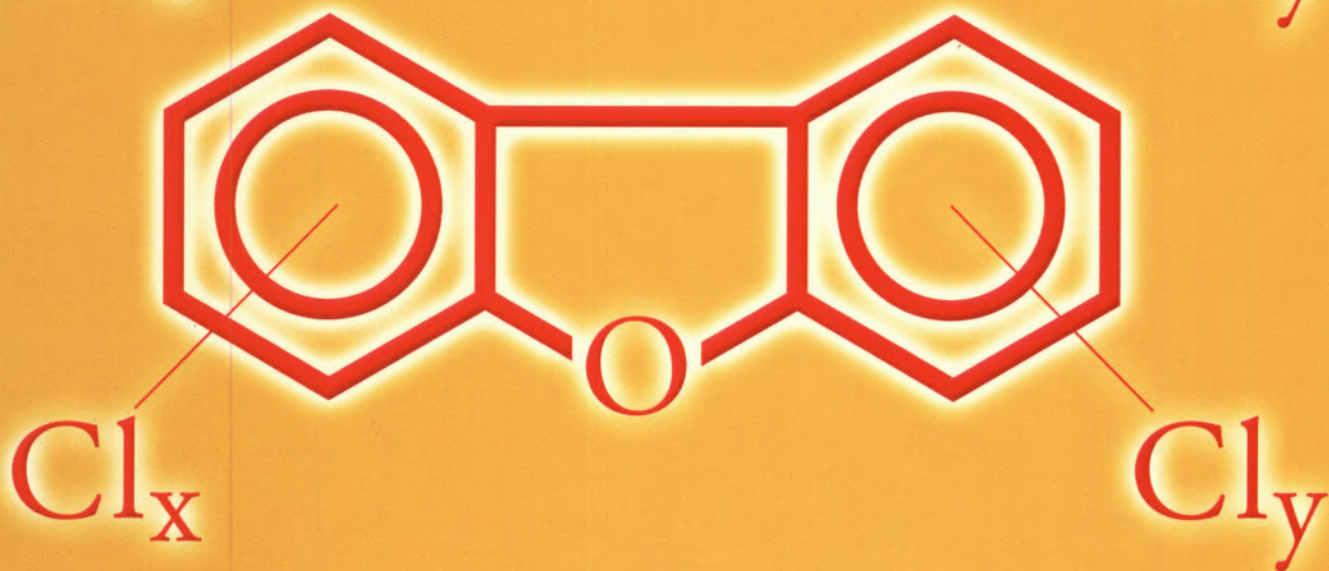
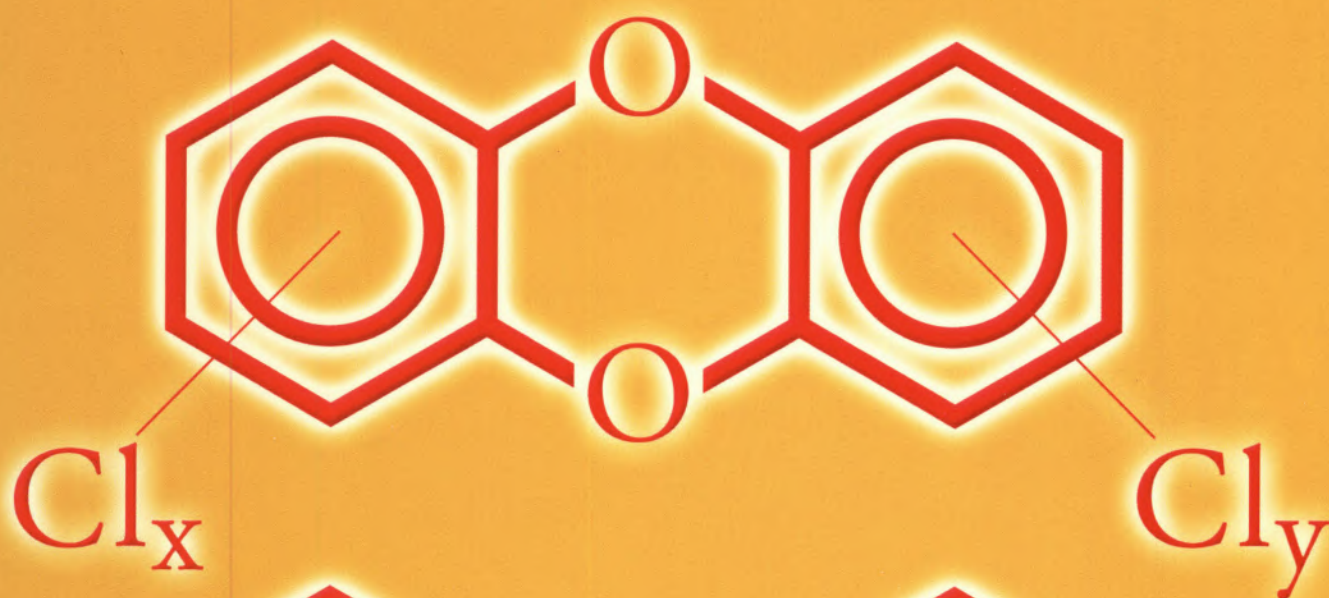


