapidamente a melhorias substanciais, por exemplo aumentando o número total de títulos disponíveis – e este é um dos pontos vitais para todos nós.

Menos polémico, mas não menos importante, será o ponto 4. Há uns anos, a biblioteca de um departamento de química de uma das nossas universidades tinha horário de funcionamento público, embora esse mesmo departamento assegurasse aulas nocturnas a estudantes-trabalhadores! Presumo que este tipo de mentalidade (a biblioteca é para se mostrar às visitas – diurnas) ainda vigora em alguns locais, apesar de a solução ser simples e barata: basta arranjar um conjunto de estudantes, pagos como tarefeiros, e encarregá-los da "vigilância" da biblioteca, fora das horas de trabalho do pessoal permanente. Quando dei esta sugestão, há cerca de dez anos, houve alguma resistência e desconfiança, mas a solução vingou e hoje a biblioteca tem 12 horas de funcionamento ininterrupto. Mas não chega. Está-se ainda longe de uma solução satisfatória. Por exemplo, numa das universidades modelo dos EUA, o California Institute of Technology, a biblioteca nunca encerra. E os estudantes são em menor número que na mais pequena das nossas universidades...

Com ou sem injeções de dinheiro, é urgente que as nossas bibliotecas científicas sejam reorganizadas. A tarefa não parece particularmente complexa, desde que haja um pouco de boa vontade de todos e alguma dose de bom senso. E antes de se tomarem decisões, ouçam-se os bibliotecários, ouçam-se os reitores, os directores de faculdades, os presidentes de departamento, mas tenha-se em devido respeito a opinião de todos os que *de facto* necessitam de literatura científica para a sua actividade diária.

Como Desenvolver a Indústria Química em Portugal: O Exemplo da Agroquímica*

PEDRO BRITO CORREIA **

1 – O CONDICIONAMENTO DAS ACTIVIDADES ECONÓMICAS

1.1. – A indústria química portuguesa existente antes de 1975 foi estruturada com base no condicionamento industrial, que limitava o acesso à actividade industrial de forma descrionária e proteccionista.

Como consequência a indústria caracterizou-se por:

- não ter preocupações de otimizar custos pois não havia concorrência no mercado interno
- vendia os seus produtos essencialmente no mercado interno como consequência
- as fábricas eram construídas com tecnologia importada

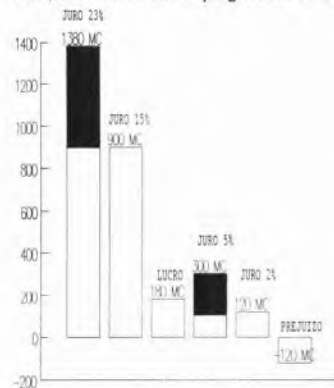
As nacionalizações de 1975 e as desnacionalizações dos anos noventa conduziram ao encerramento de muitas destas fábricas ou à sua venda a empresas estrangeiras.

1.2. – Da mesma forma, somente em 1993 vai desaparecer o condicionamento que limita o acesso à actividade bancária.

Os 35 bancos que em 1992 operam no mercado português, com capitais de 1600 milhões de contos e crédito concedido no valor de 6000 milhões de contos apresentam lucros no 1.º semestre de 93 milhões de contos, ou seja, cerca de 180 milhões de contos anuais.

Os juros pagos pela indústria em 1992 foram em média de 23%, recebendo os depositantes 15% ou seja, os bancos têm uma margem de 8% (*Spread*).

Se a indústria tivesse acesso a financiamentos em USD pagaria um juro de 5,0% e os bancos pagariam aos seus



Taxas de juros e resultados dos bancos

depositantes 2%. O *spread* seria de 3%. Isto significa que os bancos teriam menos 5% de margem em 6000 milhões de contos de crédito concedido, ou seja, menos 300 milhões de contos/ano. Os bancos apresentariam assim um prejuízo de 120 milhões de contos/ano, em vez de um lucro de 180 milhões.

O volume de crédito mal parado actualmente é de 430 milhões de contos o que é em parte consequência dos enormes encargos financeiros que a indústria paga aos bancos.

Assim como o condicionamento industrial criou algumas indústrias não competitivas no mercado internacional da mesma forma o condicionamento à actividade bancária criou alguns bancos não competitivos, e que para além disso cobram juros à indústria que lhe tiram competitividade, mesmo depois de ter desaparecido o condicionamento industrial há 18 anos.

Embora o aviso 10/92 do Banco de Portugal de Setembro tenha liberalizado o acesso das empresas portuguesas a financiamentos estrangeiros as empresas pequenas e médias em Portugal não conseguem obter financiamentos em USD em bancos de outros países, que não estão preparados para avaliar o risco de crédito para os montantes relativamente pequenos de que cada empresa precisa.

Numa situação em que a bolsa não funciona em condições interessantes para as empresas se financiarem através de aumentos de capital, o acesso a financiamentos bancários de juros competitivos é vital.

É urgente e indispensável para o desenvolvimento da Indústria em geral e Química em particular, que o governo crie condições para que a generalidade das empresas industriais tenha acesso de facto aos financiamentos em USD ou moedas de baixo juro, incentivando os bancos a financiar as empresas portuguesas, mesmo as de menor dimensão.

Os subsídios PEDIP e SIBR foram uma iniciativa muito louvável do Governo e da CEE, mas infelizmente tiveram um valor de cerca de 200 milhões de contos/ano muito inferior aos juros que a indústria portuguesa paga a mais aos bancos portugueses, em comparação com o que pagaria se se financiasse em USD no mercado inter-

nacional. O excesso de juros correspondente à diferença de 23% em escudos para 5% em USD é igual a 1080 milhões de contos/ano em relação ao volume de crédito total concedido pelos bancos.

As eventuais perdas de câmbio associadas a financiamentos em USD, que em 1991 e 1992 quase não existiram, representam por outro lado, se existirem, um aumento da responsabilidade no passivo dos balanços, mas nem sempre uma saída de tesouraria anual, facto este que pode ser vital para uma indústria em desenvolvimento.

O desaparecimento do condicionamento financeiro em 1993 definido no aviso 10/92 do Banco de Portugal, tem que ser completado com incentivos do Governo aos bancos que financiam empresas portuguesas em moeda de juro baixo, e só nestas condições a saúde da indústria vai melhorar em condições da bolsa de valores também melhorar como consequência.

A redução das taxas de juros dos depósitos a prazo terá também como consequência o maior interesse dos depositantes pelo investimento directo na indústria.

Na realidade, uma política de elevadas taxas de juro tem como consequência uma redução da inflação, mas ao mesmo tempo uma transferência maciça de recursos financeiros de potenciais accionistas de empresas industriais para os depósitos a prazo e o pagamento de enormes *spreads* pela indústria aos bancos.

2 – A CRIAÇÃO DE TECNOLOGIA PARA A INDÚSTRIA

A actividade de investigação e desenvolvimento de um país pode ser quantificada:

- pela percentagem do produto interno bruto gasto em investigação
- pelo número de artigos científicos publicados por cada 1000 universitários e por ano.
- pelo número de patentes com aplicação industrial por cada 1000 engenheiros ou licenciados por ano.

Um país pode afectar uma percentagem elevada do seu PIB à investigação sem que isso contribua para o desenvolvimento da sua economia. Tudo depende dos temas escolhi-

dos e da valorização comercial dos resultados obtidos.

No ano de 1989 o número total de patentes registadas por nacionais na área da Química foi a seguinte:

Alemanha	40 000
França	25 000
Inglaterra	18 000
Portugal	3

Pensamos que o Governo deveria criar, mesmo sem verbas comunitárias, um programa de incentivos, com entre 100 e 200 mil contos por cada candidatura, a atribuir a engenheiros ou licenciados portugueses que comprovadamente gastassem essa verba a construir e operar unidades industriais com base em patentes suas e com rentabilidade elevada.

Para além disso deve ser criado um programa, como existe em França, por exemplo, em que o Estado paga parte substancial do salário de doutorados em ciências que vão trabalhar para a indústria.

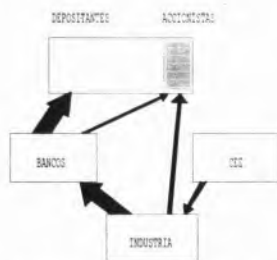
Somente a formação científica criativa dada num doutoramento pode assegurar o desenvolvimento de uma tecnologia própria na indústria. Os doutorados em Química fazem falta na indústria mas a indústria não o reconhece.

Os laboratórios de investigação estatal que de facto ocupam os numerosos doutorados que saem das universidades e não encontram colocação na indústria, não podem esperar ser financiados pela indústria nacional, pois esta não tem capacidade para isso.

De facto, não existe nenhuma empresa portuguesa multinacional da Química, e é pena. As multinacionais estrangeiras que operam em Portugal fazem a maior parte da sua investigação nos laboratórios dos seus países. Aliás 4 dos 5 lugares da direcção da associação das empresas industriais químicas portuguesas estão tomados por representantes de empresas estrangeiras. Este facto seria totalmente inviável na Alemanha ou Suíça.

As empresas portuguesas da Química que poderiam dar ocupação aos laboratórios estatais de investigação têm hoje as dificuldades que referimos no capítulo anterior.

Para além disso, uma grande empresa química como a ICI, que vamos tomar como exemplo, gasta por ano 5% do seu volume de vendas em investigação, o que corresponde a 50 milhões de contos/ano. Deste valor, somente 2% é gasto em contratos de investigação com universidades ou laboratórios



estatais, ou seja um milhão de contos/ano.

Todas as empresas portuguesas não ligadas a multinacionais da química e que fazem investigação, têm um volume de vendas total da ordem de 10 milhões de contos/ano. Se gastassem 5% das vendas em investigação, e daqui tirassem 2% para laboratórios a verba seria de 10 000 contos/ano, o que é muito pouco para pôr a funcionar laboratórios que custaram vários milhões de contos, e têm centenas de doutorados.

Se a indústria não tem capacidade para financiar estes laboratórios e também não tem capacidade para suportar grandes custos de investigação própria, teria que ser o Estado a intervir, e para isso fizemos propostas concretas.

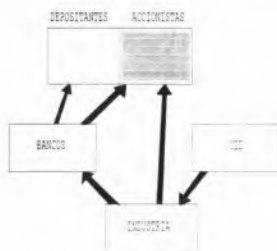
3 - A INDÚSTRIA AGROQUÍMICA EM PORTUGAL

A única empresa industrial portuguesa criada nos últimos 8 anos, tanto quanto sabemos é a Herbex.

A Herbex é a única empresa que sintetiza substâncias agroquímicas em Portugal, e a única que sintetiza na Europa o herbicida glifosato, não tóxico e biodegradável, que é o produto agroquímico mais vendido no mercado internacional.

A tecnologia de produção foi desenvolvida pela própria empresa, com patentes próprias registadas por um engenheiro doutorado português, a quem o Ministério da Indústria concedeu um subsídio para concretizar a tecnologia patenteada.

Pensamos por isso que a criação de incentivos para os doutorados irem para a indústria, e a concessão de subsídios para concretizar patentes é



um bom processo de desenvolver uma indústria nacional de tecnologia mais complexa e com maior rentabilidade.

Uma segunda etapa será a criação de moléculas novas com actividade agroquímica. Esta etapa exige actualmente investimentos de 15 milhões de contos somente para investigar durante um prazo médio de 8 anos e por cada molécula nova homologada.

Este tipo de desenvolvimento só é acessível a empresas que têm um volume de vendas de pelo menos 200 milhões de contos/ano, pois podem correr o sério risco da verba gasta em Investigação não conduzir a nenhuma molécula nova.

Por outro lado têm que dispor de uma infra-estrutura comercial necessária para atingir um mercado suficientemente grande para amortizar as despesas em investigação.

Estas empresas não existem em Portugal, pelo que o desenvolvimento de uma indústria química nos parece estar limitado ao modelo de uma empresa que começa mais pequena e com tecnologia própria para fabricar moléculas já conhecidas.

4 - CONCLUSÕES

A formação de engenheiros químicos e licenciados só faz sentido se existir uma indústria química onde eles possam encontrar emprego. O funcionamento de uma universidade em circuito fechado, isto é que forma licenciados para ficarem na Universidade, não é aceitável para os contribuintes que a sustentam. Para criar uma indústria química em Portugal proponho que se usem os métodos que deram resultados noutros países e até em Portugal:

- Taxas de juro competitivas para a indústria
- Bolsa de capitais a funcionar, como consequência de uma melhor saúde das empresas
- Incentivos para os doutorados irem para a indústria fazer investigação
- Subsídios para a construção de fábricas novas, as quais normalmente e por serem novas não são financiadas pelos bancos nem têm acesso à bolsa nos primeiros 4-5 anos do seu funcionamento.

* Texto da comunicação apresentada nas Jornadas de Inovação Tecnológica na Indústria Química (Instituto Superior Técnico, Novembro de 1992)

** Director da Herbex, Lda.

Gás Natural: Características e Aplicações

MARIA TERESA CAMILO SANTOS *

O gás natural extrai-se diretamente das suas jazidas, onde se pode encontrar só ou associado com petróleo bruto. Atendendo à dispersão das jazidas conhecidas, as quais se distribuem um pouco por todo o mundo, e se localizarem afastadas das áreas de consumo, há que transportar o gás entre o seu local de origem e os locais de consumo.

Participar no esforço geral de protecção do ambiente, através da utilização do gás natural, energia limpa por excelência, procurando processos cada vez menos poluentes, de maneira a que o gás conserve essa vantagem sobre as outras energias fósseis, significa colaborar na melhoria das condições de vida das populações.

1. FORMAÇÃO

Por acção de bactérias a matéria orgânica depositada no subsolo terá dado origem a hidrocarbonetos. Em simultâneo, por efeito da pressão e da temperatura, detritos inorgânicos, que no início se encontravam soltos e dispersos, ter-se-ão compactado e aglutinado em resultado de transformações físicas e químicas, constituindo uma massa sólida chamada "rocha mãe". A pressão exercida sobre os sedimentos poderá ter levado à migração das partículas de hidrocarbonetos até ficarem prisioneiras em camadas de terreno impermeável ou contra uma falha rochosa, onde se acumularam formando as jazidas.

O gás menos pesado ocupa a parte superior da cavidade "rocha reservatório", o petróleo a camada média, e a água salgada a parte inferior. Quando o petróleo não se formou em quantidade suficiente, estamos na presença de uma jazida de gás na qual o gás natural, se encontra acompanhado ou não de partículas dispersas de petróleo.

Os métodos de pesquisa e exploração duma jazida de gás natural são semelhantes aos utilizados para a exploração das jazidas de petróleo; uma vez trazido à superfície é separado de

eventuais impurezas. É uma forma de energia primária que é consumida sem transformação após a extracção. A sua utilização generalizada é recente, desde 1930 nos Estados Unidos da América e 1960 na Europa.

2. COMPOSIÇÃO, CARACTERÍSTICAS E VANTAGENS

Esta forma de energia, constituída essencialmente por metano (o hidrocarboneto com a estrutura molecular mais pequena: CH_4), encontra-se na natureza sob a forma gasosa, sendo necessário o arrefecimento a cerca de $-160^\circ C$, à pressão ambiente, para o passar ao estado líquido (GNL-Gás Natural Liquefeito). Esta operação, se bem que envolvendo consumo de energia, justifica-se sempre que se torne necessário colocar o produto a grandes distâncias vencendo barreiras oceânicas; na realidade ela permite reduções de volume na relação de cerca de 600 para 1. A composição química do gás natural é diferente consoante a sua proveniência. Depois de tratado, o gás natural distribuído contém percentagens de metano que variam entre 81 e 97%.

sua densidade cerca de 0,55) O transporte em tubagens enterradas é mais seguro que o transporte de outras formas de energia geralmente realizado à superfície.

económica - Permite elevados rendimentos térmicos. Economia no combate à poluição, pois não necessita de tratamento de efluentes.

ecológica - A combustão de gás natural por unidade de energia obtida produz cerca de metade do CO_2 que o carvão produz e cerca de 2/3 do produzido pelo fuel; não existem emissões de SO_2 , dada a ausência na sua composição de compostos contendo enxofre.

3. TRANSPORTE

O transporte do gás natural das jazidas ou instalações de tratamento para as áreas de utilização e/ou armazenagem faz-se sob a forma gasosa (por gasoduto) ou liquefeita (navios metaneiros de GNL).

Nas instalações de tratamento procede-se à separação dos inertes (CO_2 , N_2) e dos nocivos (H_2O , compostos de S, vestígios metálicos); nas instalações de liquefacção, tem lugar a

COMPOSIÇÃO MÉDIA DO GÁS NATURAL POR JAZIDAS TÍPICAS

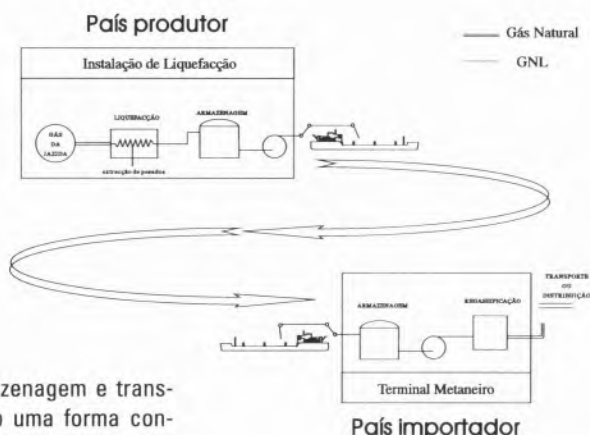
	França	URSS	Argélia	Países-Baixos
	Lacq	Orenbourg	Hassi R'Mel	Groningue
Teor em metano	69,2	82,5	83,5	81,3
Teor em etano	3,3	3,9	7,9	2,9
Teor em propano	1,0	1,7	2,1	0,4
Teor em butano	0,6	1,6	1,0	0,2
Teor em azoto	0,6	7,6	5,3	14,3
Teor em C_5+	0,5	0,5	—	—
Teor em H_2S	15,2	1,6	—	—
Teor em CO_2	9,6	0,6	0,2	0,9
Poder calorífico superior aproximado kWh/m ³ (n)		10,0	12,3	9,8

O aumento crescente do consumo de gás natural no mundo deve-se às suas características, que traduzem várias vantagens em relação a outros combustíveis, tais como:

segurança - O gás natural não é tóxico, e é mais leve que o ar, (sendo a

separação dos chamados líquidos do gás natural: propano, butano, e hidrocarbonetos pesados). O GNL obtido é armazenado a uma pressão próxima da pressão atmosférica, à temperatura da ordem dos $-160^\circ C$.

A liquefacção do gás natural



permite a sua armazenagem e transporte por navio sob uma forma concentrada (pouco volumosa) em condições técnicas e economicamente viáveis dado que 1m³ de GN (líquido) corresponde a cerca de 580 m³ de GN (gasoso).

No terminal metaneiro, transfere-se o GNL dos navios para os reservatórios de armazenagem, semelhantes aos existentes nas instalações de liquefacção. O GN resultante da regaseificação (na fase gasosa) é enviado para a rede de transporte a alta pressão.

Um gasoduto é constituído por tubos de aço soldados uns aos outros. A espessura, da ordem de alguns milímetros, depende da pressão e do diâmetro, que varia geralmente entre 20 cm e 1 metro ou mais. As soldaduras são submetidas a controlo rigoroso. A tubagem é protegida por um revestimento exterior e posteriormente enterrada a uma profundidade de cerca de 80 cm.

4. RESERVAS, PRODUÇÃO E CONSUMO

As reservas de gás natural encontram-se em progressão constante, em valor absoluto, apesar de um consumo crescente, tendo o seu valor praticamente triplicado nos últimos vinte anos.

Essas reservas são abundantes

Cadeia completa de transporte de GNL

e, geopoliticamente melhor distribuídas do que as do petróleo.

As reservas totais de gás são estimadas, em 1 de Janeiro de 1992, em 142 biliões de m³.

As reservas comprovadas de gás natural têm assinalado significativos aumentos e atingiram (em 1992) 92% em relação às reservas de petróleo. A relação reservas/produção define a sua expectativa de vida, que passou de 37 anos em 1960 para 40 em 1970 e para 60 em 1990. De referir que para o petróleo esta relação em 1990 é de apenas 43 anos.

As descobertas de gás natural tem-se estendido progressivamente à totalidade dos continentes. Note-se que cerca de 74% da produção mundial provém de apenas 5 países (Ex-URSS, USA, Canadá, Países-Baixos e Reino Unido).

As características desta forma de energia permitem esperar que ocorra um aumento da procura mundial de gás em todos as regiões do mundo. As perspectivas de consumo apresentam-se mais favoráveis para a região do Pacífico, Ásia Ocidental, Europa Ocidental e América do Norte.

RESERVAS COMPROVADAS DE GÁS NATURAL POR ZONA GEOGRÁFICA (em 10⁶ m³)

	1970	1975	1980	1985	1990	1991	1992
América do Norte	9 428	8 547	8 015	8 400	7 464	7 520	7 369
América Latina	1 874	2 353	4 353	5 440	7 159	7 556	7 703
Europa Ocidental	3 583	4 058	3 950	5 760	5 598	5 711	5 814
Europa Oriental	12 547	24 178	31 533	37 944	52 466	54 923	55 779
África	3 834	5 243	5 683	5 888	8 580	8 660	9 771
Médio Oriente	6 627	15 326	18 541	25 874	37 862	37 951	43 084
Ásia-Oceania	1 550	3 362	4 796	7 116	11 129	12 244	12 484
Total	39 443	63 067	76 871	96 422	130 258	133 565	142 004

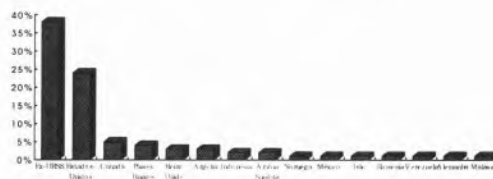
Fonte CEDIGAZ 1992

As três grandes zonas consumidoras de gás natural são a Ex-URSS, América do Norte e Europa Ocidental, em que as condições climáticas e o nível de vida das populações são favoráveis a um aumento gradual de consumo, especialmente pela grande importância do sector doméstico no mercado global.

5. UTILIZAÇÕES

O gás natural, energia nobre, pelas características já mencionadas, deve ser valorizado ao máximo, sendo por essa razão que, nos sectores industriais, doméstico e produção de energia eléctrica está a obter um sucesso espectacular.

Na indústria o gás natural pode mesmo competir com o fuel e com a lenha (energias mais baratas), pois, os aspectos ambientais serão um factor determinante para a sua utilização.



A segurança, (sendo mais leve que o ar, no caso de uma fuga acidental, tem a tendência a dissipar-se, evitando acumulações localizadas) e a comodidade que resulta de ser distribuído sob a forma canalizada (dispensando movimentação e reabastecimentos de garrafas e resolvendo problemas de espaço) que assegura um fornecimento sem interrupções, serão dois factores importantes no sector doméstico.

A utilização do gás natural para produção de energia eléctrica tem aumentado nos últimos anos. As razões deste sucesso baseiam-se essencialmente nos seguintes aspectos: rendimentos elevados das centrais utilizando turbinas de ciclo combinado; menores tempos de instalação; investimentos menores e vantagens ambientais principalmente quando comparados com centrais eléctricas a carvão, especialmente quando neste caso tenham que ser instalados equipamentos de despoluição.

* Departamento de Gás Natural GDP - Gás de Portugal, S.A.

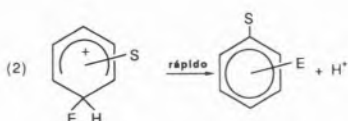
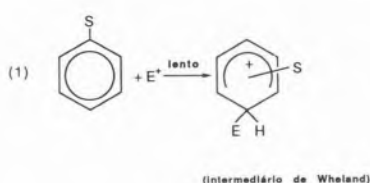
Utilização de índices quânticos no estudo de reacções de substituição electrofílica aromática

ANDRÉ MELO E J.A.N.F. GOMES *

INTRODUÇÃO

Em relação a reacções de substituição e de adição, a influência da natureza do substituinte, na reactividade e selectividade é, habitualmente, analisada de uma forma qualitativa em Química Orgânica. Não existe um método expedito de estudo teórico deste tipo de problema, apesar do esforço feito neste sentido e da utilização de meios computacionais dos mais avançados (ver, por exemplo, ref. 1). Uma abordagem alternativa, e bastante económica em termos computacionais, consiste na determinação de índices moleculares que permitam de alguma forma quantificar os factores considerados determinantes na referida influência, possibilitando assim uma avaliação da consistência das análises qualitativas habitualmente utilizadas.

A substituição electrofílica aromática é uma das reacções importantes da Química Orgânica. Admite-se, geralmente, que o mecanismo desta reacção envolve dois processos elementares. Um processo lento, o ataque do electrófilo (E^+) ao anel benzénico, e um processo rápido, a quebra da ligação C-H no carbono ao qual o electrófilo se ligou:



O efeito da natureza do substituinte na reactividade é na selectividade está essencialmente associada com o seu papel no processo limitante da velocidade. Esta influência é habitualmente analisada com base nos efeitos indutivo e mesomérico do substituinte e da sua influência na distribuição de carga pelos diferentes centros atômicos, quer no estado inicial quer no intermediário de Wheland que se assemelha ao estado de transição. Procura-se, assim, estimar qualitativamente a energia de activação do primeiro processo admitindo que esta é proporcional à diferença de energia entre o estado inicial e o intermediário de Wheland (Princípio de Evans-Polanyi).

Os substituintes são divididos em duas categorias, activadores e desactivadores, conforme sejam doadores ou aceitadores de electrões em relação ao anel benzénico e a sua distribuição pelas duas classes depende de um balanço entre os seus efeitos indutivo e mesomérico.

É normalmente admitido que um activador tende a acelerar a reacção de substituição electrofílica visto dispersar a carga positiva do intermediário de Wheland (baixando a sua energia) enquanto que um desactivador tende a retardar esta reacção pelos motivos opostos.