QUÍMICA

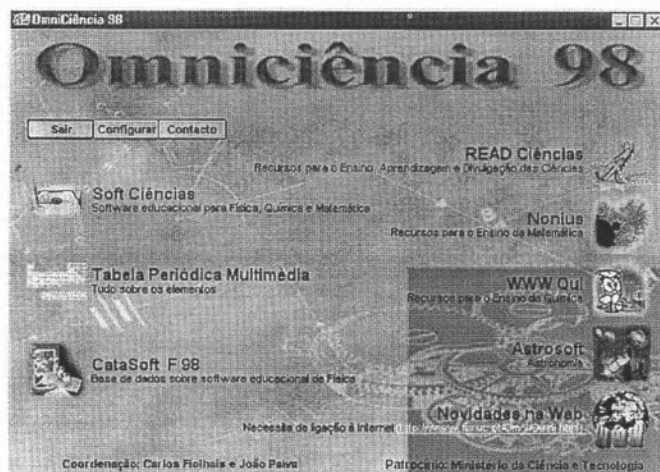
BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Dioxinas e Dibenzofuranos Ambiente Ameaçado



PROGRAMAS DE COMPUTADOR PARA O ENSINO DAS CIÊNCIAS



Alguns programas estão ainda disponíveis em disquete com o respectivo manual:

- | | |
|---|--|
| 6. FQ - FOLHA DE CÁLCULO
Programas em "Excel" | 15. ZERO 2.0
Concepção e correcção de testes (multidisciplinar) |
| 8. FRACTAIS
Um mundo de imagens matemáticas | 16. TESTA FQ 8/9
800 perguntas de Físico-Químicas
(8º e 9º anos) para testes |
| 9. ELECTRÃO
Meça a carga do electrão | 17. ÂNGULOS
Trigonometria no computador |
| 11. TABELA PERIÓDICA
Tudo sobre elementos | 18. RLC
Circuitos de corrente alternada |
| 13. JOGO DAS COISAS
Jogos de fazer pensar (multidisciplinar) | 19. Testa FQ 10/11
600 perguntas de Físico-Químicas (10º e 11º anos) |
| 14. EUROCHEM
Elementos químicos na Europa | 20. TESTA Q 12
450 perguntas de Químicas (12º ano) |

Próximos lançamentos:

TESTA F 12;
ROTSOFT (Roteiros para software educativo)
TABELA PERIÓDICA 3.0 (edição Português - Inglês)

Novidades:

21. LECHAT 2.1
22. JOGO DAS COISAS 2.0

Para solicitar o CD-ROM ou algum destes programas preencha o destacável e envie para:
Sociedade Portuguesa de Física, Softciências, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, 3000 COIMBRA

Colocar uma cruz nos programas pretendidos

Nome do Programa	Preço	Preço*
<input type="radio"/> OMNICIÊNCIA 98	3500	3000
<input type="radio"/> OMNICIÊNCIA 97	1500	1000
<input type="radio"/> 6. FQ - Folha de cálculo	1500	1000
<input type="radio"/> 8. Fractais	1500	1000
<input type="radio"/> 9. Milikan	1500	1000
<input type="radio"/> 11. Tabela Periódica	1500	1000
<input type="radio"/> 13. Jogo das coisas	1500	1000

Nome do Programa	Preço	Preço*
<input type="radio"/> 14. Eurochem	1500	1000
<input type="radio"/> 15. Zero 2.0	1500	1000
<input type="radio"/> 16. Testa FQ / 8-9**	2000	1500
<input type="radio"/> 17. Ângulos	1500	1000
<input type="radio"/> 18. RLC	1500	1000
<input type="radio"/> 19. Testa FQ / 10-11 **	2000	1500
<input type="radio"/> 20. Testa Q 12**	2000	1500
<input type="radio"/> 21. LeChat 2.1	1500	1000
<input type="radio"/> 22. Jogo das Coisas 2.0	1500	1000

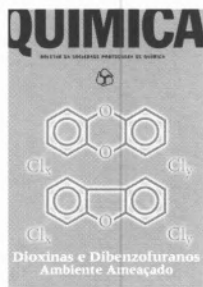
* Sócios SPF, SPQ e SPM.