O efeito do substituinte na orientação é normalmente associado com a escolha da posição que, atendendo aos efeitos indutivo e mesomérico daquele grupo, leve a uma maior estabilização do intermediário de Wheland.

O mecanismo geral apresentado, embora seja normalmente considerado válido, é passível de várias interpretações conforme a natureza da ligação C-E no intermediário de Wheland. Assim, têm sido invocados os seguintes mecanismos [1]:

Mecanismo de transferência de carga [2-6], mecanismo do complexo π e mecanismo do complexo σ [7-8].

Em qualquer dos mecanismos propostos, mas muito especialmente no primeiro, podem desempenhar um papel interpretativo importante os chamados índices moleculares associados à HOMO (orbital molecular ocupada de mais alta energia). De facto, a reactividade de um derivado monosubstituído do benzeno, ao ser associada com a maior ou menor densidade electrónica do anel benzénico, pode ser medida em termos do seu primeiro potencial de ionização que, de acordo com o teorema de Koopman, é igual ao simétrico da energia da HOMO. Por outro lado, atendendo à importância da HOMO na interacção aromático-electrófilo e à natureza do processo limitante do mecanismo proposto, a posição de ataque mais favorável deve ser aquela que apresenta uma maior densidade electrónica da HOMO [1]. Esta densidade de carga, de acordo com o formalismo da Teoria das Orbitais Moleculares (T.O.M.) e admitindo que as orbitais atômicas constituem um conjunto ortonormal de funções, é dada por,

$$q_{r,HOMO} = 2 \sum_q (c_{q,HOMO})^2$$

onde o somatório se estende a todas as orbitais atômicas do átomo r que contribuem para a HOMO e $c_{q,HOMO}$ é a contribuição da orbital atômica χ_q para a HOMO.

Tanto para o benzeno como para os seus derivados monosubstituídos, as duas orbitais moleculares de mais alta energia (HOMO e SOMO) são do tipo π e, admitindo o grupo pontual de simetria C_{2v} , pertencem às espécies a_2 e b_1 . Na figura 1 estão representadas estas duas orbitais do benzeno.

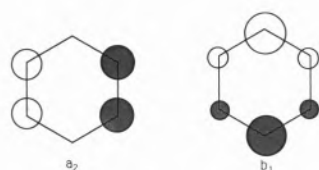


Fig. 1. As duas orbitais ocupadas de mais alta energia do benzeno

No benzeno estas duas orbitais moleculares são degeneradas, mas nos seus derivados monossustituídos isto nem sempre acontece e, dependendo da natureza do substituinte, a HOMO pode ter simetria a_2 ou b_1 .

O efeito de orientação do substituinte nesta família de compostos, em relação à escolha das posições mais favoráveis a sofrerem substituição electrofílica, está portanto associado à influência que este tenha na estabilidade relativa das duas orbitais moleculares atrás referidas.

Nesta perspectiva os métodos quânticos, baseados na T.O.M., podem ser usados de forma a quantificar efeitos avaliados em termos qualitativos na abordagem tradicional do problema em estudo.

Os métodos semi-empíricos, que, embora sigam o formalismo de Hartree-Fock-Roothaan (comum à grande maioria dos métodos baseados na T.O.M.), utilizam aproximações que simplificam a sua utilização, podem ser especialmente adequados para o efeito pretendido. De facto, estes métodos apresentam um custo em termos computacionais bastante menor em relação aos métodos *ab-initio*, métodos baseados na utilização do formalismo de Hartree-Fock-Roothaan sem aproximações, mas, apesar disto, podem apresentar valores comparáveis, ou até em certos casos melhores, no cálculo de determinadas propriedades moleculares. Isto deriva de na parametrização dos métodos semi-empíricos se procurarem reproduzir os valores, experimentais ou obtidos por cálculos *ab-initio*, de propriedades deste tipo, o que implica que cada método desta família apresente uma "especialização" no cálculo das propriedades para que foi especialmente parametrizado.

No caso presente seria essencial a escolha de um método que

reproduzisse razoavelmente potenciais de ionização obtidos experimentalmente. Por isso foi escolhido o método MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) [9] que está especialmente vocacionado para este tipo de cálculos.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos num cálculo do tipo proposto podem ser apresentados sistematicamente nas tabelas 1 e 3.

Tabela 1: Os dois primeiros potenciais de ionização, em eV, de derivados monossustituídos do benzeno.

Molécula	IP ₁		IP ₂	
	Exp. ^a	MNDO	Exp. ^a	MNDO
Benzeno	9.40	9.39	9.40	9.39
Fluorobenzeno	9.50	9.47	9.86	9.82
Fenol	8.75	8.88	9.45	9.55
Anilina	8.04	8.75	9.11	9.46
Nitrobenzeno	10.26	10.31	10.26	10.48

a - Referência 10.

Tabela 2: Constantes de velocidade relativas ao benzeno para a nitração de derivados monossustituídos do benzeno, a 25°C^a.

Composto	k/k _{benzeno}
Nitrobenzeno	16.6 x 10 ⁸
Fluorobenzeno	0.1
Benzeno	1
Fenol ^b	11

a - Não existem dados para a anilina porque o seu grupo amina se encontra protonado nas soluções aquosas consideradas.

b - Valor médio para o conjunto de concentrações de H₂SO₄ estudadas.

Tabela 3: As duas orbitais moleculares ocupadas de mais alta energia de derivados monossustituídos do benzeno, obtidas através de cálculos MNDO.

Molécula	HOMO	SIMETRIA	SOMO	SIMETRIA
BENZENO ^a		a_2		b_1
FLUOROBENZENO		b_1		a_2
FENOL		b_1		a_2
ANILINA		b_1		a_2
NITROBENZENO		a_2		b_1

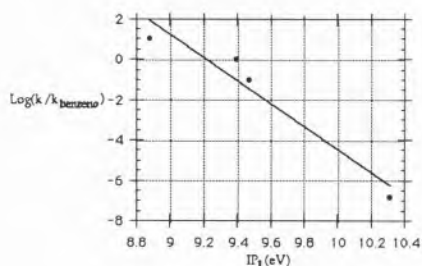
a-HOMO e SOMO são degeneradas, *Posições mais favoráveis a sofrerem substituição.

Tabela 4: Distribuição dos produtos da reacção de nitração de derivados monossustituídos do benzeno, a 25°C.

Composto	Distribuição dos produtos da reacção (%)		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
Nitrobenzeno	6.1	91.8	2.1
Fluorobenzeno	13	0.6	86
Fenol	a	70.6	29
	b	39	61

o = *o*-NO₂C₆H₄X *m* = *m*-NO₂C₆H₄X *p* = *p*-NO₂C₆H₄X
 a, b = Valores extremos da distribuição dos produtos da reacção.
 a - Distribuição dos produtos da reacção quando [H₂SO₄] = 56.1%.
 b - Distribuição dos produtos da reacção quando [H₂SO₄] = 86.3%.

Figura 2: Log(k/k_{benzeno}) vs IP₁, para derivados monossustituídos do benzeno.



A tabela 1 permite comparar os valores dos dois primeiros potenciais de ionização (IP₁ e IP₂) obtidos nos cálculos efectuados com os determinados experimentalmente através de espectroscopia fotoelectrónica. Uma análise desta tabela permite concluir que os potenciais de ionização calculados pelo método semi-empírico MNDO apresentam uma boa concordância com os valores experimentais. Os valores de IP₁ obtidos permitem fazer uma previsão da reactividade relativa das moléculas estudadas, cuja ordem crescente seria:

Nitrobenzeno < fluorobenzeno < benzeno < fenol < anilina.

Estas previsões podem ser comparadas com os resultados experimentais existentes na literatura [11-14] para a nitração destes compostos, através da reacção com ácido nítrico em soluções de ácido sulfúrico concentrado, a 25°C. Na tabela 2 apresentam-se, para esta reacção, os valores das constantes de velocidade relativas dos compostos estudados em relação ao benzeno.

Para os compostos considerados, pode-se estabelecer uma correlação linear satisfatória entre o logaritmo da constante de velocidade relativa ao benzeno e o primeiro potencial de ionização obtido no cálculo MNDO:

$$\text{Log}(k/k_{\text{benzeno}}) = 52.6 - 5.7 \text{ IP}_1$$

$$n=4, r=-0.97$$

Na figura 2 é feita a representação de Log(k/k_{benzeno}) vs. IP₁.

Pode-se concluir que as previsões efectuadas com base nos cálculos MNDO são essencialmente confirmadas pelos resultados experimentais. Não existem dados experimentais disponíveis para a anilina visto o grupo amina se encontrar protonado nas soluções aquosas consideradas. No entanto, tanto os cálculos MNDO como as previsões baseadas nos efeitos mesomérico e indutivo deste grupo indicam que esta molécula seria potencialmente a mais reactiva da série considerada.

Na tabela 3 são apresentadas as formas encontradas para as duas orbitais moleculares ocupadas de mais alta energia das moléculas estudadas com base nos cálculos MNDO. Também se indicam, para cada molécula, as posições mais favoráveis a sofrerem substituição electrofílica.

As previsões efectuadas na tabela 3 podem ser confrontadas com a distribuição dos produtos de reacção nas reacções de nitração atrás referidas. Esta distribuição é apresentada na tabela 4.

As previsões efectuadas com base nos cálculos MNDO são confirmadas pelos resultados experimentais nos casos do fluorobenzeno, nitrobenzeno e do fenol (para as concentrações mais altas de H₂SO₄). Não existem dados experimentais disponíveis para a anilina pelos motivos acima expostos, no entanto, tanto os cálculos MNDO como as previsões baseadas nos efeitos mesomérico e indutivo do grupo amina indicam que este grupo tenderia a ser um orientador *para* em reacção de substituição electrofílica.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que os cálculos MNDO permitem efectuar previsões quanto à reactividade e selectividade dos derivados monossustituídos do benzeno em relação à reacção de substituição electrofílica que concordam razoavelmente tanto com os resultados experimentais como com as previsões efectuadas com base nos efeitos indutivo e mesomérico dos grupos substituintes. É possível assim

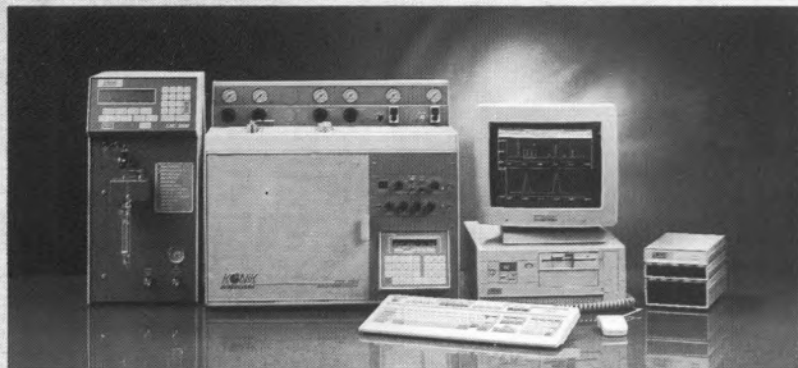
estabelecer dependências entre a reactividade de uma molécula da série considerada e o carácter doador de electrões do respectivo grupo substituinte e do efeito orientador deste grupo com a sua influência na estabilidade relativa das duas orbitais moleculares ocupadas de mais alta energia. No entanto, o carácter qualitativo das previsões e algumas discrepâncias observadas (designadamente entre as distribuições dos produtos da reacção do fenol encontradas experimentalmente e previstas teoricamente) indicam que outros factores, além dos considerados, devem ser tomados em consideração numa discussão mais alargada do problema em estudo.

O custo computacional dos cálculos MNDO é bastante baixo o que permite que estes sejam executados num intervalo de tempo reduzido com meios relativamente modestos. O programa ChemDraft II [15], adaptado a computadores pessoais com sistema operativo MS/DOS, permite efectuar os referidos cálculos num período de tempo equivalente ao de uma aula prática de uma disciplina da área de Química.

REFERÊNCIAS

1. J. Feng, X. Zheng, M. C. Zerner, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4531
2. J. Kenner, *Nature (London)* **156** (1945) 169
3. S. Nagakura, J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **22**, 563 (1954)
4. R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* (1959) 2224, 2232
5. C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5516
6. L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **18** (1982) 79
7. M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **406** (1946) 777
8. G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 240
9. M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899
10. A. D. Baker, D. P. May, D. W. Turner, *J. Chem. Soc. (B)* **22** (1968)
11. R. G. Coombes, R. B. Moodie, K. Shofield, *J. Chem. Soc. (B)* (1968) 800
12. R. G. Coombes, D. H. G. Crout, J. G. Hogett, R. B. Moodie, K. Shofield, *J. Chem. Soc. (B)* (1970) 347
13. R. G. Coombes, J. G. Golding, P. Hadjigeorgiou, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1979) 1451
14. A. D. Mésure, J. G. Taillet, *J. Chem. Soc. (B)* (1966) 669
15. ChemDraft II, C Graph Software, Inc., P. O. Box 5641, Austin, Tx 78763 (1989)

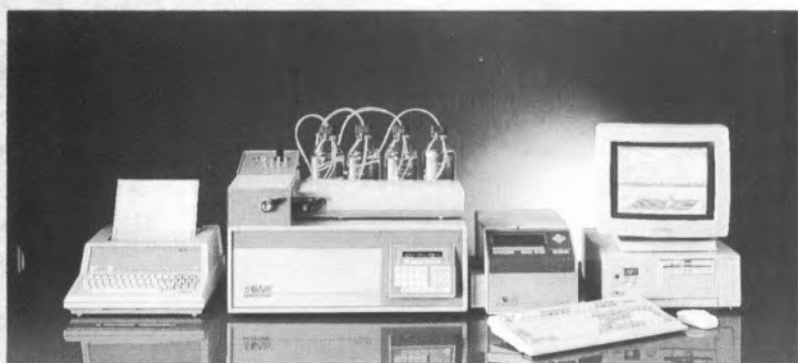
* Laboratório de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto



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**

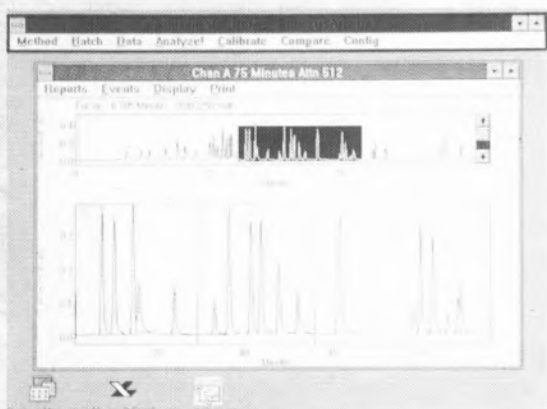
Sistemas isocrático, de gradientes, semipreparativo, biocompatível... uma configuração adequada para cada necessidade analítica.

● **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**

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

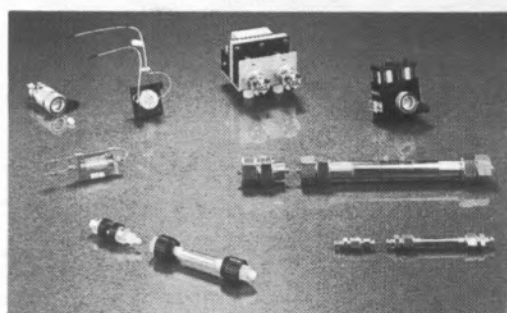


ACESSÓRIOS PARA CROMATOGRAFIA DE GASES.

Colunas especiais:

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

Seringas, filtros, septos, colunas,...

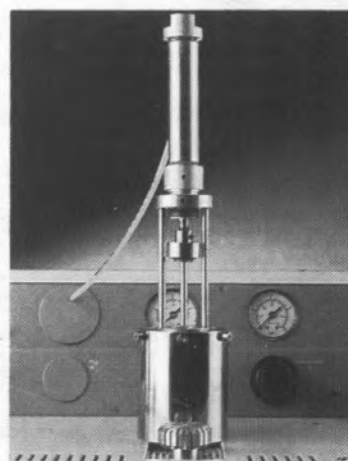


ACESSÓRIOS PARA CROMATOGRAFIA HPLC.

Colunas especiais:

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

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



KONIK «HEAD SPACE» ESTÁTICO.

● **GAMA COMPLETA DE PERIFÉRICOS**

Detetores, tratamento de dados, acessórios e consumíveis.

Cromatografia de Líquidos e Interface LC-MS*

ALEXANDRE J.C.D. BRITO**,
PAULO J. SALVADOR***
E RAFAEL B. CHUST****

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se verificado um constante desenvolvimento da instrumentação e aplicações para Cromatografia de Líquidos (HPLC), procurando tirar o maior partido possível desta potente técnica analítica.

O objectivo deste artigo centra-se na apresentação e discussão dos desenvolvimentos levados a cabo a nível de instrumentação (sistemas de injeção de amostras, bombeamento de solventes, detecção e tratamento de dados) pelo Departamento de Investigação e Desenvolvimento de KONIK INSTRUMENTS, relatando a sua evolução em paralelo com as necessidades actuais do cromatografista.

Complementarmente, serão discutidos os últimos avanços a nível das interfaces LC-MS (Cromatografia de Líquidos-Espectrometria de Massa), assinalando a sua evolução até ao estágio actual e as tendências futuras neste campo analítico.

2. O CROMATÓGRAFO DE LÍQUIDOS

Vários passos se verificaram com o decorrer dos anos relativamente à técnica e à instrumentação para cromatografia de líquidos, onde há a salientar:

- a primeira experiência em cromatografia de líquidos, utilizando como meio impulsor a gravidade, por M. S. Tswett (1872-1919) - tido como o "pai da cromatografia" - em 1906, na qual se levou a cabo a separação de pigmentos vegetais, conseguindo purificar a clorofila por cromatografia de adsorção;

- o primeiro Prémio Nobel (Química) para a Cromatografia, obtido por A. J. P. Martin e R. L. M. Synge (Reino Unido), em 1952;

- a construção do primeiro cromatógrafo de líquidos, em 1964, por Csaba Horváth (1930-), o qual permitia pressões de trabalho da ordem de 4000 psi (270 atm).

e passando pela primeira separação por gradiente de solventes (1967 - Csaba Horváth - EUA) até aos instru-

mentos, acessórios e consumíveis actualmente em comercialização, muitas barreiras tecnológicas foram ultrapassadas e muitos problemas analíticos resolvidos.

2.1 - Configuração de um Cromatógrafo de Líquidos Moderno

A configuração de um cromatógrafo de líquidos engloba pelo menos quatro componentes fundamentais:

- Sistema de Injeção ou Injetor
- Sistema de Bombagem ou Bomba de Solventes
- Sistema de Detecção ou Detector
- Sistema de Tratamento de Dados

De seguida, procuraremos salientar os passos mais importantes na sua evolução até ao estágio actual.

2.2 - Sistemas de Injecção

Relativamente aos sistemas de injeção, a evolução foi na realidade relativamente pequena, dado que os engenheiros industriais obviaram muito dos passos necessários para ir de encontro aos requisitos exigidos pelos cientistas e investigadores em cromatografia de líquidos, os quais afortunadamente apenas tiveram de adaptar válvulas vulgarmente utilizadas na indústria para a injeção cromatográfica.

As primeiras válvulas utilizadas por Csaba Horváth foram as válvulas "deslizantes" de 4 entradas, onde se dispunha de dois canais alternativos: um de injeção ou carga de amostra (load) e outro de injeção no cromatógrafo (inject). Com o aumento de pressão, estas válvulas demonstraram-se limitadas por se revelarem pouco estanques.

Actualmente, são universalmente utilizadas as válvulas de injeção de 6 vias, cuja concepção e/ou fabricante permitem que sejam válvulas de injeção de volume fixo ou de volume variável - dependendo a sua funcionalidade da sua própria estanquidade.

2.3 - Sistema de Bombagem

Foi precisamente em relação aos sistemas de bombagem que sur-

giram as primeiras limitações tecnológicas no desenvolvimento dos cromatógrafos de líquidos.

Como se afirmava em 1941, num artigo no *Journal of Biochemistry* (1358-1368, 1941), da autoria de A. J. P. Martin (1910-) e R. L. M. Synge (1914-), em cromatografia de líquidos "a única forma de obter a mais baixa HETP (altura equivalente a um prato teórico) será utilizando partículas com a menor dimensão possível e uma elevada diferença de pressões ao longo da coluna".

Assim sendo, e havendo a possibilidade tecnológica de obter partículas de pequenas dimensões (menos de 60 microns), seria necessário desenvolver um sistema de bombagem que permitisse gerar e suportar altas pressões na cabeça da coluna, por forma a garantir uma diferença de pressões entre esta e a pressão à saída da mesma (cujo valor será de 1 a 5 atm), gerando ainda pulsações de fluxo tão reduzidas quanto possível.

Assim, as características fundamentais de um Sistema de Bombagem deverão ser as seguintes:

- fluxo estável e isento de pulsações, por forma a prevenir contribuições indesejáveis a nível do sistema de detecção;
- ampla gama de fluxos, permitindo uma maior flexibilidade;
- reprodutibilidade do volume deslocado, por forma a permitir reprodutibilidade de tempos de retenção, salientando as características qualitativas da cromatografia de líquidos;
- resistência a altas pressões (400 a 500 atm), pelas razões previamente enunciadas.

2.3.1 - Sistema de Bombagem de Pistão Simples

O primeiro sistema utilizado, no fim da década de 50 - ainda antes de Csaba Horváth - baseou-se numa bomba de pistão simples, cuja concepção se inspirou nas bombas de seringa, a qual se completava com a fase móvel desejada e posteriormente seria despejada à cadência e consequentemente ao fluxo desejado.

As vantagens óbvias de tal sistema residiam na inexistência de pulsações, dado que o movimento de esvaziamento do pistão é constante, e a facilidade de controle de fluxos, uma

vez que apenas temos de controlar a velocidade linear de um único eixo.

Tais vantagens eram contrabalançadas por um rol de várias desvantagens, entre as quais se contam a necessidade de completar o cilindro onde se movimenta o pistão ao fim de cada cromatograma e a óbvia dificuldade em garantir uma elevada estanquidade, a despressurização do sistema sempre que se completa o cilindro, pondo em causa a estabilidade do leito cromatográfico, a dificuldade no desenvolvimento de métodos, dado ser necessário trabalhar com o cilindro completo com uma fase móvel de dada composição, obrigando, caso não seja a fase mais adequada à separação, a reenchê-lo ao fim de cada cromatograma, redundando em falta de flexibilidade no desenvolvimento de aplicações e a um gasto suplementar de solventes e tempo e, por último, o aparato instrumental necessário, dado que sendo as dimensões das partículas relativamente elevadas (40-60 microns contra os 3-5-10 microns actuais), os fluxos deveriam ser forçosamente baixos para permitir uma boa resolução e por outro lado os tempos de análise desusadamente elevados – actualmente, separamos 4 ácidos nucleicos em 5 minutos a um fluxo de 1 ml/min (o que implica um gasto de cerca de 5 ml de eluente), enquanto a mesma separação tomava mais de 2 horas a 0,2 ml/min (o que implica 5 vezes mais gasto de eluente), bem como a quase impossibilidade de operação em gradiente de solventes, por todas as razões anteriormente referidas.

De seguida, no início da década de 60, foram desenvolvidos os primeiros sistemas baseados em bombas de pistão simples – entre os quais se conta o sistema de Csaba Horváth – cuja operação se baseia no movimento de vai-vém de um pistão numa câmara de volume limitado, dispondo de duas válvulas anti-retorno (à entrada e à saída), e que, por forma a diminuir as pulsações, utiliza uma velocidade de avanço (impulsão de solvente) consideravelmente mais lenta (cerca de 8 a 10 vezes) que a velocidade de retrocesso (alimentação do pistão). Tal sistema provou-se fiável, resistente e resolveu tecnologicamente (pela incorporação das válvulas anti-retorno e vedantes de alta resistência) um dos problemas maiores da cromatografia de líquidos – a alta pressão de trabalho. Outra vantagem óbvia é a possibilidade de utilização de duas ou mais bombas em paralelo para obtenção de gradientes de solventes. No entanto, tal sistema (ainda utilizado por alguns fabricantes actuais, dada a sua simplicidade e baixo

custo), tem uma desvantagem inerente à sua própria concepção: a geração de pulsos, os quais transmitidos ao detector, dão origem a picos “fantasmas”, os quais não sendo demasiado notados em detectores espectrofotométricos (UV-VIS e fluorimétricos), impedem a sua utilização com detectores altamente sensíveis a pulsos, como sejam os detectores de índice de refração diferencial, electroquímico, de condutividade electrolítica e, o mais sensível de todos, o espectrómetro de massa (cujas razões serão explanadas mais adiante).

2.3.2 – Sistema de Bombagem de Pistão Duplo

No último estágio de desenvolvimento, que é o actual, o sistema de bombagem utilizado é o de duplo pistão de movimento recíproco, que tal como o sistema de pistão simples anteriormente descrito, dispõe de distintas velocidades consoante a fase em que se encontram – mais lenta quando em fase de impulsão e mais rápida quando em fase de carga.

Este sistema apresenta vantagens sobre todos os demais, dado que, dispondo das mesmas características mecânicas das bombas de pistão simples, suprime as pulsações através do movimento alternado dos seus pistões (carga pistão 1 / descarga pistão 2 seguida de descarga pistão 1 / carga do pistão 2).

Resumidamente, temos como vantagens fundamentais dos sistemas de duplo pistão recíproco, e quase como extrapolação do sistema de pistão simples, uma relativa simplicidade mecânica, elevada fiabilidade, possibilidade de operar a altas pressões e ausência de pulsações.

Os cromatógrafos de líquidos KONIK HPLC 500 B utilizam o sistema de bombagem de duplo pistão recíproco em série, ao que adicionamos uma velocidade diferencial de movimento de pistão com o fim de reduzir as variações de pressão (pulsações). O princípio de funcionamento consiste em utilizar duas câmaras e apenas duas “check valves” (válvulas anti-retorno): uma à entrada do pistão 1 (ou de alimentação) e outra à saída do pistão 2 (ou de bombagem). Além disso, o pistão 1 trabalha a uma velocidade cerca de 30% mais rápida que o pistão 2 – tal resulta em que evitamos os momentos “mortos” do pistão 2 (que devido à sua menor velocidade quase não apresenta pulsações) garantindo uma bombagem constante através do pistão 1 (muito mais rápido porém muito mais pulsante).

Como exemplo das unidades mais modernas, podemos referir que as características fundamentais do sistema de bombagem do cromatógrafo de líquidos KONIK HPLC 500 B são as seguintes:

- total ausência de pulsações em toda a gama de fluxos, permitindo a operação em HPLC *microbore* e analítica, dado o conceito dinâmico do movimento dos pistões;

- opções de cabeças analítica (0,01 a 8 ml/min) e semi-preparativa (0,06 a 48 ml/min), permitindo uma maior flexibilidade na utilização do sistema;

- opção biocompatível/iónica, com peças fixas e móveis em PEEK (cabeças), Teflon (retentores), rubi (válvulas anti-retorno) e safira (pistões), permitindo a sua utilização com soluções e tampões de pH entre 1 e 14;

- possibilidade de operar a altas pressões (500 atm - 7000 psi), em quaisquer das opções (analítica, semi-preparativa ou biocompatível);

- sistema de lavagem automática de êmbolo em todas as versões, como equipamento standard, prevenindo a precipitação de tampões nos pistões e diminuindo a necessidade de intervenção/assistência técnica ao equipamento;

2.3.3 – Controle de Sistemas de Bombagem. Gradientes de Solventes

Outra área de desenvolvimento em que se verificou uma grande evolução foi no controle do sistema de bombagem. Nos primeiros sistemas comercializados, a selecção do fluxo efectuava-se por passos discretos, geralmente de 0.1 ml/min, por meio de um controle analógico que transmitia através de um circuito eléctrico/electrónico uma frequência de referência para o motor eléctrico.

Actualmente, apesar de alguns fabricantes utilizarem nos seus modelos de baixo de gama o sistema analógico, o controle dos cromatógrafos é efectuado por meio de um microprocessador incorporado – o qual permite não apenas controlar os caudais da bomba como também a pressão da mesma (por programação de máximos e mínimos), a programação de gradientes (sejam eles a baixa ou a alta pressão), acessórios externos (injectores automáticos, fornos de colunas, detectores programáveis, sistemas de tratamento de dados, válvulas de comutação, etc.) e outros.

A evolução dos sistemas de bombagem aponta para sistemas totalmente controlados através de um computador e por meio de um programa de aplicações (software) dedicado e de

uma interface tipo RS-232, permitindo então não só o controle de fluxos como a integração, sob o mesmo ambiente, do controle dos sistemas de detecção, injeção e tratamento de dados.

Por sua vez, o gradiente de solventes e a sua programação também contaram com uma notável evolução, principalmente no decorrer da década de 70 e 80. Os primeiros sistemas utilizados baseavam-se na técnica dos fluxos parciais, ou seja, consoante a contribuição parcial desejada de cada solvente, operava-se manualmente o fluxo de cada sistema de bombagem por forma a obter-se o fluxo final pretendido. Como facilmente se depreende, tal sistema requeria a total dedicação do seu operador, pois a obtenção de um cromatograma demorava em média 1 a 2 horas, revelando-se a sua operação totalmente contra-productiva.

No início da década de 70, foram desenvolvidos os primeiros sistemas de gradientes com controle automatizado, onde se permitia controlar o fluxo de duas bombas isocráticas – cada uma delas com um dos solventes desejados – permitindo a programação da variação dos seus fluxos parciais por determinado período de tempo e por conseguinte, da composição do eluente. Este sistema é denominado sistema de gradiente binário a alta pressão e encontra-se actualmente “em vias de extinção”.

As principais vantagens do sistema de gradientes a alta pressão resumem-se à ausência de “bolhas” durante a mistura de solventes, dado que a mesma ocorre a uma pressão geralmente superior a 80-100 atm, sendo esta mistura bastante optimizada pelo facto de dar-se a alta pressão, garantindo uma elevada reprodutibilidade do método (desde que se use o mesmo sistema cromatográfico), somando por último a vantagem adicional de que em caso de avaria de uma das unidades de bombagem, continuará a dispôr-se de um cromatógrafo isocrático.

As desvantagens de um tal sistema residem na irreprodutibilidade de resultados/composições de solventes aquando da sua passagem a um sistema isocrático, dado que uma mistura a alta pressão, e considerando as distintas compressibilidades dos solventes, não tem forçosamente a mesma composição que uma mistura efectuada à pressão atmosférica, bem como a irreprodutibilidade de resultados/composições de solventes de sistema para sistema, dadas as distintas compressibilidades obtidas por distintos sistemas de bombagem. Por outro lado, temos uma maior complexidade mecânica, pela

existência de duas bombas de solventes, que devem actuar de forma coordenada e por conseguinte originando um frequente recurso a assistência técnica e um elevado custo na aquisição e manutenção, pelas mesmas razões.

Em 1984, KONIK INSTRUMENTS desenvolveu o seu segundo cromatógrafo de líquidos, o KONIK KNK-500G (precursor do KONIK HPLC-500-G e que substituiu o seu predecessor KONIK KNK-8800, lançado em 1979), onde pela primeira vez se empregou, a nível mundial, o sistema de gradientes quaternário a baixa pressão. Neste sistema, o gradiente de solventes é obtido através da abertura e fecho coordenados de uma válvula de quatro vias, a qual actua proporcionalmente à composição de eluente desejada.

As principais vantagens deste sistema em relação ao sistema de gradientes a alta pressão encontram-se ao nível da simplicidade e fiabilidade mecânica – dado que se necessita apenas de uma bomba ao invés de duas – exigindo porém um sofisticado controle por microprocessador. Como vantagem adicional, temos que a mistura dos componentes do eluente ocorre à pressão atmosférica, permitindo a directa aplicação a um sistema isocrático de um método isocrático desenvolvido por tal sistema de gradientes, misturando na composição encontrada os componentes da fase móvel, o que não ocorre com o sistema a alta pressão, dadas as distintas compressibilidades de cada um deles. A única eventual desvantagem com que nos deparamos é a necessidade de utilizar um sistema de desgasificação por aspersão de hélio para evitar a formação de bolhas de ar e otimizar a mistura dos componentes do eluente, o que em todo o caso é aconselhável em qualquer sistema cromatográfico – seja ele de mistura a alta ou de baixa pressão, de gradientes ou isocrático.

Resumidamente, temos a concluir como vantagens do sistema de gradientes a baixa pressão os seguintes factores:

- simplicidade mecânica, dado apenas necessitar de uma bomba de solventes;
- mistura de solventes à pressão atmosférica, o que garante total reprodutibilidade de composições de solventes para a sua utilização isocrática;
- total reprodutibilidade de métodos, independentemente do sistema cromatográfico, dado o já anteriormente exposto;
- custo reduzido;
- reduzidas dimensões, o que

permite uma razoável economia de espaço laboratorial;

- controle totalmente automatizado por meio do microprocessador incorporado na unidade cromatográfica, necessitando de uma mínima intervenção do utilizador;
- capacidade para gradientes de até 4 solventes.

e como desvantagens:

- necessidade de aspergir um gás inerte (usualmente hélio) nos solventes, por forma a saturá-los e prevenir a eventual formação de “bolhas” de ar durante a mistura;
- necessidade de controle por microprocessador incorporado na unidade cromatográfica.

A título de referência, os termos “high performance liquid chromatography (HPLC)” (cromatografia de líquidos de alta eficácia – CLAE), “eluição isocrática” (para descrever o uso de uma fase móvel de composição constante ao longo do tempo) e “gradiente de eluentes” (para descrever o uso de uma fase móvel de composição variável ao longo do tempo) aplicados à cromatografia de líquidos devem-se a Csaba Horváth.

2.4 – Sistemas de Detecção

Em relação aos sistemas de detecção, a sua evolução pode ser resumida à adaptação e adequação de equipamentos já conhecidos (espectrofotómetros, espectrofluorímetros, refractómetros, etc.) à utilização em fluxo constante, ou seja, adequando as células de fluxo contínuo a uma geometria miniaturizada que evite as contribuições de eventual refração do feixe luminoso durante a passagem da amostra (para não comprometer a sua performance) e a formação de “volumes mortos”, bem como a evolução sofrida a nível electrónico pela miniaturização requerida.

Como referência, podemos indicar que os detectores mais utilizados em cromatografia de líquidos são o detector espectrofotométrico (UV-VIS), o detector de índice de refração diferencial, o detector espectrofluorimétrico, o detector condutimétrico e o detector electroquímico ou amperométrico, chamando-se a atenção para que a investigação levada a cabo sobre novos sistemas de detecção para HPLC originou novas categorias de detectores universais e selectivos, como sejam o detector de rede de diodos (PDA), o detector de infra-vermelhos (IR e FT-IR), o detector fototérmico (PTD), o detector polarimétrico ou de rotação óptica, o

detector de foto-ionização (PID), o detector de ionização de chama (FID) e por último, o espectrómetro de massa (MS), sobre o qual nos debruçaremos em detalhe a seguir.

2.5 – Sistemas de Tratamento de Dados

Também os sistemas de tratamento de dados em cromatografia sofreram avanços sensíveis em relação aos sistemas de há três décadas.

Os primeiros sistemas utilizados basearam-se em registadores potenciométricos, os quais após o registo dos picos obrigavam o operador a quantificá-los manualmente por planimetria, triangulação ou pesagem.

Em meados da década de 70 assiste-se ao surgimento da primeira geração de integradores electrónicos digitais, com os quais se permite quantificar os picos automaticamente, por integração de área e/ou cálculo da altura de pico. Estes sistemas, a princípio de operação bastante complexa e limitada, deram origem aos actuais integradores, que não apenas integram áreas como também permitem a memorização de métodos e respectivas curvas de calibração para cada pico, memorização de cromatogramas e o seu reprocessamento, selecção de diversos métodos de quantificação (área, altura de pico, padrão interno, padrão externo, adição de padrão, etc.) e dispõem já de interfaces tipo RS-232 para conexão a computadores pessoais.

Com a expansão e quase banalização verificada na utilização de computadores pessoais, no princípio da década de 80 alguns fabricantes de cromatógrafos, entre os quais se conta KONIK INSTRUMENTS, iniciaram o desenvolvimento de sistemas de tratamento de dados baseados em pacotes integrados interface A/D (analógica/digital) + programa informático (software) dedicado. Estes sistemas, além de cumprirem excelentemente as funções de um integrador de altas prestações, permitem também elaborar um arquivo de dados permanente em discos flexíveis (floppy disks) e adicionam uma maior rapidez no processamento de dados com a flexibilidade conferida pelos actuais programas informáticos para processamento de texto, criação de base de dados e folhas de cálculo e conexão a sistemas em rede tipo LAN (Local Area Network) e/ou LIMS (Laboratory Information Management System), para gestão integrada e total automatização do laboratório. Em 1992, a KONIK iniciou a comercialização do sistema de tra-

tamento de dados computadorizado KONIKROM, que constitui uma evolução dos seus precedentes PEAKMASTER e EASYCHROM, o qual permite na sua versão básica o tratamento de dados de até 4 detectores e a expansão até um máximo de 16 detectores simultaneamente, permitindo o armazenamento de até 100 métodos e respectivas curvas de calibração para cada uma das substâncias a analisar, uma alta resolução para cromatografia capilar, um módulo opcional para GPC (Gel Permeation Chromatography) e compatibilidade com redes LAN e LIMS, tudo isto por um custo cerca de 20% superior a um integrador de 2 canais.

3. INTERFACES LC-MS

Como fabricantes de equipamentos para cromatografia desde 1976, KONIK INSTRUMENTS teve a oportunidade de acompanhar a evolução do nível de exigências dos utilizadores das técnicas cromatográficas, as quais cresceram muito mais rápida e fortemente do que a tecnologia empregue na fabricação das unidades instrumentais, concretamente a nível da sensibilidade e especificidade de detecção de compostos.

Por outro lado, os níveis de sensibilidade, especificidade e a possibilidade de somar as suas capacidades analíticas qualitativa e quantitativa para compostos orgânicos da espectrometria de massa (MS), sempre cativaram os cromatografistas, ansiosos por poder juntar a estas a capacidade separativa da cromatografia, pelo que ainda na década de 60 se desenvolveram as primeiras interfaces GC-MS (cromatografia de gases – espectrometria de massa).

Desde o início se revelaram críticos os problemas de introdução de um fluxo de gás na câmara de ionização do espectrómetro de massa, a qual se encontra sob vácuo, dado que os analisadores de massa necessitam de um valor de vácuo relativamente elevado – da ordem dos 10^{-5} a 10^{-6} mbar para trabalharem de forma optimizada e isenta de interferências de campos electrostáticos e magnéticos externos. Não havendo ainda acesso à tecnologia das colunas capilares, foram criados distintos métodos de acoplamento, entre os quais se contam as interfaces GC-MS tipo "open-split", com o intuito de reduzir a quantidade de gás a introduzir no espectrómetro de massa. Actualmente as interfaces GC-MS são efectuadas pela própria coluna capilar, inserida num "tubo" termostaticado (para prevenir uma indesejada condensação), dados os baixos fluxos de gás

portador a que se opera a separação cromatográfica em colunas capilares.

A espectrometria de massa, como técnica analítica quantitativa e qualitativa de alta sensibilidade e especificidade, dá-nos não só uma indicação precisa do peso molecular da substância em análise como também uma informação extraordinariamente detalhada da sua forma estrutural, traduzindo-se numa "impressão digital" real da substância em análise. Combinada de forma dinâmica com a cromatografia de gases, a espectrometria de massa dá origem ao método analítico mais específico e sensível de caracterização de substâncias presentes numa mistura volátil complexa, mesmo se estivermos em presença de picos cromatográficos sobrepostos.

Por outro lado, a cromatografia de líquidos permite levar a cabo a separação de substâncias que não são suficientemente estáveis e/ou voláteis para serem analisadas por GC, o que infelizmente ocorre com a vasta maioria de compostos orgânicos conhecidos; desta forma, a combinação dinâmica da espectrometria de massa com a cromatografia de líquidos estende a gama de substâncias que podem ser analisadas por espectrometria de massa, que com a sua especificidade, permite obter poder adicional a nível analítico na resolução de substâncias com eluição sobreposta, o que não se pode obter em LC com detecção convencional (espectrofotometria de UV-VIS, fluorescência, etc.).

Com a tentativa de acoplar a cromatografia de líquidos à espectrometria de massa, os problemas de optimizar uma interface agravaram-se, dada a quase impossibilidade de manter fluxos suficientemente baixos a pressões tão elevadas de trabalho no LC e à dificuldade em transferir os solutos para a fase gasosa, fundamental na câmara de ionização (sob vácuo), pelo que os fabricantes se viram na necessidade de desenvolver interfaces dedicadas para conexão LC-MS e que diferem em muito da simplicidade previamente referida das conexões GC-MS.

As interfaces LC-MS que de seguida discutiremos são as seguintes:

- Moving Belt (MB)
- Continuous Flow FAB (CF-FAB)
- Thermospray / Plasmaspray (TSP/PSP)
- Particle Beam (PB)
- Electropray (ESI)

De salientar que a maior parte destas interfaces são compatíveis tanto com espectrómetros de massa quadrupolares como de sector magnético. A opção por um ou outro sistema será definida pela capacidade analítica

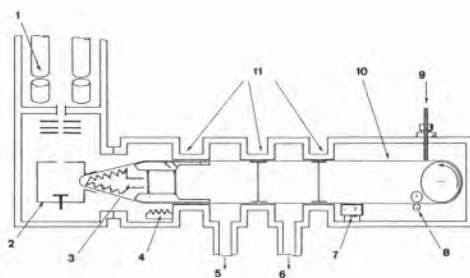


Fig. 1

- 1 - Analisador
- 2 - Fonte EI/CI
- 3 - Vaporizador de Amostra
- 4 - Escova do Vaporizador
- 5 - Ligação à Bomba de Vácuo 2
- 6 - Ligação à Bomba de Vácuo 1
- 7 - Escova
- 8 - Rolamento Director
- 9 - Amostra proveniente do HPLC
- 10 - Cinta Condutora
- 11 - Vedantes do Túnel

desejada; enquanto que a máxima especificidade e sensibilidade em MS se obtém com espectrómetros de massa de sector magnético de alta resolução (geometrias BE, EB ou EBE) ou sistemas híbridos MS-MS (geometrias QQ, EBQ, EBEQ ou ainda EBEBE), para análises de rotina será suficiente um sistema quadrupolar, que se apresenta como a solução de menor custo associada a uma excelente fiabilidade, reprodutibilidade e robustez.

3.1 – Moving Belt (MB)

A interface "Moving Belt" (Cinta Móvel) (fig. 1) foi a primeira interface LC-MS idealizada e colocada em funcionamento de forma bem sucedida, tendo sido também a primeira interface comercialmente disponível.

Tal sistema, hoje praticamente em desuso, consiste em depositar o eluente proveniente do LC sobre uma cinta em movimento contínuo – uma plataforma rolante – transportando a amostra até à fonte de ionização do espectrómetro de massa.

Durante o processo de transferência, a substância dissolvida no eluente é depositada sobre a superfície da cinta que à entrada do espectrómetro de massa, na fonte de ionização EI/CI, é instantaneamente vaporizado.

Por forma a evitar (ou atenuar) o "efeito de memória" inter-amostras,

são utilizados os sistema de "escovas" ou de sobreaquecimento da cinta, na tentativa de retirar da superfície da mesma quaisquer vestígios da amostra que possam ainda existir após a vaporização instantânea desta.

Como principais vantagens do "Moving Belt" temos a destacar:

- permite obter espectros "clássicos" em ionização EI e CI, possibilitando a sua posterior pesquisa em bibliotecas de espectros;

- é compatível com técnicas de ionização que actuam sobre superfícies, tais como o FAB e o Cs-SIMS;

- permite a análise tanto de compostos ligeiramente polares como altamente polares.

Entre as suas desvantagens, contam-se as seguintes:

- elevada complexidade mecânica;

- elevada dificuldade em anular os "efeitos de memória" inter-amostras, independentemente do sistema utilizado ("escovas" ou sobreaquecimento);

- baixa sensibilidade para amostras voláteis, dado o tratamento térmico a ser sofrido pelas amostras;

- baixa tolerância a fases móveis com elevado teor de água.

3.2 – Continuous Flow Fast Atom Bombardment (CF-FAB)

A interface/fonte de ionização CF-FAB (Ionização por Bombardeamento Atómico de Fluxo Contínuo) (Fig. 2), usualmente referida também como Dynamic-FAB (FAB Dinâmico), consiste numa modificação das fontes de ionização convencionais por FAB ou SIMS, por forma a permitir a sua adaptação a uma situação de fluxo contínuo.

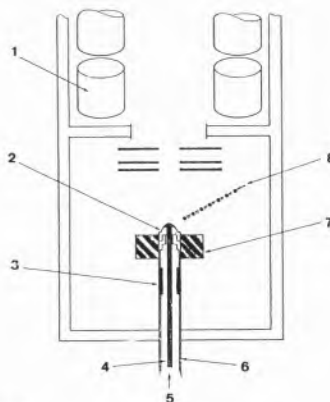


Fig. 2

- 1 - Analisador
- 2 - Extremidade da Sonda
- 3 - Isolador Térmico
- 4 - Capilar de Silica Fundida
- 5 - Amostra proveniente do HPLC
- 6 - Eixo da Sonda
- 7 - Bloco de Cobre Aquecido
- 8 - Feixe Primário

Tal modificação consiste em substituir a sonda convencional (que é resumidamente um tubo metálico dispondo de uma extremidade plana, onde se deposita uma gota de amostra) por uma sonda "oca", a qual permite que um fluxo contínuo de eluente + amostra seja bombeado até ao "alvo" do canhão de iões, situado na sua extremidade superior, o qual dispõe de um difusor adequado que regula a sua dispersão na câmara de ionização.

Ao distinguir o difusor ("alvo"), as moléculas da amostra diluídas no solvente são bombardeadas por átomos neutros (FAB) ou iões Cs⁺ (SIMS). A ionização tem então lugar por meio do impacto atómico gerado e os iões da amostra assim formados são "extraídos" da matriz líquida e "pulverizados" na fase gasosa, permitindo a posterior análise de massas.

A ionização por FAB é considerada uma técnica de ionização "fraca", que otimiza prioritariamente a análise a nível de pesos moleculares. Por forma a otimizar o processo de ionização, o eluente usualmente contém entre 3 a 10% de glicerol.

Outro dado importante é que, por forma a manter o alto vácuo requerido na fonte de ionização, o fluxo máximo permitido por uma interface LC-MS tipo CF-FAB está limitado a 10 µl/min.

Como principais vantagens do "CF-FAB" temos a destacar:

- simplicidade mecânica;
- sendo fundamentalmente uma técnica de ionização "fraca", permite obter uma vasta informação a nível de pesos moleculares;

- permite a análise tanto de compostos polares como iónicos.

Entre as suas desvantagens, contam-se as seguintes:

- necessidade de adicionar uma elevada percentagem de glicerol à fase móvel, o que restringe o desenvolvimento de métodos em HPLC ou a necessidade de uma bomba suplementar para adição pós-coluna da quantidade de glicerol necessária, implicando maior complexidade mecânica;

- limitações críticas a nível de fluxos de solvente, os quais devem ser inferiores a 10 µl/min;

- necessidade de recorrer a colunas capilares para HPLC caso se deseje proceder a análises LC-MS "on-line", dadas as sérias restrições de fluxo;

3.3 – Thermospray/Plasma-spray (TSP/PSP)

A interface/fonte de ionização TSP/PSP é a técnica de conexão LC-MS

de mais vasta utilização, dada a sua simplicidade.

Tal técnica consiste em sobreaquecer e vaporizar o eluente à entrada da fonte, o qual passa de seguida através de um pequeno orifício dando origem a um jacto tipo "aerosol", ocorrendo então a vaporização e ionização da amostra em simultâneo.

A interface/fonte de ionização TSP convencional requer um tampão volátil (electrólito) diluído na fase móvel, por forma a obter iões reactivos que permitem ionizar as moléculas da amostra em solução. Tal facto dá origem a que a ionização seja tanto mais efectiva quanto mais polar seja a amostra.

As fontes de ionização TSP modernas, denominadas Plasmaspray (PSP) (fig. 3), incorporam eléctrodos de descarga ou filamentos aquecidos que possibilitem que as amostras apolares possam ser ionizadas eficazmente. Outra inovação adicional nas actuais fontes de ionização PSP é a existência de um eléctrodo de repulsão iónica (*ion repeller electrode*) o qual dá origem a reacções de fragmentação no interior da própria fonte, o que optimiza significativamente a análise estrutural da amostra.

Como principais vantagens das fontes de ionização TSP/PSP temos a destacar:

- tal como as fontes CF-FAB, as fontes TSP/PSP são fontes de ionização "fracas", optimizando a análise a nível de pesos moleculares;

- a incorporação de um eléctrodo de repulsão iónica permite induzir uma fragmentação molecular perfeitamente controlada;

- a ionização por TSP/PSP é a técnica mais amplamente utilizada em LC-MS, dispondo portanto de uma vasta bibliografia;

- as contribuições relativas à composição e ao fluxo do eluente são mínimas, sendo portanto as suas eventuais restrições perfeitamente negligenciáveis;

- permite a análise tanto de compostos polares como iónicos.

Entre as desvantagens desta técnica, contam-se as seguintes:

- é necessária a utilização de um tampão volátil, para optimizar a vaporização e ionização da amostra;

- as amostras devem apresentar-se isentas de matéria sólida, pois de outra forma poder-se-á obstruir o vaporizador;

- apresenta uma elevada sensibilidade à composição química da solução (solvente + amostra), a qual exerce uma elevada influência na optimização dos métodos.

3.4 – Particle Beam (PB)

A interface LC-MS "Particle Beam" (Feixe de Partículas) (fig. 4) consiste em um elaborado sistema que suplantou totalmente as interfaces tipo "Moving Belt" como método de eleição para ionização EI e CI em LC-MS. Tal interface distingue-se pela sua extrema facilidade de operação a qual se deve essencialmente à sua simplicidade mecânica.

O princípio de funcionamento da interface PB consiste em fazer passar o eluente através de um nebulizador pneumático (o qual consiste basicamente num tê em cujas extremidades se conecta respectivamente o HPLC, uma garrafa pressurizada de hélio e a câmara de dissolução), de forma a produzir uma nuvem de vapor formada por gotículas pulverizadas da mistura amostra + solvente. Estas gotículas são transportadas através de uma câmara de dissolução aquecida, onde se inicia a formação de pequenos agregados de partículas da amostra, sendo os solventes volatilizados e retirados por meio de um separador de vácuo diferencial de dois estágios, cujo conceito é muito similar ao "jet separator" utilizado em GC-MS. As partículas remanescentes, que constituem a amostra a analisar, são seguidamente introduzidas na fonte de ionização EI/CI onde são vaporizadas e ionizadas.

Os espectros obtidos ao utilizar uma interface PB seguida de ionização EI/CI dispõem de uma informação a nível estrutural consideravelmente mais completa que a obtida por ionização TSP/PSP, pelo que estas técnicas são consideradas complementares.

Como principais vantagens da interface PB LC-MS temos então a destacar:

- simplicidade mecânica, ha-

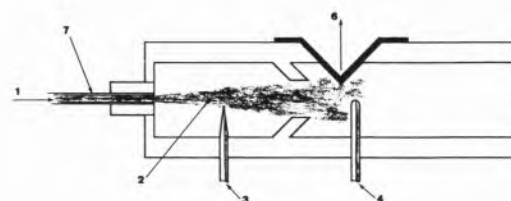


Fig. 3

- 1 - Amostra proveniente do HPLC
- 2 - Spray de Aerosol
- 3 - Eléctrodo de Plasmaspray
- 4 - Eléctrodo Repulsor
- 5 - Ligação à Bomba de Vácuo
- 6 - Entrada para o Analisador
- 7 - Vaporizador Capilar Aquecido

vendo por isso substituído quase totalmente a interface "Moving Belt";

- permite obter espectros "clássicos" em ionização EI e CI, possibilitando a sua pesquisa em bibliotecas de espectros;

- as contribuições relativas à composição e ao fluxo do eluente são mínimas sendo portanto as suas eventuais restrições perfeitamente negligenciáveis;

- permite a análise tanto de compostos ligeiramente polares como fortemente polares.

Entre as suas desvantagens, contam-se as seguintes:

- é necessário que as amostras seja apenas parcialmente voláteis, pois de outra forma grande parte será arrastada juntamente com o solvente;

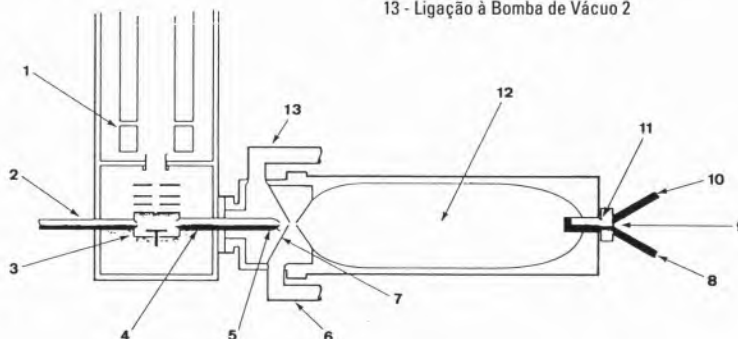
- é bastante restrita a utilização de tampões insolúveis, os quais são vulgarmente utilizados em HPLC.

3.5 – Electrospray (ESI)

A interface/fonte de ionização Electrospray (fig. 5) é a técnica mais

Fig. 4

- 1 - Analisador
- 2 - Linha de Transferência de Gases
- 3 - Fonte EI/CI
- 4 - Linha de Transferência
- 5 - Skimmer 2



- 6 - Ligação à Bomba de Vácuo 1
- 7 - Skimmer 1
- 8 - Entrada de Hélio
- 9 - Nebulizador
- 10 - Amostra proveniente do HPLC
- 11 - O-Ring
- 12 - Câmara de Dissolução
- 13 - Ligação à Bomba de Vácuo 2

recente de combinação LC-MS, sendo a interface que tem demonstrado constituir o passo mais importante até ao momento actual no sentido de obter uma interface LC-MS "universal".

Esta fonte de ionização conta-se como a mais "fraca" entre qualquer outra até hoje desenvolvida, permitindo analisar pela primeira vez moléculas de elevada instabilidade térmica por LC-MS, sendo possível encontrar na bibliografia já existente aplicações bem sucedidas de análise de proteínas de pesos moleculares na ordem de 150.000 Dalton.

Na fonte de ionização ESI, as moléculas da amostra são simultaneamente nebulizadas e ionizadas à pressão atmosférica da seguinte forma: a solução que contém a amostra é introduzida através de um tubo capilar em aço inoxidado a poucos milímetros de um eléctrodo de forma côncava e dispo de um orifício central, entre os quais é mantida uma diferença de potencial de 4 a 6 kV, de forma a que o solvente que emerge do capilar dá origem a um "spray" electrostático em direcção ao referido eléctrodo (fig. 6). Os iões em fase gasosa formados à pressão atmosférica pela evaporação iónica descrita são então sugados através do orifício existente no eléctrodo para o alto vácuo do espectrómetro de massa.

Um espectro "em estado bruto" de um único componente obtido por ESI frequentemente apresenta séries de picos representando iões com cargas distintas. Este tipo de dados "em bruto" são posteriormente processados pelo sistema de tratamento de dados por forma a permitir a identificação de um único pico identificativo do verdadeiro peso molecular. Por outro lado, as mais sofisticadas fontes de ionização ESI frequentemente incluem a possibilidade

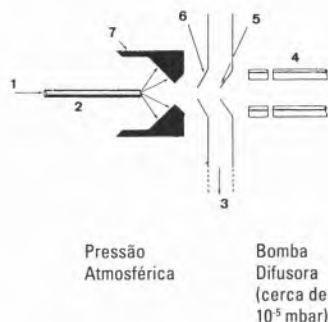


Fig. 5

- 1 - Amostra proveniente do HPLC
- 2 - Capilar
- 3 - Ligação à Bomba Rotativa (cerca de 1 mbar)
- 4 - Analisador
- 5 - Skimmer
- 6 - Orifício de Amostragem
- 7 - Eléctrodo de Vórtex

de induzir fragmentações moleculares por colisão, onde a análise estrutural da amostra é o objectivo a atingir.

As fontes ESI clássicas, tal como as fontes CF-FAB, estão restrinidas a fluxos da ordem dos 10 µl/min. As fontes mais modernas e sofisticadas, que incluem acessórios de nebulização pneumática (sistemas similares aos utilizadores nas fontes PB) do "spray" electrostático, permitem utilizar fluxos superiores a 0.1 ml/min, constituindo assim a fonte ESI a fonte de eleição para colunas *microbore*.

As principais vantagens da interface/fonte de ionização Electrospray são as seguintes:

- o facto de ser a mais "fraca" fonte de ionização (no actual estágio de desenvolvimento tecnológico), permitindo a obtenção de uma precisão no cálculo de pesos moleculares melhor que 0.01%;

- permite a análise de moléculas com peso molecular de 100 a mais de 100.000 Dalton;

- permite induzir de forma perfeitamente controlada a fragmentação molecular;

- constitui o método de eleição para a análise de digestões enzimáticas de proteínas;

- permite a sua aplicação na análise de moléculas polares, iónicas e de elevada termo-sensibilidade.

As desvantagens desta fonte são as seguintes:

- restrição do fluxo do eluente a valores da ordem de 0.1 a 0.2 ml/min;

- requer amostras compostas por moléculas polares.

4. CONCLUSÕES

Apesar do objectivo da maior parte dos investigadores e principais fabricantes seja conceber e utilizar uma interface LC-MS "universal", como pudemos verificar nenhuma delas o é.

Tal facto leva a que a maior parte dos laboratórios utilize paralelamente mais de uma das técnicas de combinação LC-MS descritas por forma a garantir a maior e mais flexível gama de potencialidades analíticas, o que implica elevados custos tanto a nível instrumental como a nível de manutenção.

Há a referir que, como fabricantes de equipamentos de cromatografia de líquidos e espectrometria de massa, o Departamento de Investigação e Desenvolvimento de KONIK INSTRUMENTS encontra-se neste momento a desenvolver intensa actividade na exploração das potencia-

lidades futuras das fontes de ionização/interface tipo electrospray na conexão HPLC-MS, pelas razões anteriormente apontadas.

Glossário

- B - Sector Magnético
- CF - Fluxo Contínuo
- CI - Ionização Química
- E - Sector Electrostático
- EI - Ionização por Impacto Electrónico
- ESI - Ionização por Electrospray
- FAB - Ionização por Bombardeamento Atómico
- GC - Cromatografia de Gases
- HPLC - Cromatografia de Líquidos de Alta Eficiência
- LC - Cromatografia de Líquidos
- LSIMS - Espectrometria de Massa de Iões Secundários em Fase Líquida
- MB - Cinta Móvel
- MS - Espectrometria de Massa
- PSP - Ionização por Plasmaspray
- Q - Quadrupolo
- TSP - Ionização por Thermospray

Referências

- R. B. Chust, *Bol. Soc. Port. Quím.* **39** (1990) 43-53
- L. S. Ettre, *Int. Lab.* **21** (8) (1991) 18-24
- L. S. Ettre, *Int. Lab.* **21** (9) (1991) 18-27

Agradecimentos

Desejamos apresentar os nossos sinceros agradecimentos ao Eng.º Josep Mestre (Director de Investigação e Desenvolvimento de KONIK INSTRUMENTS), ao Doutor José M. Gilbert (Presidente e Director Geral do Grupo KONIK), ao Doutor Martins Montes (Director do Laboratório de Investigação Aplicada de KONIK INSTRUMENTS) e muito especialmente aos nossos numerosos clientes e utilizadores em Portugal pelo suporte prestado na elaboração deste trabalho.

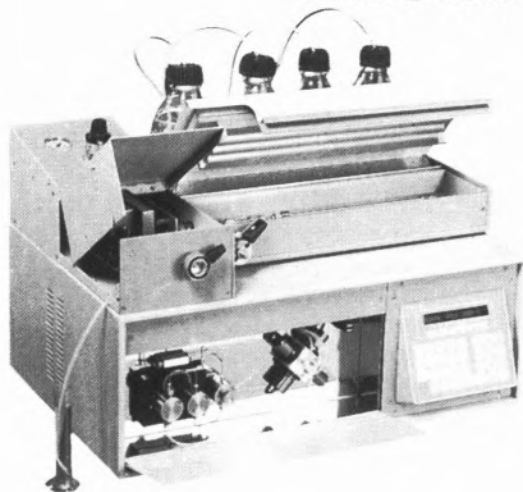
* O conteúdo deste artigo foi objecto de uma conferência sob o mesmo título no decorrer do 13.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química (Instituto Superior Técnico, Lisboa, Janeiro 1992).

** Consultor Técnico-Comercial, KONIK INSTRUMENTS (Porto)

*** Director do Laboratório de Aplicações, KONIK INSTRUMENTS (Lisboa)

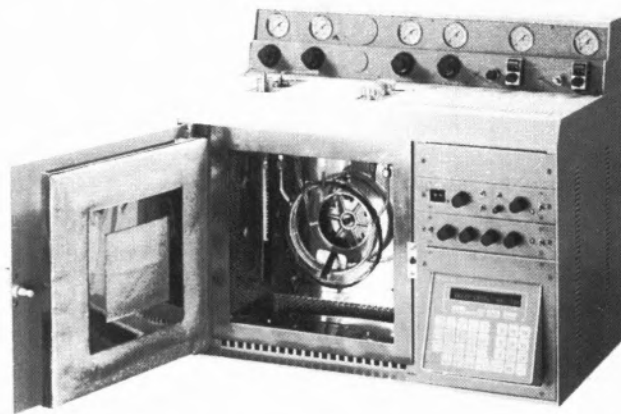
**** Director Geral, KONIK INSTRUMENTS (PORTUGAL)

PROGRAMA DE CROMATOGRAFIA



KONIK HPLC 500 B

- **ELEVADAS PRESTAÇÕES**
Bomba isenta de pulsações e reprodutibilidade de fluxo
- **CAMARA DE AUTOLAVAGEM DE PISTOES**
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/deteção
- **FORNO DE ELEVADAS PRESTAÇÕES**
Mínima inércia, máxima estabilidade térmica. Elevada velocidade de aquecimento, 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 injeção, etc.
- **CONTROLE DE PURGA DE SEPTO**
Injector capilar de pressão constante com purga de septo programada. Garantia de uma perfeita injeção
- **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

Konik Instruments, S.A.
World Trade Center Porto
Av. da Boavista 1277/81
- Piso (-3)/CP3
4100 Porto (PORTUGAL)
Tel. (02) 606 88 55
Fax (02) 600 21 35

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

AMÉRICA

Konik Instruments S.A.
6065 N.W. 167th St. BLDG B-20
MIAMI-FLORIDA 33015
(EUA)
Tel. (305) 557-2212
Fax (305) 556-4721

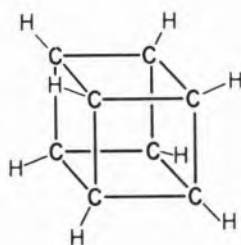
Konik Sudamericana, S.A.
H. de la Quintana, 1450-1454
1602 FLORIDA Buenos Aires
(ARGENTINA)
Tel. (1) 791 00 20 - 797 81 05
Fax (1) 791 02 62

Em Louvor da Síntese*

ROALD HOFFMANN **

Criar é maravilhoso! Admiramos primeiro o trabalho da Natureza – desde coisas tão simples como o orvalho que assenta durante a noite nas telhas negras da casa, até à mais intrincada criação repetida milhares de vezes por dia, o nascimento de uma criança levada ao seu termo. Em segundo lugar vem a criação humana – Mozart e Lorenzo da Ponte, Elly Ameling e uma orquestra inglesa, com duzentos anos de intervalo, colaborando numa interpretação de "Voi che sapete"¹ tão doce e límpida que quase dói. Ou David Hockney, reunindo umas cinquenta fotografias, vagamente reveladas, numa fotomontagem em que a máquina fotográfica, Hockney e nós, como o olho, nos concentramos num detalhe aqui, saltamos para ali, ampliamos um bocadinho do fundo.

E Phil Eaton e Thomas Cole, que sintetizaram uma molécula simples, o cubano, que tem oito átomos de carbono com a forma dum cubo, cada carbono ainda com um hidrogénio:



É o fabrico destas moléculas – a síntese química – que eu quero louvar. A síntese é uma actividade espantosa que está no coração da química, que leva a química para junto da arte, e, contudo, tem tanta lógica em si que se tem tentado ensinar computadores a elaborar a estratégia para fazer moléculas.

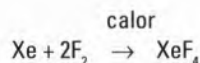
Os químicos fazem moléculas. Também fazem outras coisas, claro – estudam as propriedades dessas moléculas; analisam, constroem teorias acerca do que torna as moléculas estáveis, porque é que têm as cores e formas que têm; estudam mecanismos, tentando descobrir como é que as moléculas reagem. Mas no fundo da sua ciência está a molécula que é feita,

por um processo natural ou por um ser humano (1).

A síntese de moléculas coloca os químicos muito perto das artes e da engenharia. Nós *fazemos* os objectos que estudamos e apreciamos (2); ao fazer isto partilhamos tanto da metáfora da criação como da da descoberta (3).

Não há uma maneira de fazer moléculas; há muitas. Vamos então olhar para vários tipos de síntese química. Os métodos tomam forma de acordo com necessidades científicas, considerações económicas, tradição e estética.

1. *Síntese elementar.* Pega-se na substância A, talvez um elemento, talvez um composto, mistura-se com a substância B, ataca-se com calor ou luz, dá-se-lhe com uma descarga eléctrica. Com uma nuvenzita de fumo, um relâmpago ou uma explosão, lá saltam cristais da substância desejada. Isto é o estereotipo "banda desenhada" da síntese química. Em geral, uma síntese elementar não é considerada pela comunidade química como uma forma inteligente de fazer moléculas. A não ser que.... a molécula produzida nunca tenha ainda sido vista na terra. É a maneira como foi feito o tetrafluoreto de xenon (4), XeF₄, sem pirotécnica, mas ainda por uma síntese elementar.

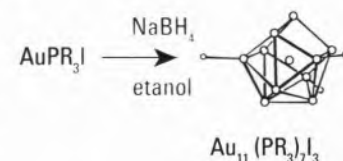


Por trás da sua criação houve muito raciocínio inteligente de Neil Bartlett (5), que permitiu que os criadores do XeF₄ imaginassem a possibilidade de existência do composto. Foi o primeiro composto simples de um gás nobre e um halogéneo. A singularidade da criação pode ultrapassar reservas estilísticas acerca de como o produto foi feito.

2. *Parte por concepção, parte por sorte.* Nesta terra de ninguém entre serendipity² e lógica move-se a maior parte das sínteses químicas. Uma pessoa tem uma ideia geral do que quer fazer – partir uma ligação aqui, formar uma nova ali. Já leu umas coisas sobre

reações semelhantes, moléculas vagamente parecidas com a que quer, e por isso experimenta (ou mais provavelmente pede a um estudante de doutoramento que experimente) uma dessas reações. Pode funcionar, pode não funcionar – talvez se tenha que fazer malabarismos com as condições, variar a temperatura, ou talvez se tenha que seguir um regime diferente de adição dos reagentes, dando-lhes mais ou menos tempo para se misturarem. A sétima vez, acontece qualquer coisa. O que há mais no recipiente reaccional é uma pasta insolúvel castanha, mas se se separar o líquido, extrair com outro solvente, deixar o material cristalizar, lá aparecem cristais lilazes translúcidos do produto.

Um exemplo duma síntese desta é uma reacção em que se formam uns cristais espectaculares dum agregado de ouro.



Os químicos de Milão que fizeram este trabalho começaram com um composto simples, iodofosfinaouro(I). Sujeitaram-no a condições reaccionais (NaBH₄, etanol) que, nalguns outros casos, tinham levado a novos tipos de ligação ouro-ouro. Os químicos preparativos tinham a ideia de que algo de interessante podia acontecer. Mas eu acho que é justo dizer que eles não tinham previsto exactamente o que *aconteceu*, embora, e isto é muito importante, estivessem bem preparados para seguir e determinar precisamente quais as moléculas criadas no seu balão. De facto, formou-se um maravilhoso agregado, com um átomo de ouro no meio, outros dez (um icosaedro menos dois) à volta (6).

¹ Ária da ópera "As Bodas de Figaro". Lorenzo da Ponte foi o autor do libreto, tendo colaborado com Mozart noutras duas óperas, "Don Giovanni" e "Cosi fan Tutte" (N.T.).

² Termo inglês utilizado para designar descobertas inesperadas obtidas por acaso (N.T.).

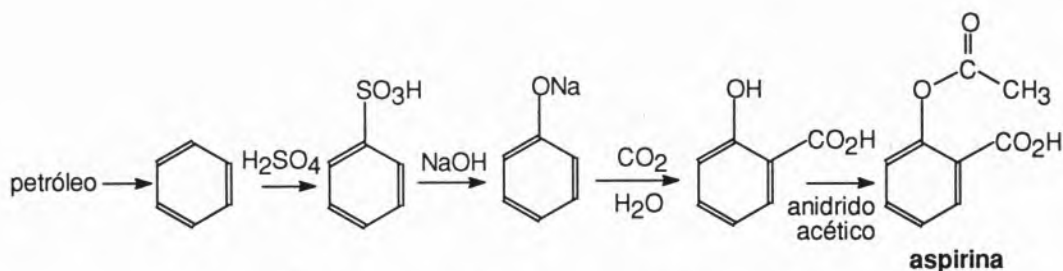


Figura 1. Uma síntese industrial da aspirina a partir do benzeno

3. *Síntese industrial.* A Figura 1 mostra uma das maneiras de fazer aspirina comercialmente. O número de comprimidos manufacturados nos Estados Unidos por ano aproxima-se do número de dólares do orçamento do estado para a defesa. Separa-se o benzeno de uma das fracções do petróleo, faz-se reagir sequencialmente com ácido sulfúrico, hidróxido de sódio (barrela³), gelo seco e água, e anidrido acético (do vinagre) para dar ácido acetilsalicílico, que é aspirina.

Há alguns anos, o Punch publicou um comentário apropriado em verso à síntese e ao que se designa por "matérias-primas químicas": (7)

There's hardly a thing a man can name
of beauty or use in life's small game,
But you can extract in alembro or jar,
From the physical basis of black coal
tar:

Oil and ointment, and wax and wine,
And the lovely colours called aniline:
You can make anything, from salve to star

(If only you know how), from black coal
tar.⁴

O fabrico da aspirina, tal como a maior parte dos produtos da Química Fina, começa numa porção de petróleo refinado. Está já aqui um problema, e um desafio – como fazer estas estruturas complicadas de fontes que se esgotem menos facilmente. Um factor importante em qualquer síntese industrial é a segurança. O processo de manufactura não deve prejudicar a saúde dos trabalhadores e o produto final deve ser seguro para o consumidor. Neste contexto, as pessoas têm especulado sobre se a aspirina seria autorizada no mercado como um medicamento de venda livre, se tivesse aparecido só agora. O imperativo dominante na síntese industrial é o custo. Os produtos de partida e reagentes bem podem ser tão parecidos quanto possível com terra,

ar, fogo e água (e o fogo está a ficar horrivelmente caro). Todos os reagentes usados na síntese da aspirina pertencem aos "50 mais" da lista de sucessos da produção química, estando entre os de maior volume de produção e entre os de menor custo. O custo também leva os produtores a otimizar a eficiência da síntese. Se um passo da síntese tem um rendimento de 90 por cento (isto é, 90 por cento da quantidade teoricamente possível – voltaremos aos rendimentos a seguir), então um melhoramento para 95 por cento, talvez através dum novo catalisador, pode proporcionar uma vantagem competitiva de milhões de dólares. No passado, isto levou a estratégias de investigação tal como "tirar o frasco seguinte da prateleira e experimentar". Hoje, o segmento progressista da indústria investe em estudos básicos dos mecanismos das reacções, a maneira racional de melhorar um processo.

A pressão competitiva de reduzir custos é também a fonte de muita criatividade na síntese industrial. O químico académico pode passar rapidamente para o próximo problema excitante se uma síntese não funcionar. O químico industrial não tem escolha. Por isso, ele ou ela continua, muitas vezes até obter soluções engenhosas (8).

4. *Síntese planeada.* Na realidade, é no ambiente académico que são criadas muitas das obras-primas da síntese. Os constrangimentos dos custos são aliviados, embora continuem a existir. A imaginação está à solta e resultam sínteses maravilhosas. Uma delas, já referida, é a do cubano. Este dado de carbono é um produto não-natural; foi feito, não porque fosse considerado útil (9), mas porque é bonito, num sentido de sólido platónico simples. Foi também feito porque estava lá, como a montanha do provérbio, à espera de ser feito. Alguns

falham ao tentar sintetizá-lo, antes de duas pessoas da universidade de Chicago o conseguirem em 1964.

A Figura 2 é um diagrama adaptado do artigo original de Eaton e Cole, mostrando como eles fizeram. (10) Temos à nossa frente dez moléculas, com nove setas, representando reacções, entre elas. Por cima de cada seta está a mais curta descrição mnemónica das condições reaccionais. Cada reacção poderá ser composta por cinco a vinte manipulações físicas distintas: pesar os reagentes, dissolvê-los num solvente, misturar, agitar e aquecer, filtrar, secar, e por aí fora. Um passo pode demorar uma hora ou uma semana. E o esquema não inclui a química analítica trabalhosa e rebuscada, necessária para identificar as moléculas intermédias.

No fim da síntese está o cubano. O símbolo do químico para ele é apenas um simples poliedro; o profissional familiarizado com o código sabe que cada vértice quer dizer CH. No início da síntese está a molécula I. Não parece simples – uma pessoa acha que no princípio de qualquer construção devia haver materiais facilmente acessíveis. Na realidade, o produto de partida I é fácil de fazer. Os químicos de Chicago já a tinham sintetizado antes, em três passos, de outra molécula que custa uns escudos por grama.

Por baixo de cada seta está uma percentagem. É o rendimento, a percentagem do produto teoricamente possível que se obtém na realidade. Os nossos sintetizadores tiveram 85 por cento de rendimento para o primeiro passo da síntese. Nas reacções seguintes, tiveram rendimentos variando de 30 a 98

³ Solução alcalina obtida passando água através de cinzas vegetais (N.T.).

⁴ É difícil nomear qualquer coisa/bela ou útil no pequeno jogo da vida,/ que não se possa extrair em alambique ou pote,/ da base física do alcatrão preto/petróleo e unguento, e cera e vinho,/ e as lindas cores da anilina:/ pode-se fazer tudo, do bálsamo à estrela/(desde que se saiba como), do alcatrão preto.

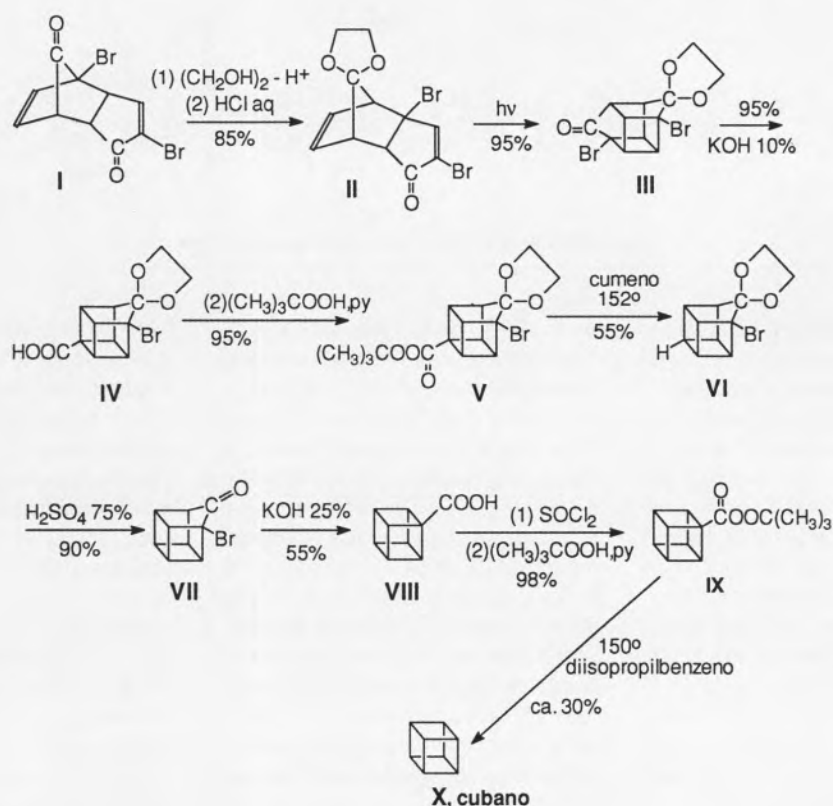


Figura 2. Síntese do cubano, segundo a versão original de Philip Eaton e Thomas Cole.

por cento. Poder-se-ia pensar que a razão pela qual escreveram estes rendimentos foi para demonstrar eficiência. Na verdade, é fácil calcular quantos carregamentos de produto inicial teriam de se usar para obter um miligrama de cubano, se cada passo tivesse um rendimento de 10 por cento. Mas não foi esta a razão principal pela qual estes autores indicaram o rendimento percentual.

O rendimento duma reacção química é um critério estético. Para apreciar isto, pense-se como se pode obter um rendimento de apenas 10 por cento. Uma reacção é uma sequência de manipulações físicas executadas por um ser humano falível, usando ferramentas imperfeitas. Uma maneira de ter um rendimento de 10 por cento consiste em entornar 90 por cento da solução durante uma transferência dum balão para um funil de filtração. A azelice não impressiona ninguém, nem na ciência nem na arte.

Suponha-se que todas as transferências são feitas meticulosamente, que a habilidade é grande. Mesmo assim, o rendimento é de 10 por cento.

Agora o mal não é das mãos humanas, mas da cabeça. A natureza não ligou nada à nossa concepção, mas decidiu fazer qualquer outra coisa com 90 por cento do nosso material. Isto não mostra domínio do espírito sobre a matéria e não suscita a admiração. Talvez haja uma maneira melhor de fazer aquele passo da reacção. Uma sequência de reacções com alto rendimento, tal como a sequência da síntese do cubano, define elegância na química.

Há muita lógica nesta estratégia de síntese. A concepção duma síntese em múltiplos passos assemelha-se à resolução dum problema de xadrez. No fim está o cubano – o xeque-mate. Pelo meio estão os movimentos, com as regras para os fazer. As regras são muito mais interessantes e livres do que as do xadrez. O problema do químico de síntese é conceber uma situação no tabuleiro de xadrez, dez lances atrás, que tenha a aparência mais vulgar possível. Mas dessa posição, um jogador (ou uma equipa de químicos), com uma sequência inteligente de movimentos, atinge a posição de xeque-mate, independentemente do que o oponente

recalcitrante – o mais formidável oponente de todos, a Natureza – faça.

O conteúdo lógico óbvio da síntese tem inspirado pessoas a escrever programas de computador para reproduzir o pensamento dum químico preparativo. A concepção desses programas é um grande desafio para os trabalhadores em "inteligência artificial" e "sistemas inteligentes", assim como para os químicos. Programar é um acto educacional de enorme valor; os químicos que trabalharam nestes programas aprenderam imenso da sua ciência à medida que foram analisando os seus processos de pensamento. O uso destes programas é comum nalguns laboratórios da indústria; podem ajudar em sínteses de rotina.

Serão os programas de síntese capazes de sugerir sínteses *interessantes*, daquelas que postas em prática podiam ser publicadas numa boa revista de química? Acho que isto continua a ser uma questão em aberto. Os artigos das pessoas que trabalham em síntese assistida por computador ilustram tipicamente a capacidade dos seus programas, demonstrando que esses pro-

gramas sugerem caminhos para alvos difíceis concebidos anteriormente por outros bons químicos (não computadorizados). Mas ainda estou à espera do artigo que começa: "Há enorme interesse num novo agente anti-vírus, Bussacomicina-F17, isolado do bolor do lodo *Castela manuelensis*. Tentámos, sem sucesso, a síntese total desta molécula com 15 centros assimétricos. Usámos, em alternativa, o programa MAGNASYN-3, que sugeriu a síntese descrita na Figura 1, que teve êxito..."

A psicologia da mente humana prepara-nos mal para admitir que possamos ser substituídos por um programa de computador, embora estejamos prontos a conceder que outras pessoas possam.

Uma síntese química é obviamente um processo de construção. Uma pessoa vê, portanto, considerações arquitectónicas, e a estética da arquitectura tem um papel preponderante. Repare-se, por exemplo, que os intermediários na síntese do cubano são mais complicados que o material de partida ou o produto. Porque é isto assim? Bem, é preciso pôr andaimes para manter no local bocados da estrutura, enquanto se reúnem outras partes. Um detalhe específico dá uma ideia melhor. Na substância I há dois grupos cetona, ou CO ligados a dois outros átomos de carbono. A reacção de I para II transforma uma das cetonas num anel de cinco membros mas deixa a outra na mesma. A seguir, Cole e Eaton foram trabalhar nesta cetona, mudando-a de CO para COOH (III → IV), o COOH para (CH₃)₃COOCO (IV → V) e este para H (V → VI). Em VI → VII, eles recuperam a primeira cetona e atacam-na com tanta violência como a primeira (VII → VIII → IX → X). Que desperdício de esforço! Porque não fazer o mesmo aos dois grupos ao mesmo tempo?

O que se vê aqui, é a ideia básica e simples dum "grupo protector", o revestimento ou encobrimento numa parte dum molécula, enquanto uma transformação ocorre noutra parte. Depois o grupo protector é removido. Quando o cubano foi feito pela primeira vez, Eaton e Cole tinham medo que este esqueleto molecular pudesse ser insustentável. Deste modo, avançaram com

passos pequenos, cautelosos, usando esta estratégia de protecção.

Não precisavam de se preocupar. Sabemos hoje que ambos os grupos cetona podem ser convertidos a COOH num passo (11). Que isto não tenha sido tentado da primeira vez que a molécula foi feita, de modo nenhum desmerece o feito sintético. Mostra a "historicidade" desta actividade humana como das demais: uma coisa foi feita, talvez não tão bem como poderia ser feita hoje, em passos tanteantes, mas mesmo assim criada, pela primeira vez, pela inteligência humana, por mãos humanas. A síntese é um processo de construção, e que magnífico tipo de construção "sem mãos"! Não é pregar madeira para fazer uma caixa na forma de cubo, nem é fazer uma villa de Palladio⁵. No balão da reacção não está uma molécula mas sim 10²³. São minúsculas. Estão todas aos saltos, cada uma a fazer a sua coisa caoticamente. E, contudo, em média, elas estão a ser obrigadas a fazer o que nós queremos que elas façam, empurradas pelas condições macroscópicas externas que impomos ao balão e pelas fortes imposições da termodinâmica. Criamos ordem local, ordenamos, através do aumento da desordem nas vizinhanças.

A síntese química não partilha apenas alguns dos critérios estéticos da arte; eu acho que é arte. E, ao mesmo tempo, é lógica. Citando um mestre moderno da síntese, E. J. Corey:

"O químico preparativo é mais que um lógico e um estratega; é um explorador fortemente influenciado para especular, para imaginar, e até para criar. A adição destes elementos proporciona o toque artístico que só com dificuldade se pode incluir no catálogo dos princípios básicos da Síntese, mas eles são muito reais e extremamente importantes..."

Pode argumentar-se que muitos dos estudos sintéticos mais famosos implicaram um balanço entre duas filosofias diferentes de investigação, uma corporizando o ideal dum análise dedutiva, baseada na metodologia conhecida e na teoria corrente, a outra pondo ênfase na inovação e até na especulação. A sedução dum problema de síntese e os seus atractivos podem atingir um nível fora de qualquer proporção em termos práticos, sempre que apresenta um desafio claro à criatividade, originalidade e imaginação do especialista em síntese." (12)

Referências

1. Para uma discussão da dicotomia natural/não natural, ver R. Hoffmann, *New England Review and Bread Loaf Quarterly*, XII (N.º 4), 323.
 2. Este pensamento foi expresso por Marcellin Berthelot, *Chimie Organique Fondée sur la Synthèse*, Tome 2, Paris, Mallet-Bachelier, 1860. Estou grato a Jean-Marie Lehn por esta referência. O papel especial da química, o seu contraste com partes da física e semelhança com a arte e engenharia são retomados num artigo de J.-P. Malrieu, *L'Actualité Chimique*, N.º 3, p. ix, 1987. Cria o termo *tecnopoiese*, apropriado para caracterizar a química.
 3. Ver R. Hoffmann, *American Scientist* 78 (1990) 14.
 4. H. H. Claassen, H. Selig, H. G. Malm, *Journal of the American Chemical Society* 84 (1964) 3593.
 5. N. D. Bartlett, *Proceedings of the Chemistry Society* 218, 1962.
 6. L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta e F. Cariati, *Coordination Chemistry Reviews* 1 (1966) 255; V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero e M. Sansoni, *Chemical Communications* (1970) 1210; F. Cariati e L. Naldini, *Inorganica Chimica Acta* 5 (1971) 172. A estrutura cristalina crucial que revelou o agregado Au₁₁, foi obtida para um derivado de SCN: M. McPartlin, R. Mason e L. Malatesta, *Chemical Communications* (1969) 334.
 7. Citado por J. Read em *"Perkin Centenary London; 100 Years of Synthetic Dyestuffs"*, p. 23, Londres, Pergamon Press, 1958.
 8. Para algumas observações argutas sobre o contraste da criatividade na química, na indústria e nas universidades, ver G. S. Hammond, *Chemtech* (1987) 140.
 9. Há agora, 25 anos após a sua síntese, algum interesse pelos derivados de cubano como produtos farmacêuticos, explosivos e combustíveis. Está a ser feita a produção em instalação piloto, à escala de quilogramas.
 10. P. E. Eaton e T. W. Cole Jr., *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964) 3157
 11. P. E. Eaton, comunicação pessoal.
 12. E. J. Corey, *Pure and Applied Chemistry* 14 (1967) 30
 13. Este ensaio foi publicado numa forma levemente diferente em *Negative Capability* X (N.º 2,3) (1990) 162.
- * Tradução de "In Praise of Synthesis", *American Scientist* 79 (1991) 11, por M. J. C. com a autorização do autor e do editor.
- ** Roald Hoffmann é professor de Química na Universidade de Cornell, Nova Iorque, Estados Unidos da América.

⁵ Arquitecto italiano do Séc. XVI, famoso pelas suas villas sumptuosas, a mais conhecida das quais (Villa Capra) tem forma cúbica (N.T.).

Adivinhas em Química

JOÃO CARLOS M. PAIVA *

Apresenta-se um conjunto de 25 adivinhas dirigidas a alunos do 8.º ano de escolaridade.

Aquelas que estão assinaladas com um asterisco, foram elaboradas por alunos.

Estas adivinhas têm-se revelado interessantes no que toca a aspectos de motivação e criatividade em relação aos alunos e foram até utilizadas em testes escritos com apreciável sucesso em termos de descontração do aluno no decurso de provas escritas.

Um programa de computador bastante simples foi igualmente elaborado com este material. O computador pode orientar os alunos com algumas pistas, depois de uma primeira tentativa incorrecta, bem como acompanhar as adivinhas com um sistema de pontuação, que são, assim, apresentadas sob a forma do "Jogo das adivinhas".

Está a ser elaborado paralelamente um trabalho semelhante ao nível do 9.º ano de escolaridade.

Já agora, tente adivinhar e, por favor, não espere antecipadamente as soluções, apresentadas no final...

1 - Tenho protões e neutrões
No global sou carregado.
Rodeiam-me electrões
O que me dá certo gozo.
P'ra energia sou usado
Mas aí sou bem perigoso...

2 - Tenho um nome popular
O nome químico é diferente.
Existo imenso no mar
De oriente a ocidente.
Sou um ótimo solvente
E limpa sou transparente.
Num laboratório normal
Tenho de ser abundante.
Minha fórmula é banal:
Apenas uma vogal,
Um dois e uma consoante.

3 - Dos átomos existentes,
Sou eu o mais levezinho.
Gases meus são comburentes
Ardem logo num instantinho.
Apesar de inteligentes...
Damos erros bem terríveis...
Não são gases comburentes
Tais gases são combustíveis!

4 - Na água,
Grande solução dou.
Na mesa dou paladar
E sou bom a conservar.
Abundante sou no mar,
Nas lágrimas também estou.
Igualmente surjo em minas,
E também saio das salinas.
Trata-me toda a gente
Com três letras somente
Mas o meu nome real
É um pouco diferente...

5 - Eu sou muito pequenino
E a matéria sou eu.
Baptizaram-me em menino,
Leucipo um nome me deu.
Eu nasci indivisível
Até Thomson assim fui
De facto sou divisível
Algo me constitui...

6 - Sou um átomo deficiente
Por falta ou excesso de electrões
Sei conduzir a corrente
Quando estou em soluções...

7 - Tendo um condensador,
Um balão e as misturas,
Faço a separação
Com eficácia e vigor,
Obtendo substâncias puras
Duma dada solução.
Treino-me em refinarias
E se pensasses no petróleo,
Que dá gasolina e gasóleo
Concerteza acertarias...

8 - Sem papel não irás lá
Tenho muita, muita pena.
Se a tua amostra é pequena,
Melhor ainda será.
Qual poderá ser então
Tal método de separação?

9* - Separei uma mistura
Com uma coisa engraçada.
Digamos que é muito dura
E atraí metal, mais nada!
Diz-me então se topaste
Que método será este.
Se disseres bem, acertaste,
Caso contrário... perdeste!

10* - Sou um bom processo
Físico de separação,
Deixo passar a água,
Mas os resíduos não!...

11* - Qual é coisa qual é ela
Que permite separar
Dois líquidos imiscíveis
E ambos aproveitar?

12 - Sou uma partícula pequena
Tiraram-me um electrão.
Por ter carga há uma "cena":
Por iguais sinto repulsão.
Alguém catião me chamou.
Adivinhem que eu sou.

13 - Ando a alta velocidade
Desapareço de repente.
Sem mim não há electricidade
Posi eu é que crio corrente.
Sou de pequeno tamanho,
De correr tenho vontade,
Adivinhem que nome tenho
No bilhete de identidade.

14* - Do átomo já estou farto
Mas que grandes confusões.
Juntei neutrões com protões
Só me faltam ...

15 - Sou uma unidade
Para porção de substância.
Pensa no oposto de rijo,
Estarás a pouca distância ...

16 - Sou comprido quando escrito,
Um italiano me baptizou,
E fiquei quase infinito.
Se quiseres contar quantos sou,
Dás cabo dos teus miolos.
Um tal número de tijolos
Até chega a Plutão.
Qual será a solução?

17 - Se fria eu dou frescura
E o sal em mim se mete.
Com 100 graus vou à fervura
E também limpo a retrete.
Quando existo mesmo pura,
O meu pH vale sete.

- 18* - Lá que a massa total
Dos reagentes será
Igual à dos produtos,
Dúvidas não haverá.
Mas quem disse isto
Muito esperto será.
"Qui a dit cela"?
- 19* - Era francês
(Não português...)
Acertava equações
Nas suas ocupações.
Inventou então uma lei
Que eu agora também sei.
- 20 - Sempre que eu aconteço
Novas substâncias há.
Não sei com quem me pareço,
Quem sou eu, quem me dirá?
- 21 - Quando eu aconteci
Energia ao exterior dei.
Diz lá, agora e aqui
Que "desgraça" serei.
- 22* - Quando chocam eu me formo.
Sou o resultado final
Do choque de moléculas
Reagentes em geral.
Mas depois de tudo isto,
Quem serei eu afinal?
- 23* - Eu cá tenho uma teoria
Que trata de reacções.
Ao choque remeterá
Esta minha teoria,
que só tem uma mania
É de dar "encontrões"
Que teoria será?
- 24 - Sou um pobre indicador
Sou claro e transparente.
Com base mudo de cor ...
Viro vermelho de repente.
- 25* - De tantas escalas diferentes
Apenas uma há
Que entre ácido e base
Concerteza escolherá.
Mas que escala é que será? ...

soluções

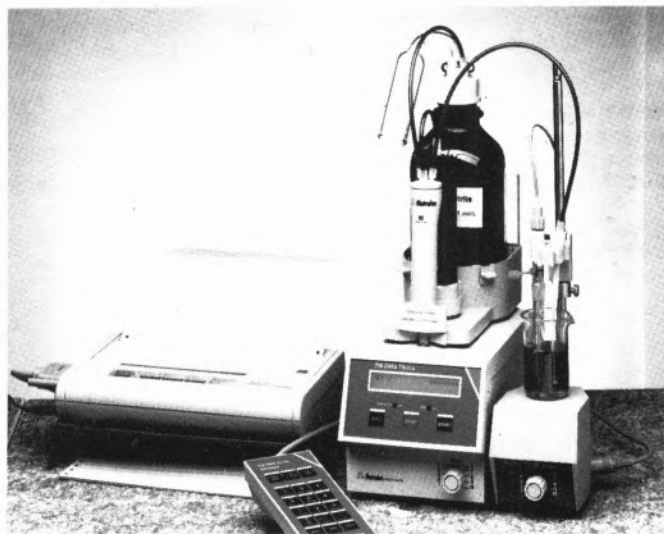
1 - núcleo,
2 - H₂O,
3 - hidrogénio,
4 - cloro de sódio,
5 - átomo,
6 - íão,
7 - destilação,
8 - cromatografia, em papel,
9 - magnetização,
10 - filtração,
11 - decantação líquido/líquido,
12 - íão positivo,
13 - electrão,
14 - electrão,
15 - mole,
16 - número de Avogadro,
17 - água,
18 - Lavoisier,
19 - Lavoisier,
20 - reacção química,
21 - reacção exoenergética,
22 - produto de reacção,
23 - teoria das colisões,
24 - fenolftaleína,
25 - escala de pH

* Escola Secundária de Penacova
3360 PENACOVA

TITRINO DMS 716 RESOLVE A DINÂMICA DA TITULAÇÃO

Oferece cinco métodos básicos

- * DET - Titulação Dinâmica de Ponto de Equivalência
- * MET - Titulação Monotónica do Ponto de Equivalência
- * Polarizador incorporado para Titulações Amperométricas/Voltamétricas
- * Determinação pK para Ácidos e Bases fracas
- * Interface RS 232C incorporada para ligação a Balança, OC, Printer, etc.
- * Memória não volátil de métodos e dados



Metrohm



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso • 1500 LISBOA

Tels.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69 • Telex 62 419

Rua 5 de Outubro, 269 – Apartado 1327 – 4106 PORTO CODEX

Tels.: 69 30 69 / 606 86 82 / 600 30 48 • Fax: 600 08 34 • Telex: 26 049

Potenciometria

RITA DELGADO *

INTRODUÇÃO

Os métodos electroanalíticos (nos quais se inclui a potenciometria) baseiam-se nas propriedades eléctricas da solução em análise quando esta faz parte de uma célula electroquímica.

As células electroquímicas podem ser utilizadas para produzir energia eléctrica (*galvânicas*), ou consumir electricidade a partir de uma fonte exterior (*electrolíticas*). Muitas células podem operar quer como galvânicas quer como electrolíticas bastando para isso uma variação das condições experimentais.

Uma célula electroquímica compõe-se de dois condutores, *eléctrodos*, cada um imerso numa solução electrolítica adequada. Para que a corrente eléctrica passe através deste sistema é necessário que os eléctrodos estejam ligados externamente através de condutores metálicos e que as duas soluções electrolíticas estejam em contacto de forma a permitirem o movimento dos iões entre si (por intermédio de uma ponte salina, por exemplo). A célula electroquímica pode ser vista como composto-se de dois elementos de pilha, cada um tendo associado um *potencial de eléctrodo* característico.

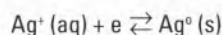
Deve, porém, salientar-se que não existe nenhum processo para determinar o valor absoluto do potencial de um único eléctrodo. Qualquer dispositivo de medida determina só diferenças de potencial. No entanto, a nossa incapacidade de medir valores de potencial absoluto não se torna uma limitação prática já que *potenciais de eléctrodo relativos*, medidos em relação a um *eléctrodo de referência* (de potencial constante), cumprem as mesmas funções.

Para que se pudesse estabelecer uma tabela de potenciais de eléctrodo válida para a totalidade da comunidade dos químicos foi preciso estabelecer um eléctrodo de referência padrão. O eléctrodo escolhido para padrão foi o de hidrogénio. O potencial deste eléctrodo depende da temperatura, da concentração do ião hidrogénio (mais correctamente, da sua actividade) na solução e da pressão de hidrogénio à superfície do eléctrodo. O *eléctrodo de hidrogénio padrão* define-se para

uma solução com actividade de ião hidrogénio unitária em contacto com uma placa de platina porosa e pressão parcial de hidrogénio exactamente igual a uma atmosfera. Por convenção atribuiu-se ao potencial deste eléctrodo o valor de zero volt para todas as temperaturas.

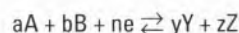
O potencial de um qualquer eléctrodo em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio é função da concentração de uma ou mais espécies presentes na solução em que o eléctrodo está imerso.

O potencial de eléctrodo de um elemento de pilha é uma medida do afastamento das concentrações dos respectivos valores no equilíbrio. Por exemplo, há uma maior tendência para a reacção



ocorrer numa solução concentrada de prata(I) do que em soluções diluídas deste ião. Então, o valor do potencial de eléctrodo para este processo deve tornar-se maior (mais positivo) quando aumentar a concentração do ião prata em solução.

Considere-se o caso geral de uma reacção reversível



onde n representa o número de moles de electrões. O potencial de eléctrodo para este processo é descrito pela equação seguinte, conhecida por equação de Nernst em homenagem ao químico alemão responsável pela sua formulação:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Y})^y (\text{Z})^z}{(\text{A})^a (\text{B})^b}$$

Nesta equação as letras entre parêntesis designam actividades das espécies em solução; E° , é o *potencial de eléctrodo padrão*, com um valor característico para cada reacção de eléctrodo; R , representa a constante dos gases perfeitos ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T , é a temperatura em K (kelvin), n , o número de moles de electrões trocados na reacção de eléctrodo, F , a constante de Faraday (96485 coulomb) e, \ln , o logaritmo neperiano = $2,303 \times \log$.

Substituindo as constantes por valores numéricos e considerando a temperatura igual a 25°C ($298,15 \text{ K}$) vem,

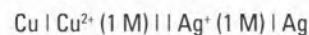
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{(\text{Y})^y (\text{Z})^z}{(\text{A})^a (\text{B})^b}$$

Os potenciais de eléctrodo padrão e a equação de Nernst podem ser usados para calcular o potencial de uma célula galvânica ou o potencial necessário para operar uma célula electrolítica. Os potenciais calculados (também chamados potenciais termodinâmicos) são teóricos, no sentido em que se referem a células onde não passa corrente. Se há passagem de corrente tem de se considerar a cinética da reacção electroquímica.

As células electroquímicas são descritas, usualmente, por uma notação abreviada. Por exemplo, a célula galvânica que se mostra na Figura 1, pode ser representada por:



onde, neste caso, as concentrações de CuSO_4 e AgNO_3 são 1 M. É corrente simplificar ainda a notação anterior indicando apenas as espécies activas:



Por convenção, o processo anódico está sempre colocado à esquerda nesta representação. A linha vertical indica uma zona fronteira ou interface sólido/solução, onde se desenvolve sempre um potencial. A dupla linha vertical representa duas zonas fronteira, uma em cada extremidade da ponte salina, desenvolvendo-se um *potencial de junção líquida* em cada uma das interfaces. Este potencial resulta de diferenças nas velocidades a que os iões de cada uma das meios-células e da ponte salina migram através das interfaces e do gradiente de concentrações.

O potencial de uma célula galvânica E , é a diferença entre o potencial de eléctrodo do cátodo e o potencial de eléctrodo do ânodo. Os métodos analíticos que têm por base medições de potencial são designados por *métodos potenciométricos*.

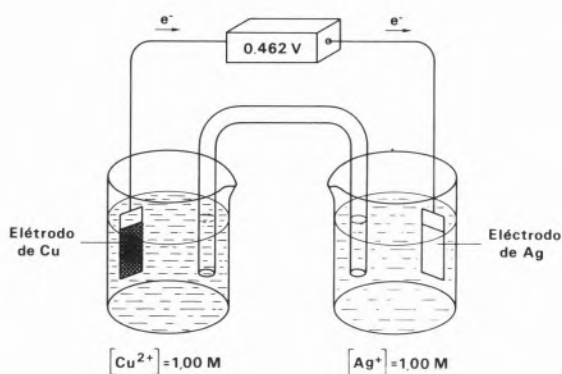
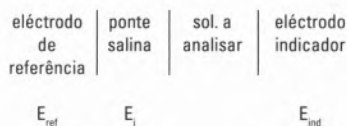


Figura 1. Exemplo de uma célula galvânica.

Desde o início deste século que se têm usado medições potenciométricas para localizar os pontos finais de titulações. Mais recentemente, com o aparecimento de eléctrodos selectivos, a potenciometria tem sido também usada para se obter concentrações de iões directamente. Estes eléctrodos, permitem uma avaliação quantitativa, rápida, de uma grande variedade de aniões e catiões.

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

A Figura 2 mostra uma célula típica usada em potenciometria, cuja representação simplificada é a seguinte:



O *eléctrodo de referência* possui um potencial, E_{ref} conhecido com precisão, que é independente da concentração de qualquer ião em solução, pelo que mantém um potencial constante.

O *eléctrodo indicador*, que está mergulhado na solução que se pretende analisar, desenvolve um potencial E_{ind} que depende da actividade da solução em análise.

O terceiro componente de uma célula potenciométrica é uma ponte salina, que impede os componentes da solução a analisar de se misturarem com os do eléctrodo de referência, onde se gera um potencial que designaremos por E_j .

O potencial da célula é dado por:

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

Pode determinar-se a concentração da solução em estudo a partir de E_{ind} que aparece do lado direito nesta equação. O método potenciométrico resume-se, assim, à medição de um potencial (E_{cel}), corrigido dos potenciais de referência (E_{ref}) e de junção (E_j), e ao cálculo da concentração da solução através do potencial do eléctrodo indicador, usando a equação de Nernst adequada ao sistema em estudo.

Analiseemos brevemente as fontes dos três potenciais da equação anterior.

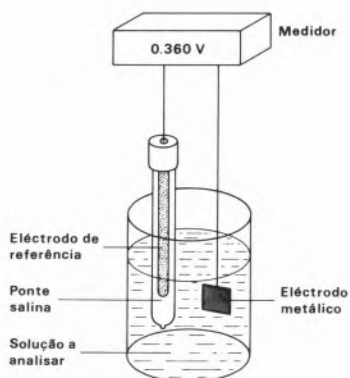
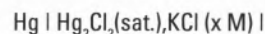


Figura 2. Uma célula para análise potenciométrica.

Eléctrodo de referência

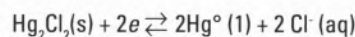
Os eléctrodos de referência mais correntes são o *eléctrodo de calomelanos* e o *eléctrodo de prata/cloreto de prata*.

O *eléctrodo de calomelanos* pode ser representado esquematicamente da seguinte forma:



sendo x a concentração de cloreto de potássio na solução.

A reacção de eléctrodo correspondente é:



O potencial desta reacção é função da actividade do ião cloreto podendo determinar-se pela respectiva equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(\text{Cl}^-)$$

Geralmente usa-se uma solução saturada de KCl por ser mais simples de preparar e, como se verá adiante, por minimizar o valor do potencial de junção. Neste caso o eléctrodo designa-se por *eléctrodo de calomelanos saturado* (ECS). O potencial do ECS é de 0,2444 V a 25° C.

Na Figura 3 mostra-se um eléctrodo de calomelanos saturado comercial. Compõe-se normalmente de um tubo de vidro com 5 a 15 cm de comprimento e 0,5 a 1,0 cm de diâmetro. A pasta de mercúrio/cloreto mercurioso em cloreto de potássio saturado está contida num tubo interior que contacta a solução saturada de KCl do tubo exterior por uma pequena abertura. O contacto do eléctrodo com a solução a analisar faz-se através de um disco

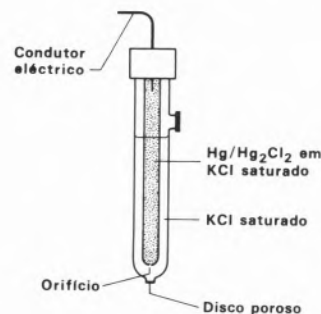


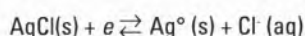
Figura 3. Diagrama de um eléctrodo de calomelanos saturado de tipo comercial.

poroso colocado em geral na extremidade do tubo exterior.

O *eléctrodo de prata/cloreto de prata* é constituído por um fio de prata mergulhado numa solução saturada em cloreto de potássio e cloreto de prata:



correspondendo à reacção:



O potencial do *eléctrodo*, dado por uma equação de Nernst idêntica à indicada para o *eléctrodo de calomelanos*, é de 0,199 V a 25° C. Na Figura 4 mostra-se um *eléctrodo* deste tipo, num modelo de fácil construção. No mercado existem de vários tamanhos e formas.



Figura 4. Diagrama de um *eléctrodo* de prata/cloreto de prata.

Potenciais de junção líquida

Um potencial de junção líquida desenvolve-se através da fronteira entre duas soluções de electrólito com composições diferentes. Um exemplo simples de junção líquida consiste em colocar duas soluções de HCl de concentrações diferentes (uma 1 M e a outra 0,01 M) separadas por uma barreira porosa inerte. Tanto os iões H^+ como os Cl^- tenderão a difundir-se através da barreira porosa no sentido da solução mais concentrada para a mais diluída. Como os iões H^+ são consideravelmente mais móveis que os Cl^- , difundir-se-ão mais rapidamente, resultando daí uma separação de cargas. O lado da barreira que contacta a solução mais diluída torna-se positivamente carregado, adquirindo o lado que contacta a solução concentrada uma carga negativa. O desenvolvimento destas cargas tende a contrariar as diferenças de velocidade de difusão dos dois iões de tal modo que

se atinge o equilíbrio rapidamente. A diferença de potencial resultante desta separação de cargas pode ser de algumas centenas de milivolt.

O potencial de junção líquida pode ser minimizado colocando uma ponte salina entre as duas soluções, sendo esta mais efectiva se as mobilidades dos dois iões que constituem a ponte forem praticamente iguais e se a sua concentração for elevada. Uma solução saturada de KCl é um bom exemplo, por isso tão utilizada em *eléctrodos* de referência.

Todas as células potenciométricas têm uma ponte salina que liga o *eléctrodo* de referência e a solução a analisar.

Eléctrodo indicador

Um *eléctrodo* indicador ideal responde rápida e reprodutivelmente às variações de concentração da solução a analisar. Embora nenhum *eléctrodo* seja absolutamente específico na sua resposta, alguns são bastante selectivos. Há dois tipos de *eléctrodos* indicadores: metálicos e de membrana.

ELÉCTRODOS INDICADORES METÁLICOS

Os *eléctrodos* indicadores metálicos podem classificar-se em *eléctrodos de primeira ordem*, de *segunda ordem* e *inertes*.

Os *eléctrodos* indicadores de primeira ordem são constituídos por uma vareta de metal, mergulhada numa solução que contém o catião do mesmo metal. Por exemplo, no caso de um metal X verifica-se o equilíbrio:



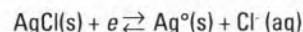
para o qual se pode escrever a equação de Nernst:

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= E^{\circ}_{\text{X}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{(\text{X})} = \\ &= E^{\circ}_{\text{X}} + \frac{0,0592}{n} \log (\text{X}) \end{aligned}$$

Esta equação descreve o comportamento de metais que são usados como *eléctrodos de primeira ordem*. No entanto, há muitos metais que não dão potenciais reprodutíveis, como o ferro, o níquel, o cobalto, o crómio, etc., e que não podem ser usados como *eléctrodos* deste tipo.

Os *eléctrodos indicadores de segunda ordem* não respondem directamente ao ião que se pretende dosar.

Baseiam-se no facto de os metais não só responderem aos seus próprios catiões como também a concentrações de aniões que formem precipitados pouco solúveis ou complexos estáveis com esses catiões. Por exemplo, o potencial de um *eléctrodo* de prata relaciona-se reprodutivelmente com a concentração de Cl^- numa solução saturada de cloreto de prata:



$$E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}^{\circ}} = 0,222\text{V}$$

sendo a equação de Nernst para este processo:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{\text{AgCl/Ag}^{\circ}} - 0,0592 \log (\text{Cl}^-)$$

Então numa solução saturada de cloreto de prata um *eléctrodo* de prata pode servir como *eléctrodo* indicador de *segunda ordem* para o ião cloreto.

Os *eléctrodos inertes* são constituídos por metais nobres, como a platina, o ouro, o paládio ou por materiais como o carbono, mergulhados numa solução contendo um sistema redox. Embora não se oxidem ou se reduzam (daí a designação de *inertes*) estes *eléctrodos* respondem de modo reprodutível à variação do potencial da solução podendo assim ser utilizados para medir as concentrações das espécies constituintes do par redox. Por exemplo, o potencial de um *eléctrodo* de platina mergulhado numa solução de ferro (III) / ferro (II) é:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0,0592 \log \frac{(\text{Fe}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})}$$

ELÉCTRODOS INDICADORES DE MEMBRANA

Os *eléctrodos* de membrana são fundamentalmente diferentes dos *eléctrodos* metálicos, tanto no seu aspecto como no seu princípio de funcionamento. Um *eléctrodo* de membrana muito comum é o *eléctrodo* de vidro, que se utiliza em medições de pH. Na Figura 5 mostra-se uma célula para medidas de pH, que se compõe de um *eléctrodo* indicador de vidro e de um *eléctrodo* de referência (ECS), ambos imersos na solução cujo pH se pretende medir. O *eléctrodo* de vidro é constituído por uma membrana fina de vidro, sensível ao pH, ligada a um tubo de vidro ou de plástico. O tubo contém um fio de prata mergulhado num pequeno volume de HCl diluído, constituindo assim um *eléctrodo* de referência prata / cloreto de prata que se liga aos terminais

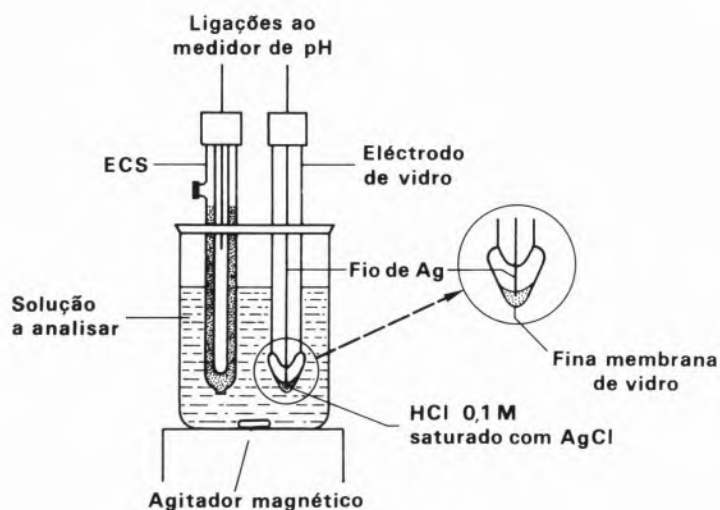


Figura 5. Célula de titulação típica para medições de pH.

de um aparelho medidor de pH. O eletrodo de referência (ECS) da célula liga-se ao outro terminal.

Uma célula para leitura de valores de pH contém, pois, dois eletrodos de referência. O eletrodo de referência interno faz parte do eletrodo de vidro, mas não constitui a parte sensível ao pH. É a fina membrana de vidro na extremidade do eletrodo que responde ao pH.

A composição da membrana de vidro varia consoante o fabricante, mas em geral contém SiO₂ (em maior percentagem), Na₂O e CaO. Estas membranas são muito selectivas ao protão até pHs à volta de 9. Para valores mais elevados as membranas tornam-se um pouco sensíveis ao Na⁺ e a outros catiões monopositivos.

Na Figura 6 mostra-se que se desenvolvem quatro potenciais quando se lê um valor de pH com um eletrodo de vidro: dois deles correspondem aos dois eletrodos de referência; há um terceiro potencial que se desenvolve na ponte salina que separa o eletrodo de referência externo (ECS) da solução em análise. Esta interface e o potencial de junção a ela associada, E_j, encontram-se em todas as células de potenciometria. O quarto potencial, que se desenvolve na membrana, é o que varia com o pH da solução a analisar. Os dois eletrodos de referência estabelecem o contacto eléctrico das soluções, de forma a que as variações de potencial na membrana possam ser medidas.

Há ainda um quinto potencial, não indicado na Figura 6, que se chama potencial de assimetria e que varia

lentamente com o tempo. As causas do aparecimento deste potencial não são claras, mas o seu valor parece depender das diferenças das duas faces da membrana de vidro, podendo a exterior deteriorar-se com o tempo devido a choques mecânicos ou contaminação com outros iões.

Pode verificar-se experimentalmente que, desde que a composição da membrana seja convenientemente escolhida, o potencial da célula depende das actividades hidrogeniônicas da solução a analisar (H₃O⁺), e da solução do interior do eletrodo de vidro, (H₃O⁺)₂ tendo-se a 25°C:

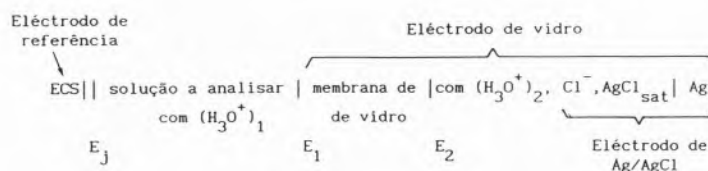


Figura 6. Diagrama de uma célula com eletrodos de vidro e referência para medição de valores de pH.

$$E = Q + 0,0592 \log \frac{(H_3O^+)_1}{(H_3O^+)_2}$$

$$\text{sendo } Q = E_{Ag/AgCl} + E_j - E_{ECS}$$

Na prática a actividade hidrogeniônica (H₃O⁺)₂ é constante (em geral uma solução de HCl 0,1 M), pelo que a equação anterior se pode escrever:

$$E = L - 0,0592pH$$

sendo L um termo independente do pH da solução em estudo.

A montagem indicada na Figura 6 destina-se a tornar possível a medição da diferença de potencial entre as duas faces da membrana do eletrodo de vidro.

Se a solução em estudo tiver uma actividade hidrogeniônica igual à da solução do interior do eletrodo [(H₃O⁺)₁ = (H₃O⁺)₂], a diferença de potencial entre as duas faces da membrana de vidro deveria ser nula. Na realidade, existe sempre uma pequena diferença de potencial que é igual ao potencial de assimetria.

POTENCIÓMETROS E VOLTÍMETROS ELECTRÓNICOS

Para medir os potenciais de uma célula galvânica do tipo indicado na Figura 6 não se pode usar um voltímetro vulgar, pois esses aparelhos exigem a passagem de uma corrente de intensidade apreciável provocando uma variação do potencial que se pretende medir. Essa variação de potencial seria resultado de efeitos cinéticos nas reacções de eletrodo.

Estes erros podem ser evitados se a medição for feita sem passagem de corrente. O dispositivo que se utiliza para este efeito está esquematizado na Figura 7.

Faz-se passar continuamente a corrente através da resistência AB. Se designarmos por i a intensidade dessa corrente tem-se: E_{AC} = iR_{AC} em que E_{AC} é a diferença de potencial entre A e C e

R_{AC} a resistência do condutor AC. Variando a resistência linearmente com o comprimento AC pode regular-se a posição de C de tal modo que E_{AC} seja igual e de sinal contrário ao potencial desconhecido E_x. Nestas condições não haverá passagem da corrente no galvanómetro G que serve para detectar em que posição se deve colocar C.

A maioria das células de potenciometria têm resistências eléctricas muito elevadas (10⁸ ohm ou mais). Para medir com precisão potenciais nestes circuitos de elevada resistência é ne-

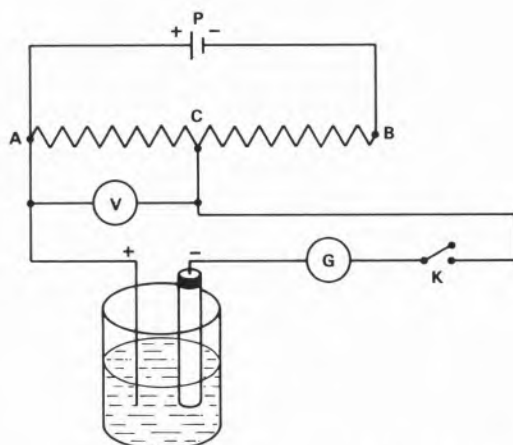


Figura 7. Dispositivo típico para medição de valores de pH.

cessário que o voltímetro tenha uma resistência eléctrica várias ordens de grandeza superior à resistência da célula. Os amplificadores de circuito integrado, versáteis, compactos e baratos, resolvem facilmente este problema, permitindo construir dispositivos que medem potenciais em células de elevada resistência, sem passagem de corrente apreciável. Mesmo correntes tão baixas como 10^{-7} a 10^{-10} A provocam erros significativos na leitura do potencial de um eléctrodo de vidro. Os aparelhos actuais trabalham com intensidades da ordem de 10^{-12} a 10^{-14} A, pelo que o potencial a medir não é afectado de erros significativos.

Existe no mercado uma grande variedade de aparelhos medidores de potencial. Muitos destes instrumentos já vêm normalmente graduados em unidades de pH e chamam-se *medidores de pH*. Com a proliferação actual de eléctrodos específicos, deve encaixar-se um nome com maior generalidade, tal como *medidores de iões*. Hoje em dia todos eles dispõem de visores digitais, têm uma sonda de temperatura, e em geral, podem acoplar-se a registadores, programar-se para diversas operações de rotina e ligar-se a computadores em titulações controladas automaticamente.

Os aparelhos medidores de pH existentes no mercado são essencialmente de três tipos: *medidores de pH portáteis*, que podem funcionar com baterias, são de muito baixo preço e que lêem valores de pH com uma precisão de 0,1 unidades de pH. *Medidores de pH correntes*, com um leque de aparelhos muito variado, com precisões de leitura entre 0,05 e 0,01 unidades de pH; grande parte destes aparelhos apresentam os valores de forma digital, têm

compensação de temperatura automática e, também, escala em milivolts. *Medidores de pH para investigação*, com uma precisão de leitura de 0,001 unidades de pH ou melhor, geralmente apresentam um visor com 5 dígitos e, muitos deles, dispõem de saída RS232 para ligação directa a um computador.

APLICAÇÕES DE TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

As medições potenciométricas têm sido utilizadas para determinação dos pontos finais de muitas reacções de precipitação, complexação, neutralização e oxidação-redução.

TITULAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

O reagente mais largamente utilizado em volumetria de precipitação é o nitrato de prata. Com ele podem determinar-se halogenetos, sulfuretos, fosfatos, oxalatos, arsenatos, mercaptanos, etc. Usa-se para o efeito um eléctrodo indicador de prata ou um eléctrodo de membrana de sulfureto de prata.

REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

Têm sido utilizados tanto eléctrodos metálicos como eléctrodos de membrana para a detecção de pontos finais de reacções que envolvem formação de complexos solúveis. Um exemplo concreto é a determinação de cálcio e magnésio em águas duras usando EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) como titulante e um eléctrodo de mercúrio [6].

TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

Curvas de titulação ácido-base podem obter-se com toda a facilidade

por método potenciométrico usando um eléctrodo de vidro como eléctrodo indicador. Esta técnica é particularmente útil quando se pretende dosear misturas de ácidos (ou bases).

TITULAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

O eléctrodo de platina é largamente usado neste tipo de titulações porque responde rapidamente a muitas reacções de oxidação-redução, desenvolvendo um potencial que depende da relação de actividades entre os reagentes e os produtos de reacção do par redox em estudo. O doseamento de soluções de Fe(II) usando uma solução de dicromato de potássio ou de Cerio(IV) como titulante, é um exemplo corrente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Maria de Lurdes Gonçalves e ao professor M.E. Minas da Piedade, do Instituto Superior Técnico, os comentários e sugestões.

BIBLIOGRAFIA

1. D.A. Skoog, D.M. West e F.J. Holler, *Analytical Chemistry. An Introduction*, 5.^a ed., Saunders College Publ., Philadelphia, 1990.
 2. R.D. Braun, *Introduction to Chemical Analysis*, McGraw-Hill Int., 1983.
 3. G.D. Christian, *Analytical Chemistry*, 4.^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
 4. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 5.^a ed., Logman, Londres, 1989.
 5. D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 2.^a ed., W.H. Freeman & Co., New York, 1987.
 6. D.A. Skoog e J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4.^a ed, Saunders Publ., Fort Worth, 1992.
 7. A. Evans, *Potentiometry and Ion Selective Electrodes*, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- Em Português:
 M.L.S.S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.
 H. Willard, L. Merritt, Jr., J. Dean, *Análise Instrumental*, (tradução portuguesa de M. Serpa dos Santos), Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1973.

* Instituto Superior Técnico

Spectro-Analytical Instruments



Espectrómetros de emissão óptica por fonte de plasma (ICP), para análise simultânea ou sequencial de elementos em solução.

Novo Spectroflame D, espectrómetro sequencial, com 2 monocromadores, especialmente indicado para laboratórios que analisam muitos elementos em grande número de matrizes.

Contacto:

EN - Equipamento de Análise e Ensaio, Lda.

Porto - Tels. (02) 32 28 50 - 202 66 81/2

Fax: (02) 32 27 13

Lisboa - Tels. (01) 356 04 54 - 352 85 41

Fax: (01) 356 32 75

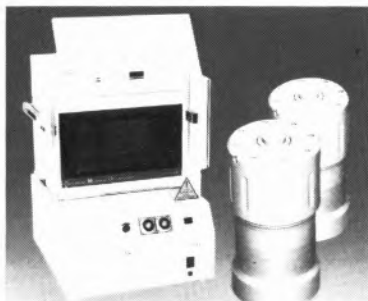
Reómetro Programável modelo DV-III BrookField Software Rheocalc

Ideal para aplicações de desenvolvimento, pesquisa e controlo de qualidade.



Densímetro Digital Modelo DMA-38 Anton Paar

Com termostato incorporado, sistema de enchimento e esvaziamento automático.



Forno de Micro-Ondas PMD Anton Paar

Preparação de amostras: Rápida, Segura, Eficaz.

Contacto:

SOQUÍMICA, Sociedade de Representações de Química, Lda.

R. Coronel Santos Pedroso, 15

1500 Lisboa

Tel. 716 51 60 - Telefax 716 51 69



Espectrómetro de Emissão Óptica de Plasma

O novo Espectrómetro de Emissão Óptica de Plasma indutivo da Perkin Elmer, OPTIMA 3000, representa um salto tecnológico com um novo detector e um novo sistema óptico patenteado que permite medir o background espectral e a linha analítica em simultâneo. Este facto permite determinar 60 elementos em menos de um minuto, a múltiplos comprimentos de onda sem sacrificar a precisão e a sensibilidade. O Optima 3000 inclui 5000 linhas de emissão o que permite a selecção de comprimentos de onda livres de interferências espectrais.

As capacidades do Optima 3000 são baseadas no novo detector - desenhado especialmente para emissão óptica -, num sistema óptico e num controle mais eficaz do gerador de RF-free running. O espectrómetro consiste num policromador tipo Echelle com um detector de SCD - Segmented-array Charged-coupled Detector, um gerador RF free-running 40 MHz com controle verdadeiro de potência (TPC) e pneumática termostática-controlada. O Optima 3000 tem uma estrutura compacta, de fácil manutenção e com duas portas para acesso à zona de amostragem.

O equipamento é totalmente controlado por um computador 486 que automatiza todas as funções incluindo plasma, amostrador automático e aquisição de dados.

O software permite arquivar as condições de operação mais relevantes, métodos analíticos e calibração.

Durante o desenvolvimento de métodos, a função de optimização relaciona a potência do gerador própria, altura de leitura e fluxos de gases.

O software permite fazer processamento de resultados pós análise.

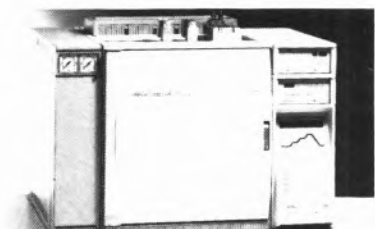
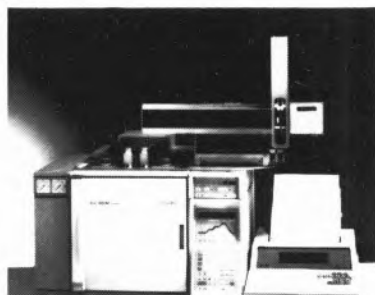
Contacto:

ILC - Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda.

R. Dr. Álvaro de Castro, 77

1600 Lisboa

Tel. 78 21 72 - Telefax 793 70 35



Nova linha de cromatógrafos em fase gasosa da Fisons Instruments SpA

A Fisons Instruments SpA. (previamente Carlo Erba Instruments) acaba de lançar no mercado uma nova série de cromatógrafos em fase gasosa, constituída por 3

modelos de base, cada um com variadíssimas opções.

A gama **GC9000** é a mais económica e dedicada a aplicações específicas, tendo no entanto diversas possibilidades de expansão.

A gama **GC8000** constitui uma escolha fácil para quem deseja começar com uma certa configuração e modificá-la ao longo dos anos.

A gama de topo, **HRGC MEGA-2** é simplesmente o máximo existente actualmente em termos de excelência analítica em cromatografia gasosa capilar.

Contacto:
DIAS DE SOUSA, LDA.
 Quinta da Piedade. lote 15 - r/c
 2625 Póvoa de Sta. Iria
 Tel. (01) 959 23 16 - 959 24 09
 Fax: (01) 959 08 13



UNICAM - Sistemas Analíticos

GC - FTIR UNICAM-MATTSON

- Display 3 D, biblioteca e avaliação de espectros
- Display "Real-time" até oito grupos funcionais
- Velocidades de varrimento variáveis

- TGA / FTIR

- Linha de transferência de 10 cm aquecida até 300°
- Software completo de análise para infravermelhos

- MICROSCOPIA FTIR

- Microscópio "QUANTUM" com óptica do tipo não cassegrainiana
- Amostragem "real view"
- Detectores MCT ou DTGS
- Análise em transmissão ou reflectância
- Excelente relação preço/qualidade

Contacto:
UNICAM, Sistemas Analíticos
 R. Actriz Adelina Fernandes, 13-A
 2795 Linda-a-Velha
 Tel. 414 03 25 - Telefax: 414 03 57



Millenium 2010 Chromatography Manager. Uma nova tecnologia na gestão de processos cromatográficos

Durante o mês de Março foi apresentado no Porto e em Lisboa uma nova linha de produtos da Waters sob o nome genérico de **Millenium**.

O Millenium 2010 Chromatography Manager controla e gere todo o processo cromatográfico, desde a entrada e identificação da amostra até ao relatório final, tudo num só computador. Esta nova tecnologia oferece uma total adaptação às necessidades particulares do laboratório, tanto em departamentos de investigação, como em desenvolvimento de métodos de controlo de qualidade.

Com detectores cada vez mais rápidos e com maior sensibilidade, as análises cromatográficas fornecem uma grande quantidade de dados que tornam problemática a gestão da informação. O Millenium 2010 dá resposta a esta necessidade de gestão de dados no laboratório, oferecendo um grau de controlo sem precedentes, sobre toda a informação, melhorando a produtividade do sistema.

Com uma utilização extremamente simples, as diferentes opções são mostradas através de ícones, tornando a selecção das operações num processo totalmente intuitivo.

Dispõe de diversas funções exclusivas que simplificam notavelmente o trabalho, destacando-se entre elas:

- oferece a possibilidade de **gerir todo o sistema cromatográfico**, nomeadamente bombas, injectores automáticos e detectores;

- **a base de dados do Millenium**, que permite ao utilizador a procura de dados cromatográficos utilizando qualquer tipo de critério;

- **o gerador de relatórios**, que cobre qualquer necessidade na publicação de resultados;

- **a função de reprocessamento**, que permite um fácil reprocesso num único

ecran com um algoritmo exclusivo "Peak Point" que calcula de uma forma automática os parâmetros adequados para a melhor reprodutibilidade e sensibilidade na detecção de picos;

- **os procedimentos de trabalho**, que permitem transformar os métodos de análise em procedimentos normalizados, eliminando os possíveis desvios introduzidos pelo operador;

- **a operação System Suitability/ Confirmação de Métodos**, serve para validar tanto o sistema como o método de análise produzindo um relatório completo com os requisitos estabelecidos nas normas GMP/GLP.

O Millenium 2010 Chromatography Manager está projectado para cobrir todas as necessidades em HPLC, GPC, GC, FPLC, IC, Electroforese Capilar e Cromatografia Preparativa, em qualquer tipo de laboratório.

Contacto:
LABOMETER
 Sociedade Técnica de Equipamento de Laboratório, Lda.
 Rua Duque de Palmela, 30, 1.º F/G
 1200 Lisboa
 Tel. 53 72 84 - Telefax: 352 50 66



Nova Gama de Cromatógrafos de Líquidos SSI

Na sequência do processo de consolidação da sua posição de especialistas e líderes de mercado em Cromatografia, KONIK apresenta uma nova gama de cromatógrafos de líquidos de baixo custo, fabricados pela sua Representada Exclusiva SSI (Pennsylvania, EUA).

- **Sistemas de HPLC SSI**

SSI oferece uma ampla gama de sistemas modulares para HPLC (sistemas isocráticos, de gradientes ternários a baixa pressão e de gradientes binários a alta pressão), a um baixo custo e suficientemente versáteis para dedicação a cada aplicação nas áreas industrial, laboratorial, investigação e ensino.

- **Componentes**

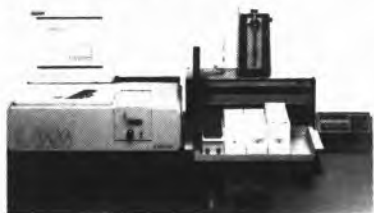
A partir de cada componente SSI ou KONIK (bombas, detectores, controladores de gradientes e sistemas de tratamento de dados), poderão ser criadas uma infinidade de configurações, adequadas a toda e qualquer aplicação em cromatografia de líquidos. Ademais, SSI e KONIK garantem a total compatibilidade dos seus componentes com qualquer sistema de HPLC (Waters e Perkin-Elmer, entre outros), sejam eles injec-

tores (manual, de injeção repetitiva ou automática), bombas (em aço inox e PEEK), detectores (UV, UV-Vis, Fluorescência, Índice de Refracção, Radioactividade, etc), controladores de gradientes (por teclado ou PC), fornos de colunas (para 3 a 6 colunas) e sistemas de tratamento de dados (registadores, integradores e sistemas baseados em PC).

— **Acessórios**

SSI fabrica uma completa gama de acessórios (filtros de linha, "check-valves", desgasificadores, conectores, tubos, etc.), em aço inox e PEEK, compatível com qualquer sistema cromatográfico. Cada acessório para a sua aplicação.

Contacte KONIK INSTRUMENTS para uma demonstração no nosso Laboratório de Aplicações (ou no vosso próprio Laboratório) e tome contacto com a excelência do nosso suporte científico e prestações do nosso equipamento.



Nova Gama de Espectrofotómetro SECOMAN

KONIK INSTRUMENTS tem o prazer de anunciar o recente lançamento da nova linha de espectrofotómetros de SECOMAM (Sarcelles, França).

SECOMAM fabrica desde há mais de 40 anos espectrofotómetros para as mais variadas aplicações, conseguindo conjugar nos seus instrumentos a mais alta performance ao mais baixo custo:

— SECOMAM S.250I, portátil (7 kg) e dispendo de alimentação a 1, 110 e 220 V, gama de comprimento de onda de 334 a 900 nm, acessório opcional para amostragem por bomba peristáltica, e mala de transporte resistente ao choque;

— SECOMAM S.500I (330 a 900 nm) e S.750I (200 a 1100 nm), dispendo de vários modos de leitura (varrimento, calibração linear e não-linear, cinética com ou sem padrão, absorvância, transmitância e turbidimetria), possibilidade de memorização de métodos (de 24 a 36 métodos, segundo modelo) e acoplamento de vários acessórios, bem como interfaces em série (RS-232C) e em paralelo (impressora), em unidades compactas que permitam o seu fácil transporte e instalação em qualquer laboratório;

— SECOMAM S.1000G2 e S.1000PC, unidades de elevada tecnologia, com gama de comprimento de onda de 200 a 1100 nm, dispendo de microprocessador incorporado e permitindo a programação e visualização de 7 métodos espectrofotométricos e controle de acessórios externos, por meio de teclado e monitor próprio (S.1000G2) ou de PC (S.1000PC), apresentando as mais elevadas prestações ao mais baixo custo.

A política de desenvolvimento de

produtos seguida por SECOMAM garante a mais elevada qualidade de resultados, aliada à simplicidade de operação, robustez, baixo custo e capacidade de modernização permanente, identificando-se totalmente com a filosofia do Grupo KONIK INSTRUMENTS de apenas desenvolver, fornecer e suportar "EQUIPAMENTOS CAPAZES PARA UTILIZADORES EXIGENTES".



Novas Bombas de Vácuo EDWARDS BUBBLER PUMPS

EDWARD HIGH VACUUM (CRAWLEY, Inglaterra), representada em exclusividade na Península Ibérica pelo Grupo KONIK INSTRUMENTS, lançou recentemente uma nova geração de três novas bombas, denominadas "Bubbler Pumps", para aplicações onde excessivas quantidades de solventes e vapor de água são produzidos.

Como se sabe, as bombas rotativas são ideais, pela sua performance, para aplicações tais como a secagem de gel, electroforese, destilação, liofilização, concentração de solventes e centrifugação.

No entanto, tais processos geram elevadas quantidades de vapores (solventes e/ou água, frequentemente excedendo a capacidade de evacuação da bomba, e em particular se a bombagem é iniciada antes de atingida a temperatura óptima de utilização. O vapor em excesso tende a condensar no interior da bomba de vácuo, degradando o óleo lubrificante e expondo o interior da bomba ao ataque do condensado, o qual pode ser corrosivo.

As novas EDWARDS Bubbler Pumps incorporam um acessório especial (borbulhador), o qual mantém o óleo lubrificante permanentemente condicionado, aumentando a capacidade da bomba de vácuo em remover vapores, mantendo a sua elevada performance. Mesmo quando a bomba é utilizada intermitentemente, poderá com toda a segurança deixar-se em "stand-by", enquanto o "borbulhador" (bubbler) mantém-se em funcionamento, removendo os vapores e evitando o risco de desligar-se a bomba de vácuo deixando-a vulnerável à contaminação do seu óleo lubrificante e corrosão das suas partes internas.

Contacto:

KONIK INSTRUMENTS, SA
Rua do Conde Redondo, 13-A - c/v
1100 Lisboa
Tel. (01) 57 57 87 - Fax: (01) 57 58 47
ou Porto
Tel. (02) 606 88 55 - Fax: (02) 600 21 35



Nova Gama de monitores pessoais de gás

A CROWCON DETECTION INSTRUMENTS LIMITED acaba de lançar uma nova gama de monitores pessoais de gás pequenos e leves. A gama GASMAN comporta modelos para detecção dos gases tóxicos comuns, oxigénio e uma versão para gases inflamáveis. Medindo apenas 115 x 66 x 39 mm e pesando no máximo 268 g, os monitores GASMAN são concebidos para serem transportados no bolso da camisa ou presos ao cinto pelo clip incorporado. Para assegurar a detecção imediata de um gás perigoso, os sensores são colocados no topo do instrumento. Quando existe uma situação perigosa, soa um alarme pulsante de 77 dB e pisca um LED vermelho. As concentrações de gás são lidas num mostrador digital com iluminação posterior. Os modelos GASMAN TOX têm alarmes ajustados para actuar no momento em que o limite de exposição ocupacional (OEL) de 8 horas é atingido. Quando requerido, podem ser fornecidos com alarmes para média pesada em tempo (TWA). O GASMAN OX tem dois níveis de alarme para prevenir contra deficiência ou excesso de oxigénio, enquanto que o GASMAN FL alerta o utilizador quando a concentração de gás inflamável atinge 20% LEL (limite explosivo inferior).

Outras características incluem a indicação por LED de que o monitor está a funcionar correctamente e um aviso de bateria fraca. A alimentação é fornecida por quatro pilhas tipo AA que terão uma duração aproximada de quatro meses com uma operação normal de 40 horas semanais, existindo, opcionalmente, conjuntos de baterias recarregáveis. Todos os monitores da gama GASMAN são intrinsecamente seguros. Deseñadas para suportar os rigores do uso industrial, as caixas são resistentes à água e à poeira, de acordo com IP65. Para ambientes extremamente poeirentos poderá ser fornecida uma caixa de transporte opcional.

Contacto:

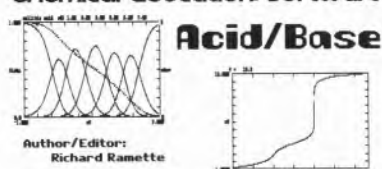
E.R.T. - Equipamentos e Reparações
Técnicas, Lda.
R. Dr. João Couto, 6 - R/C-C
1500 Lisboa
João Caseiro - Tel. (01) 714 17 80
Tel. 714 20 66 - Fax: (01) 714 56 74

Análise do Programa Acid/Base

J. P. LEAL *
M. J. MATOS **

Volume IIB, Number 2 October 1989

JOURNAL OF
Chemical Education: Software



O programa a analisar faz parte de uma série editada desde há alguns anos pelo *Journal of Chemical Education: Software* e que pretende utilizar as potencialidades dos computadores pessoais no ensino da Química.

"The Acid-Base Package" aborda vários problemas relacionados com medidas de pH, titulações ácido-base e equilíbrios de pares ácido-base ou metal-complexos em solução. Permite:

- traçar curvas de titulação,
- calcular a composição de soluções tampão com determinado pH,
- calcular o pH de soluções,
- efectuar diagramas de equilíbrio entre as várias espécies ácido-base ou metal-ligando.

O programa é fornecido em disquete de 5"1/4 de baixa densidade (360 kb) e a sua instalação é bastante fácil. As instruções para a instalação permitem até que se instale o programa sem conhecimentos de MS-DOS pois ensina inclusive a formatar as diskettes a usar. A instalação pode ser feita em diskettes de 5"1/4 (360 kb ou 1.2 Mb), 3"1/2 (720 kb ou 1.44 Mb) ou no disco rígido. Para computadores sem drive de 5"1/4 há que proceder apenas à cópia da disquete fornecida para uma disquete de 3"1/2 e instalar o programa de seguida a partir desta disquete. Juntamente com o programa são fornecidas as etiquetas "oficiais" para as cópias permitidas: cinco na versão normal, vinte na versão multi-utilizador (esta versão permite também a instalação em rede).

O programa é composto por vários módulos, cada um com uma função específica, e que podem ser usados individualmente ou através do programa principal que chama cada módulo

quando é necessário. Uma breve descrição de cada um dos módulos é apresentada em seguida.

FABTIC

O módulo intitulado FABTIC (Final Acid-Base Titration Curve) calcula os pontos de uma curva de titulação, para uma qualquer mistura inicial a ser titulada com um ácido ou base forte. O utilizador especifica qual a mistura inicial (escolhendo os componentes e respectivas concentrações) e se pretende titular com um ácido ou uma base. Pode ainda escolher o pH inicial e final, o intervalo (em unidades de pH) entre os pontos a calcular, o volume da solução, a concentração do titulante e se pretende ou não ter em conta o efeito da força iónica da solução. Uma vez fornecidos estes dados o programa gera uma tabela de valores de pH em função do volume de titulante adicionado que é guardada num ficheiro especificado pelo utilizador para o posterior traçado da curva de titulação.

Este módulo permite ainda calcular o pH e a força iónica de uma mistura de ácidos e bases, sendo os dados fornecidos pelo utilizador idênticos aos fornecidos no caso de uma titulação.

Os dados para os ácidos e bases utilizados nos cálculos estão compilados num ficheiro (ACIDBASE.LIB) que contém os nomes dos reagentes, os valores dos vários pK, o peso molecular e a fórmula. Quando um dos reagentes escolhidos pelo utilizador não constar da biblioteca o programa pede ao utilizador para completar os dados e pergunta-lhe se quer adicionar o novo reagente ao ficheiro. Uma das limitações encontradas prende-se com o facto de se ter que utilizar o nome inglês para seleccionar um reagente (p.ex. "Hydrochloric acid") não aceitando o programa que a escolha se faça pela fórmula. Este facto levanta algumas dificuldades pois nem sempre, para um aluno de liceu, é fácil a escrita correcta dos nomes em inglês. Este problema pode ser ultrapassado pois é possível editar o ficheiro ACIDBASE.LIB (através de um processador de texto) e acrescentar o nome em português, uma vez que o programa aceita a existência de vários sinónimos para uma mesma substância.

CURVLOT

Este módulo, tal como o nome indica, permite o traçado das curvas de titulação ácido-base que foram calculadas pelo FABTIC ou outros ficheiros experimentais desde que estejam escritos em formato ASCII, com os pontos de

ACID-BASE: A Collection of Useful Programs for proton-transfer and metal-ligand complex systems	
copyright 1989 JCE Software Version Oct. 1989	author: R. W. Ramette Carleton College

0. QUIT Exit to DOS
1. FABTIC Calculate titration curves for AMI acid-base mixture.
 2. CURVLOT Plot titration curves or other I-T data.
 3. BUFFPREP Prepare buffers of specified pH and ionic strength.
 4. ALPHA Plot alpha diagrams for acid-base or metal-ligand systems.
 5. PICAL Standard pH calculations for simple solutions.
- Please tap the digit for your choice:

Fig. 1 - Menu inicial do programa.

pH e volume separados por vírgulas. O utilizador especifica quais os ficheiros que quer traçar podendo ser incluídos vários ficheiros e sendo portanto fácil a comparação entre curvas de titulação. Podem escolher-se os limites do gráfico, as marcas dos pontos (sendo possível escolher o símbolo e a dimensão), se se pretende incluir ou não a derivada da curva de titulação e a capacidade de tampão da solução (muito útil). Os gráficos são simples e claros, existindo a possibilidade de deslocar um cursor em forma de cruz pelo écran e que vai proporcionando a leitura do volume e do pH onde se encontra. Podem ainda incluir-se comentários no gráfico e nos eixos, colocar e retirar uma grelha e marcar os cantos opostos de uma zona que se pretende ver ampliada. Esta última possibilidade é de muito fácil utilização, sendo o único senão a dificuldade de voltar ao gráfico original (tem que se definir de novo os limites do gráfico).

Para que se possa correr este módulo, exige-se que o computador disponha de uma placa CGA, EGA ou VGA. Para imprimir é necessário ter corrido o comando GRAPHICS antes de entrar no módulo. Basta então fazer **Shift+PrintScreen**. Se a resolução utilizada for CGA tudo corre bem. Se for EGA ou VGA a impressão efectua-se, mas o que se encontrava a cores no écran (p. ex. a derivada da curva de titulação) pode não aparecer impresso. Deve-se então, sempre que se pretenda imprimir gráficos, optar por não incluir curvas coloridas.

```

105.9
C6H5CH2CHN2COOH
*
phosphoric acid      (nomes admitidos)
orthophosphoric acid
3, 0                (número de prótons)
2.12, 7.21, 12.32  (valores de pKa)
98.00              (peso molecular)
H3PO4              (fórmula)
*
phthalic acid

```

Fig. 2 - Extracto da base de dados ACIDBASE.LIB mostrando-se a sombreado a informação correspondente ao ácido fosfórico. À direita identifica-se cada um dos parâmetros.

BUFFPREP

Este módulo responde à pergunta "Como posso preparar uma solução tampão com um pH e uma força iónica específicos?". O utilizador escolhe o pH e a força iónica pretendida. Poderá também escolher qual o ácido/base fraco(a) a utilizar ou então pedir ao programa que faça uma sugestão. O programa calculará como preparar o tampão a partir da substância seleccionada e de NaOH ou HCl. Calculará ainda a quantidade de um sal que é necessário adicionar para se obter a força iónica requerida. Quando as especificações do utilizador forem irrealistas o programa tenta mesmo assim calcular a "receita" do tampão, mas avisa que aquele será um mau tampão.

ALPHA

Quer em sistemas ácido-base quer em sistemas metal-ligando é extremamente importante saber que fracção de uma dada espécie existe em determinadas condições. Este módulo calcula a fracção de cada uma das espécies em função do pH (ácido-base) ou em função da concentração de ligando (metal-ligando). Os dados para os equilíbrios ácido-base estão no ficheiro ACID-BASE.LIB e os dados para os equilíbrios metal-ligando no ficheiro METAL-LIG.LIB. Para além dos problemas já referidos no acesso à biblioteca ACID-BASE, no acesso ao ficheiro METALLIG os problemas avolumam-se, pois este ficheiro não permite a inclusão de sinónimos, logo todos os nomes têm que ser introduzidos em inglês. À parte estes problemas, o programa é bom, pois permite uma fácil visualização dos equilíbrios. O gráfico pode ser facilmente impresso, tal como no módulo CURV-PLOT, sendo aconselhável recorrer à opção monocromática. É ainda útil a indicação de \bar{n} (n bar) no gráfico, pois dá-nos uma indicação do grau de protonação ou de complexação em cada momento.

PHCAL

Trata de soluções com apenas um sistema ácido-base. Bastante simples permite com facilidade o estudo de sistemas hipotéticos e verificar a influência de vários factores (p. ex.: força iónica) nas curvas de titulação.

XYFILE

Permite construir um ficheiro que será posteriormente usado pelo módulo CURVLOT. Muito útil para construir um ficheiro com dados experimentais, é de fácil utilização.

SEARCH

Este utilitário permite efectuar uma busca no ficheiro ACIDBASE.LIB. O utilizador pode especificar como pretende efectuar a busca: pelo nome, pelo pKa, pelo peso molecular, por um dos elementos existentes na fórmula, etc. (útil para saber o que se tem, não permite alterar o ficheiro).

COMENTÁRIO FINAL

Como comentário final poder-se-á dizer que se trata de um programa muito bom a nível de cálculo embora pudesse ser um pouco melhor a nível de impressão.

Na interacção com o utilizador, o programa tem algumas particularidades que não nos agradaram, nomeadamente o facto de se terminar alguns quadros de entrada de dados e parâmetros com a tecla **Escape**. Esta tecla é usada em grande número de programas para abortar a acção em curso. A escolha das opções por números também pode causar alguns problemas pois em sistemas de diskettes o programa demora algum tempo a ler a diskette e o utilizador, por intuição carrega novamente na tecla correspondente ao item a seleccionar. Tal é interpretado pelo programa como tendo carregado duas vezes em determinada tecla e pode conduzir o utilizador a outro módulo que não o pretendido, ou mesmo a sair do programa. Este facto foi particularmente notado em alunos mais apressados (ou ansiosos de resposta por parte do computador) e nos menos habituados a trabalhar com computadores. Ambas as particularidades enumeradas são perfeitamente assimiláveis depois de uma primeira utilização.

O manual é muito bom, apresentando os vários módulos de maneira clara e é completado com tópicos explicativos sobre curvas de titulação e coeficientes de actividade. Apresenta ainda alguns conselhos sobre a utilização de aparelhos de pH e sugere exercícios para serem usados em conjunto com o programa.

Pensamos que o programa é, no seu todo, adequado aos alunos do ensino superior e mesmo a todos os técnicos que trabalhem com técnicas em que seja necessário medir pH, efectuar titulações ou preparar soluções tampão. Os módulos que calculam e traçam as curvas de titulação (FABTIC e CURVLOT) são adequados para utilização no ensino secundário.

Quaisquer questões poderão ser enviadas para a Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) ao cuidado dos autores desta análise. O programa ACID/

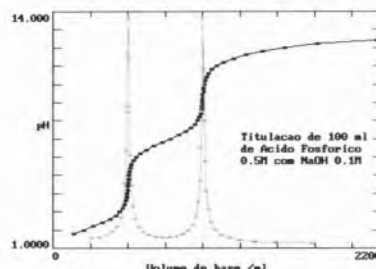


Fig. 3 - Exemplo de curva de titulação (a negro) mostrando-se também a derivada (a cinzento) e o comentário introduzido no gráfico.

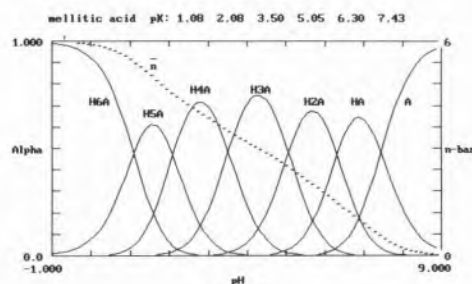


Fig. 4 - Diagrama de equilíbrio ácido-base para o ácido melítico (ácido benzohexacarboxílico).

BASE foi adquirido pela SPQ, e está à disposição dos sócios que o pretendem consultar antes de o adquirirem.

A NOSSA CLASSIFICAÇÃO:

Cálculo	4
Gráficos	3
Impressão	3
Interacção com o utilizador	3
Manual	4

1-Mau, 2-Sofrível, 3-Razoável, 4-Bom, 5-Muito bom

Necessidades de Hardware:

IBM PC ou compatível com placa gráfica CGA, EGA ou VGA. Necessita apenas de uma drive de baixa densidade de (5¹/₄ ou 3¹/₂). A existência de disco rígido facilita em termos de rapidez as operações. Para a impressão dos gráficos é necessário impressora que faça cópia do ecrã utilizando a tecla PRINT SCREEN.

Fornecedor:

Journal of Chemical Education: Software, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706 USA

Preço: 60 Dólares.

* Dep. Química, ICEN-INETI
** Dep. Química, ISEL (Instituto Superior de Engenharia de Lisboa) e Dep. Química, ICEN-INETI

Não ande com a cabeça às voltas!!!

COMPONENTES UHV
ANÁLISE TÉRMICA
EPITAXIA
ESPECTROFOTÓMETROS DE UV-VIS
POROSÍMETROS
ESPECTROFOTOMETRIA FT-IR
ANÁLISE DE SUPERFÍCIES
MICRO HPLC
ESPECTROMETRIA DE MASSA
ROBOTIZAÇÃO
ANALISADORES DE TENSÕES
EQUIPAMENTO PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS
CROMATOGRAFIA IÓNICA
MICROSCÓPIOS SFM - STM
ANALISADORES DE SUPERFÍCIES
CROMATOGRAFIA GÁSOSA
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (FAÍSCA, ICP, GDJ)
ESPECTRÓMETROS DE RAIOS-X
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA
DIFRACÇÃO DE RAIOS-X
ANALISADORES C13, N15
EQUIPAMENTO GERAL DE LABORATÓRIO
ANALÍTICA
MICROSCÓPIA ELECTRÓNICA
SUPERCRÍTICA
ANALISADORES DE PARTÍCULAS
ANALISADORES ELEMENTARES
ACESSÓRIOS PARA CROMATOGRAFIA
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Contacte!



DIAS DE SOUSA LDA
INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01) 9592316, 9592409 - FAX (01) 9590813
RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7.º ET, 4000 PORTO - TEL. (02) 31 08 39, 208 24 90 - FAX (02) 32 35 73
CANADA DOS FOLHADAIS, N.º 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095) 3 25 12 - FAX (095) 3 13 38

A Melhor Alternativa
ao Método Kjeldahl

FISONS
Instruments

NA 2000 ANALISADOR
DE AZOTO e PROTEÍNA



O analisador de azoto e proteína NA 2000 é o primeiro instrumento que utiliza a técnica de Combustão Instantânea Dinâmica para a determinação de azoto e proteína numa grande quantidade de amostra. É uma alternativa ideal ao método clássico de Kjeldahl para proteínas, e que satisfaz os requisitos da norma AOAC 990.03.

Um processador de dados específico integra o pico cromatográfico do azoto e dá origem a uma informação incluindo a cromatograma, assim como as percentagens de azoto e proteína.

Poderá ser ligada uma balança ao NA 2000 possibilitando assim o envio directo do peso da amostra.

GRANDE DIMENSÃO DA AMOSTRA

Peso até 500 mg com pouca ou nenhuma preparação da amostra.

PROCESSO LIMPO E SEGURO

Ao contrário do método de Kjeldahl não utiliza ácidos nem produtos químicos tóxicos.

GRANDE CAPACIDADE DE AMOSTRAGEM

Análise automática até 125 amostras.

AUMENTO DE PRODUTIVIDADE

Análise completa azoto/proteína em 3 minutos.

BAIXO CUSTO POR ANÁLISE

Custo típico por análise inferior a 150\$00.

REPRESENTANTE :



DIAS DE SOUSA

Quinta da Piedade, Lote 15 - r/c
2625 Póvoa de Sta. Iria
Telefs. 959 23 16 - 959 24 09
Fax 959 08 13

Catenanos

M. E. MINAS DA PIEDADE *

Os catenanos são conjuntos de anéis moleculares ligados entre si como os elos de uma cadeia (Figura 1) [1]. Aparentemente, a possibilidade de existência destas moléculas foi considerada pela primeira vez por Willstater, numa lição que deu em Zurique, alguns entre 1906 e 1912 [2]. Porém, só em 1960 a síntese de um catenano foi finalmente conseguida por Wasserman [3], embora o composto preparado apenas tenha sido isolado dois anos mais tarde [4]. O termo "catenane" (aqui traduzido por catenano; do latim: *catena* = cadeia) foi independentemente proposto por este autor e por van Gulick nos finais dos anos cinquenta para designar sistemas moleculares como o da Figura 1 [5].



Figura 1 - Catenano.

A síntese arquitectada por Wasserman, representada na Figura 2 [2,3], baseia-se no facto de existir uma certa probabilidade de que durante a ciclização de uma cadeia linear, como o dietiltetratriacontanodioato 1, em presença de um anel suficientemente grande, como o ciclotetratriacontano deuterado 2, parte das cadeias ciclizem através do anel formando o catenano 3. No caso de hidrocarbonetos, a probabilidade de formação de um catenano por este processo é muito baixa, conforme se conclui de um modelo

Figura 2 - Síntese de Wasserman. De acordo com a notação usada no presente artigo, uma fórmula química como, por exemplo, a 2, indica uma molécula cíclica constituída por trinta e quatro átomos de carbono.

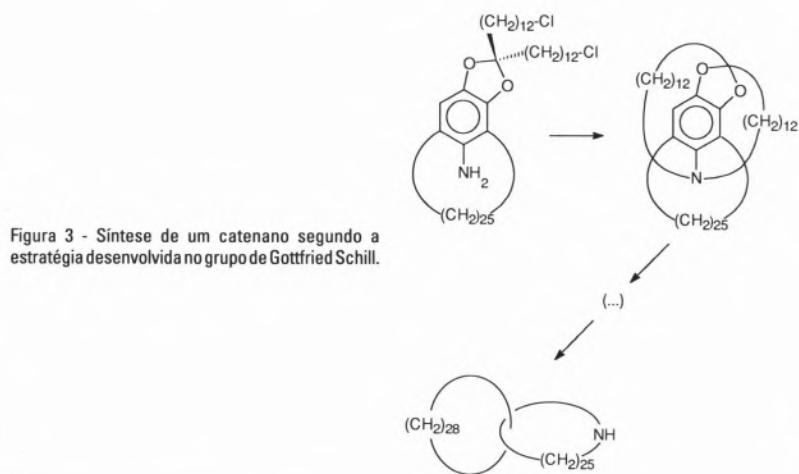
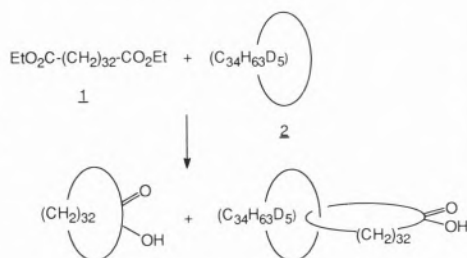


Figura 3 - Síntese de um catenano segundo a estratégia desenvolvida no grupo de Gottfried Schill.

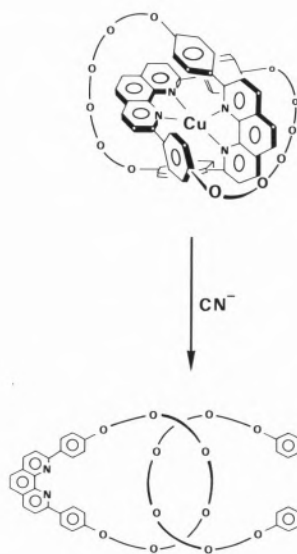


Figura 4 - Síntese de um catenano segundo a estratégia desenvolvida no grupo de Jean-Pierre Sauvage.

Figura 5 - Catenano tri-anelar.



teórico deduzido por Wasserman [2]. Esta conclusão tem sido comprovada experimentalmente em vários sistemas [5]. Por exemplo, na reacção da Figura 2 apenas 1% da ciclização gera o catenano 3 [3]. O rendimento obtido por este método aleatório é, no entanto, dependente da natureza das cadeias e dos anéis reagentes. Por exemplo, em sistemas de éteres cíclicos foi possível preparar catenanos com 14% de rendimento [6].

Uma estratégia alternativa e bastante mais eficiente, consiste em construir os dois anéis entrelaçados a partir de um núcleo comum, que por degradação química conduz a um catenano. As Figuras 3 e 4 mostram exemplos da aplicação desta estratégia, respectivamente pelos grupos de Schill [7], e de Sauvage [8]. Usando uma metodologia idêntica foi também possível preparar catenanos polianelares como o representado na Figura 5 [8b,9].

A ligação que une os anéis dos catenanos não é uma ligação química convencional (como, por exemplo, a ligação covalente) e confere a estas moléculas características únicas do ponto de vista estrutural. Uma das mais interessantes é, talvez, o facto de o conceito de estereo-isomeria tradicional não se aplicar aos catenanos. Estereo-isómeros são moléculas que diferem entre si, apenas pela maneira como os átomos que as constituem se dispõem no espaço, mas que são idênticas no que respeita às ligações químicas e à sua ordenação nas respectivas moléculas. A estereo-isomeria está normalmente associada a estruturas moleculares rígidas. É o que acontece, por exemplo, no caso do azobenzeno, em que a presença da ligação dupla N=N torna possível isolar duas formas diferentes, *cis* e *trans* (Figura 6). É também o que

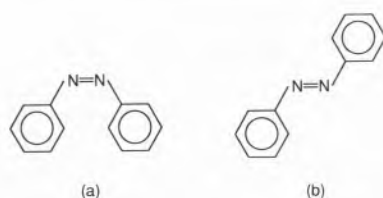


Figura 6 - (a) *cis*-azobenzeno e (b) *trans*-azobenzeno.

acontece no caso de isómeros ópticos, como as duas variedades possíveis do ácido láctico (Figura 7), que estão uma para a outra como um objecto para a sua imagem num espelho. De acordo com a definição de estereo-isomeria

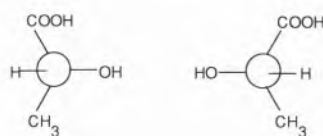


Figura 7 - Isómeros ópticos do ácido láctico.

acima enunciada, o catenano representado na Figura 8a é indistinguível do conjunto de dois anéis representado na Figura 8b. Uma vez que não existe qualquer ligação química convencional entre os anéis do catenano, verifica-se que, tanto na Figura 8a como na 8b, os átomos se dispõem no espaço da mesma forma e a ordenação das ligações é idêntica. No entanto, os sistemas são

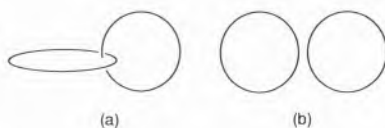


Figura 8 - De acordo com a definição clássica de estereo-isomeria, o catenano (a) é equivalente ao sistema de dois anéis (b).

claramente diferentes pois para separar os anéis do catenano é necessário pelo menos abrir um deles, quebrando uma ligação covalente. Aquilo que distingue o catenano de um conjunto de anéis separados é a diferente topologia dos dois sistemas [2,5]. A topologia é um ramo da geometria que diz respeito à maneira como as figuras geométricas estão relacionadas, independentemente da sua forma e dimensões; por outras palavras, estuda as propriedades de uma figura geométrica que permanecem invariáveis mesmo quando ela é encolhida, torcida ou esticada, sem rompimento. Deste modo, para que duas moléculas sejam topologicamente equivalentes é necessário que a conversão de uma na outra possa ocorrer sem que se quebrem ou formem ligações químicas. É, no entanto, permitido que os comprimentos e ângulos de ligação sejam arbitrariamente distorcidos para fazer coincidir as duas estruturas, independentemente de as ligações envolvidas serem simples ou múltiplas. Assim, por exemplo, um triângulo, um quadrado, um pentágono e uma circunferência, como os representados na Figura 9, são topologicamente equivalentes, pois é possível deformá-los de modo a fazê-los coincidir, sem quebrar qualquer ligação. O mesmo se passa no caso dos isómeros do azobenzeno ou do ácido láctico (Figuras 6 e 7). Porém, conforme acima referido, para transformar o catenano da Figura 8a num conjunto de



Figura 9 - O triângulo, o quadrado, o pentágono, e a circunferência representados na figura são topologicamente equivalentes.

dois anéis independentes (8b), é necessário quebrar uma ligação covalente. Assim, do ponto de vista topológico, os dois sistemas não são equivalentes. Diz-se então que o catenano da Figura 8a e

o conjunto de anéis da Figura 8b são estereo-isómeros topológicos. Ao contrário da estereo-isomeria convencional, a estereo-isomeria topológica não requer rigidez molecular.

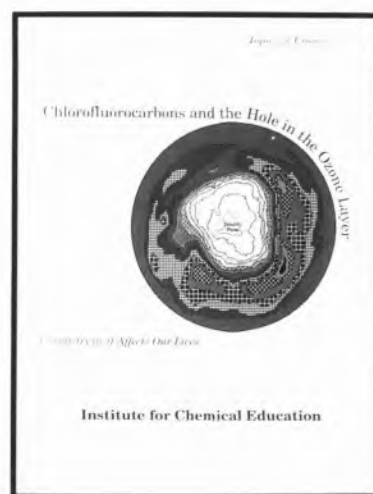
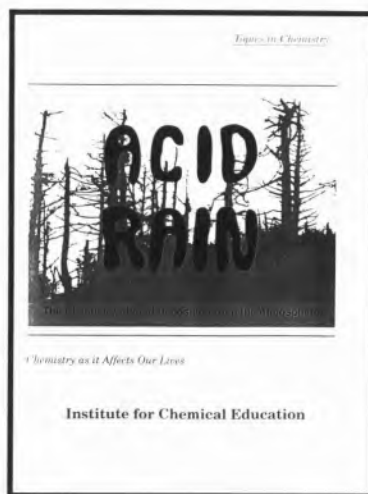
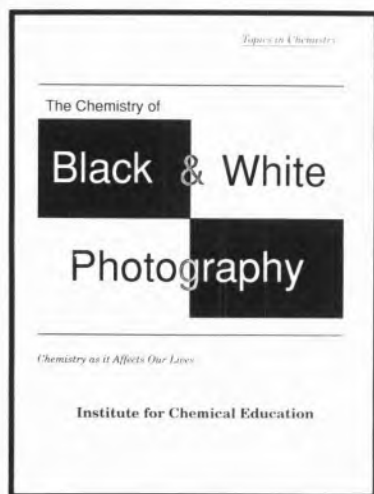
Os catenanos são moléculas interessantes essencialmente pela sua forma, e têm sido estudadas mais por constituírem curiosidades topológicas do que por qualquer propriedade química intrínseca. No entanto, convém não esquecer que outras moléculas topologicamente interessantes, como o DNA, têm propriedades químicas importantes directamente relacionadas com a sua forma [5]. Um outro exemplo, é o dos catenanos aniónicos capazes de complexar simultaneamente vários centros metálicos de Cu(I), recentemente sintetizados [8b], cujas potencialidades de utilização em química de coordenação estão ainda largamente inexploradas. Estes argumentos parecem suficientes para justificar os esforços investidos no estudo de uma família de moléculas de grande beleza estrutural.

Referências

- [1] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press; New York, 1971.
- [2] H. L. Frisch, E. Wasserman *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3789.
- [3] E. Wasserman *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4433.
- [4] E. Wasserman *Sci. Am.* **207** (1962) 94.
- [5] D. M. Walba *Tetrahedron* **41** (1985) 3161.
- [6] G. Agam, A. Zilkha *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5214.
- [7] (a) G. Schill, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2021; (b) G. Schill, E. Logemann, W. Vetter *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 1089.
- [8] (a) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3043.
(b) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage *Bull. Soc. Chim. Fr.* **129** (1992) 113.
- [9] G. Schill, K. Rissler, F. Hans, W. Vetter *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 187.

* Instituto Superior Técnico

Fotografia, Chuva Ácida e CFCs*



Costumo dizer, por vezes, que nós não podemos competir com os americanos.

Esta afirmação recorda-me uma outra, provavelmente apócrifa, de um professor universitário. Defendia ele (e não vale a pena comentar), sobre as teses de alunos, que estas eram boas ou originais. A minha frase não peca pela originalidade mas também não parece boa. Pelo menos, não se aplica a todas as situações. Vem isto a propósito de alguns textos editados pelo Institute for Chemical Education (ICE, Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, 1101 University Avenue, Madison, WI 53706, EUA), que a Sociedade Portuguesa de Química adquiriu para consulta dos seus sócios.

O ICE foi estabelecido em 1983, "como um centro onde cientistas e educadores de ciência possam desenvolver e disseminar as suas ideias, para que encontrem métodos mais efectivos para o ensino da Química e da Ciência em geral". Neste excerto sobre os objectivos e as actividades do ICE, lê-se ainda que "todos os programas do ICE dão ênfase a aspectos práticos (experimentais), ensinados interactivamente, como um meio para estimular a curiosidade científica de todos (o sublinhado é deles) os estudantes, e não apenas os que são bem servidos pelo sistema educacional". Segue-se uma lista de actividades, de publicações, de material de baixo custo disponível, etc.. No próximo *Química*, falaremos deste último aspecto.

Os três textos que escolhi para comentar nestas linhas chamam-se *The Chemistry of Black and White Photography*, *Acid Rain* e *Chlorofluorocarbons and the Hole in the Ozone Layer*,

e fazem parte de uma série chamada *Topics in Chemistry - Chemistry as it Affects our Lives*. São todos bem ilustrativos dos objectivos a que se propôs o ICE: lidam com a química de assuntos que mexem com o nosso dia-a-dia e que aparecem frequentemente (mal) explorados nos meios de comunicação.

Pelos títulos, pode dizer-se que as três publicações em causa excitam a curiosidade do aprendiz de Química. A questão, agora, é saber se satisfazem essa curiosidade. Tomemos, por exemplo, a monografia sobre a chuva ácida. É a maior de todas: tem 56 páginas. Mas destas, apenas 29 são de texto (com bastantes ilustrações), contendo as restantes uma extensa bibliografia (36 referências), um índice alfabético, e 17 "templatots" com o resumo dos pontos mais importantes, que o professor pode fotocopiar directamente em transparências para usar nas suas aulas. A qualidade do texto é excelente, os assuntos são tratados com profundidade adequada para uma leitura digestiva de qualquer professor de química ou para uma leitura fácil de um aluno com um mínimo de bases. Muitos dos conceitos focados (pH, ião, radical, oxidação, adsorção, sinergia, etc.), são definidos em "caixas" fora do texto principal — e esta é uma boa solução para, sem quebrar o fio das ideias, alargar o espectro dos leitores (a revista *Colóquio-Ciências*, publicada pela Fundação Calouste Gulbenkian, utiliza o mesmo expediente).

A mesma estrutura geral e qualidade semelhante são encontradas nas monografias sobre fotografia e sobre clorofluorocarbonetos. A primeira talvez seja de leitura mais difícil por

envolver conceitos menos familiares aos estudantes pouco adiantados. A segunda consegue dar, em 16 páginas de texto, uma visão global, extremamente interessante, sobre o problema do buraco do ozono incluindo a explicação hoje aceite de o deficit de ozono ocorrer com maior incidência na Antártida, após os meses de Inverno.

Para além de recomendar a leitura das três monografias, que, como referi, existem na Sede da SPQ (ou de recomendar a sua aquisição: custam menos de 800 escudos cada), desejo terminar esta crítica com uma espécie de apelo aos químicos portugueses (universitários e não universitários), em particular aos mais interessados na área da Educação em Química. Recordo os artigos de Eurico de Melo (*Boletim da SPQ* n.º 28) e de Jorge Calado (*Colóquio Ciências* n.º 6) sobre fotografia, e o artigo de Carlos Castro (*Química-Boletim da SPQ* n.º 48) sobre os halocarbonetos e o ambiente. Qualquer um destes igualmente excelentes textos poderia transformar-se, com um mínimo de esforço, numa monografia ainda mais atractiva para estudantes de Química. Ao editá-las, a SPQ cumpriria uma das suas principais finalidades. Nesta área podemos facilmente "competir" com os americanos.

J. A. Martinho Simões

*• *Chlorofluorocarbons and the Hole in the Ozone Layer*, ICE Publication 91-003 (\$5).

• *The Chemistry of Black and White Photography*, ICE Publication 91-004 (\$5)

• *Acid Rain - The Chemistry of Acid Deposition from the Atmosphere*, ICE Publication 91-009 (\$5).

Alterações Climáticas*

No seu discurso de abertura da "Conferência dos laureados do prémio Nobel", realizada em Paris de 18 a 21 de Janeiro de 1988, o presidente François Mitterrand exprimia assim a sua inquietação:

"Estranho século o nosso, enigma terrível. É como se tivéssemos vivido a vida e a morte no mesmo tempo, como em dois tempos num só, um para a esperança, outro para o desespero. O século do grande desenvolvimento científico e técnico foi também o dos campos e das bestialidades. Século de Auschwitz e da penicilina, em que se viu, em que se vê médicos a torturar; século da "revolução verde" e das

camisas negras, da conquista do cosmos e da desertificação da Terra, em que a esperança de vida duplicou nos países industrializados ao mesmo tempo que redobram os genocídios, em que os fanatismos de todos os tipos parecem avançar ao mesmo ritmo que as descobertas científicas e os aumentos de produtividade, sombras malditas da emancipação humana".

É de facto sombrio o quadro das ameaças que, neste fim de século e à escala planetária, endividam o nosso futuro, insultam os direitos mais elementares do homem, atingem a sua integridade física e moral, alteram os equilíbrios que nos permitiram chegar

onde chegámos na impiedosa batalha da selecção natural. Bhopal e Tchernobyl são símbolos recentes dos enormes riscos do desenvolvimento mal controlado de tecnologias que podem semear a morte à nossa volta. De forma mais insidiosa, as chuvas ácidas, o aquecimento progressivo da Terra, as poluições químicas de toda a ordem enfraquecem a nossa capacidade de resistência aos elementos que nos rodeiam.

Não admira pois que se tenha assistido, nos últimos anos, a um acentuado recrudescimento do interesse (preocupação) dos cidadãos em geral pelas temáticas ambientais e a um aumento do número das publicações nesta área. É neste contexto que surge a **Colecção ambiente: estado do planeta** por iniciativa do *Grupo de estudos de ordenamento do território e ambiente*. O primeiro volume desta colecção, editado em 1990, tem como tema as *Alterações climáticas* (efeito de estufa, ozono, chuvas ácidas, energia e ambiente). A iniciativa é certamente louvável, como louvável é também a preocupação de apresentar os problemas de forma simples, procurando assim comunicar com um público vasto. Esta preocupação é no entanto traída pela apresentação de gráficos e diagramas que o grande público não sabe porventura ler, o que é ainda ampliado pelo facto de vários desses gráficos apresentarem legendas e indicações em língua inglesa, tal como estavam no documento original de onde foram retirados.

A publicação seria mais atraente e teria mais impacto se os problemas atrás referidos tivessem sido corrigidos, se o texto tivesse sido, aqui e ali, mais cuidado no sentido de o tornar mais explicativo e menos técnico e se tivesse havido uma maior preocupação com os aspectos gráficos da edição. Os agradecimentos (que aparecem em dois dos artigos que compõem o volume) pela dactilografia e pela recomposição dos desenhos são talvez descabidos e, a par da pobreza gráfica, emprestam à publicação uma certa imagem obsoleta.

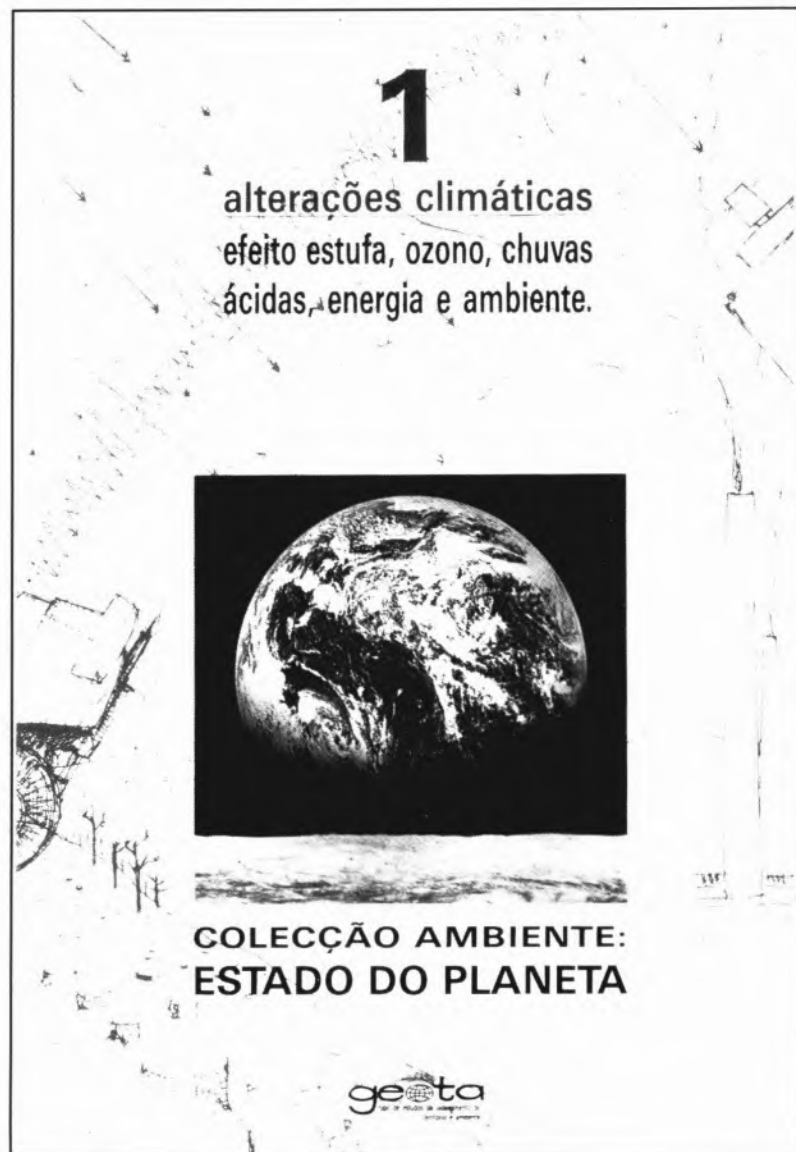
Dito isto, é de insistir na nobreza da iniciativa e desejar que ela prossiga com a edição doutros volumes.

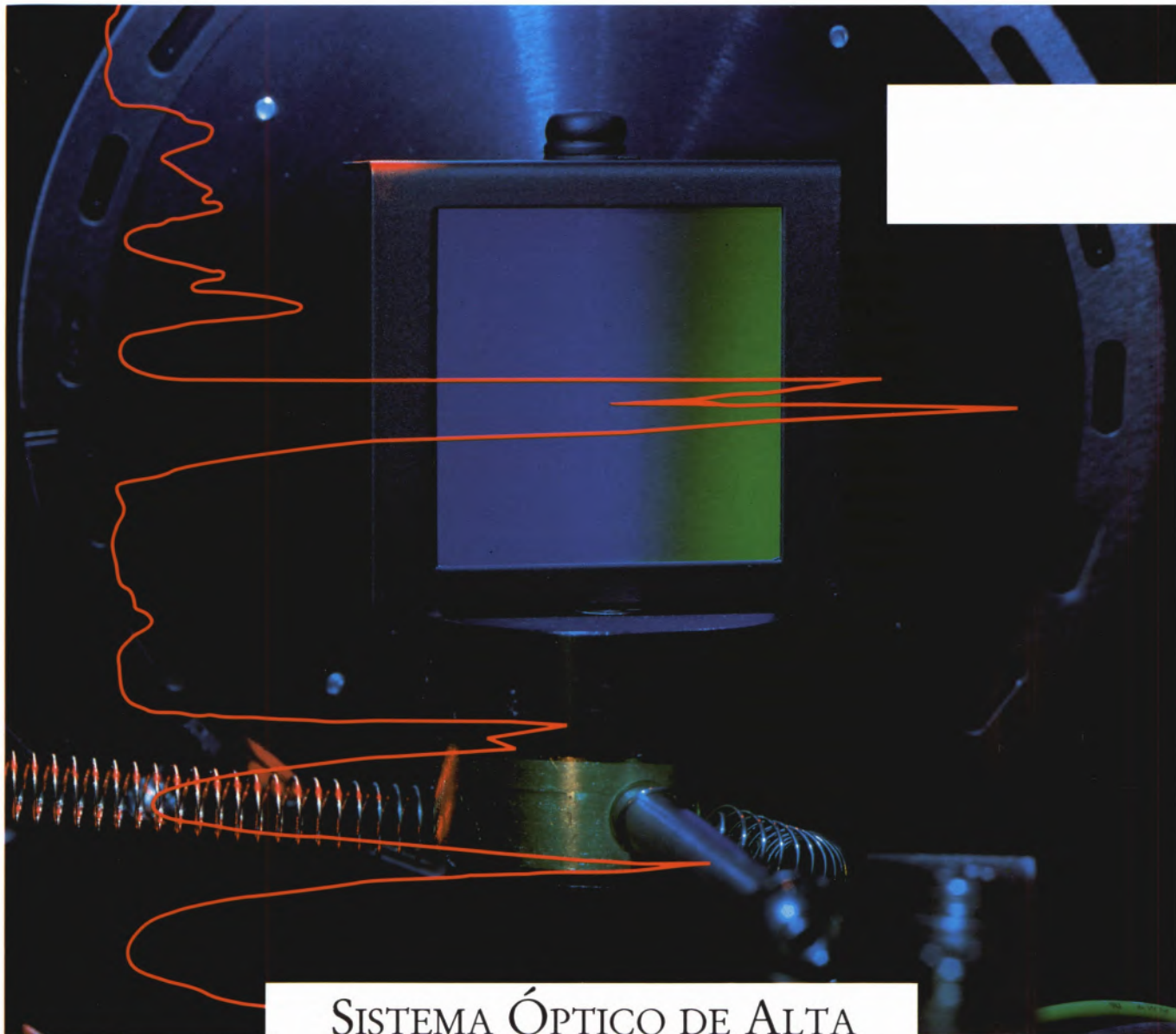
J. J. Moura Ramos
Instituto Superior Técnico

* **Colecção ambiente: o estado do planeta**

vol. I: *Alterações climáticas (efeito de estufa, ozono, chuvas ácidas, energia e ambiente)*

Edição do Grupo de Estudos do Ordenamento do Território e Ambiente, 1990.





SISTEMA ÓPTICO DE ALTA PERFORMANCE CONTROLADO POR COMPUTADOR ESPECTROFOTÓMETRO DE UV-VIS(NIR) DA SHIMADZU

SHIMADZU UV-2101/3101PC. A bem sucedida linha de espectrofotómetros UV é agora continuada com um novo equipamento, controlado por computador UV-2101/3101PC.

O uso de MS-Windows permite um manuseamento fácil do sistema completo.

A alta performance do sistema óptico (barras holográficas, 1200 linhas/mm), garante medidas no comprimento de onda na ordem dos 190-900/3100 nm.

Com uma largura de fenda 0.1 até 5 nm é possível otimizar o equipamento em qualquer tipo de aplicação.

O equipamento tem mais vantagens como as que a seguir se indicam: * alta velocidade de varrimento * acerto automático de parâ-

metros * possibilidades ilimitadas de armazenamento de ficheiros em disquetes ou no disco duro * programas flexíveis para varrimento espectral e análises quantitativas * em função do tempo * funções aritméticas * comparação de amostras e referências espectrais * smoothing * tradução para formatos ASCII e DIF * display de todos os parâmetros instrumentais a cores CRT * registo de dados em impressora ou plotter * compartimento de amostras largo o que permite a fácil instalação de acessórios.

Para mais informações, por favor contacte:



 **SHIMADZU**

IZASA PORTUGAL / SHIMADZU
Av. Ventura Terra, 15 -1.º
1600 Lisboa
Tel: (01) 757 07 40
Fax: (01) 759 95 29