** Inclui testes que podem ser policopiados.

Junto envio cheque / vale de correio / requisição nº _____, relativo ao pagamento de _____ programas e _____ CD-ROM, conforme o quadro.

Remeter para SOFTCIÊNCIAS, SPF, Departamento de Física da Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra.

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:

Dioxinas e Dibenzofuranos policlorados: Uma ameaça à saúde pública

Propriedade de:

Sociedade Portuguesa de Química
ISSN 0870-1180
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72
Depósito Legal n.º 51 420/91
Publicação Trimestral
N.º 72 - Janeiro-Março - 1999

Redacção e Administração

AVENIDA DA REPUBLICA, 37 - 4.º 1050-187 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 - Telefax : (01) 795 23 49
<http://spq.org>

Directora

Ana Maria Botelho do Rego

Directores-Adjuntos

Ana Margarida Martins, Ana Maria Freire,
Adelino Galvão, Nuno Simões

Direcção Gráfica

Lápis Azul - Estúdio Gráfico, Lda.

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial

Ana Maria Lobo (FCT-UNL)
Irene Montenegro (UM)
Maria Isabel Pinheiro Martins (UA)
Maria José Calhorda (FCUL)
Maria Luísa Sá e Melo (UC)
Mário Nuno Berberan e Santos (IST-UTL)

Colaboradores

António Amorim da Costa (UC)
João Paulo Leal (ITN)
João Luís Silva (IST-UTL)

Publicidade

DIRECÇÃO:
Nuno Simões

Tratamento de Texto e Paginação

Ana Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua Alexandre Sá Pinto, 177 - Tel. 364 99 95
1300-034 LISBOA

Tiragem: 2400 exemplares

Preço avulso: 2500\$00

Assinatura anual-quatro números:
15 000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

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

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

Publicação subsidiada pela
Fundação para a Ciência e Tecnologia

2 notícias SPQ**3** congressos

artigos

9 Queima de Resíduos em Fornos de Produção de Cimento: uma Ameaça à Saúde Humana e Ambiental.

Produção de Dibenzodioxinas e Policlorados

LUÍS FILIPE VIEIRA FERREIRA, MARGARIDA REBELO
VIEIRA FERREIRA, ANABELA S. OLIVEIRA, THOMAS M. KRAUSS,
ANNIBAL D.P. NETTO e JOSINO C. MOREIRA

15 Dioxinas e Dibenzofuranos no meio Ambiente

J.C.M.BORDADO, H.M.S.FERREIRA, J.F.P. GOMES

20 Tributílo estanho: Um inimigo ambiental

J.M.F. NOGUEIRA, B. SIMPLÍCIO, M.H. FLORÊNCIO
e A.M.M. BETTENCOURT

28 Fotoquímica de Corantes (e outras moléculas orgânicas) em Superfícies

LUIS FILIPE VIEIRA FERREIRA

48 conferência SPQ
Em defesa da memória

JORGE CALADO

55 antologia
Ramalho Ortigão e a Química**57** publicações**58** novos produtos

Editorial

Este número do "Química", embora não seja um número temático, contém 3 artigos que, pelo seu conteúdo e pela forma como estão escritos, poderão ajudar a esclarecer os leitores sobre importantes questões ambientais; numa altura em que estes assuntos são acaloradamente discutidos com base em argumentações de natureza eminentemente política e/ou partidária

pareceu-nos importante dar à estampa simultaneamente todas as contribuições científicas que nos chegaram sobre o assunto. Começamos neste número a publicação de uma nova rubrica – artigo de revisão – que se destina à divulgação do trabalho de investigação de grupos portugueses junto da comunidade de Químicos de expressão portuguesa.

Esperamos que possa manter uma certa regularidade; nesse sentido vão ser contactados diferentes grupos portugueses para a preencherem. Neste número, chama-se ainda a atenção para "Um mundo de cor" (ver páginas 5 a 8), uma iniciativa da American Chemical Society (ACS) destinada ao público juvenil (dos 12 aos 16 anos) e em que era importante que os jovens

portugueses participassem. Cabe aos professores divulgar esta iniciativa, usando a informação contida neste Boletim, e incentivar os seus alunos a nela participarem. Assim a data de distribuição do Boletim o permita... Cordiais saudações.

A Direcção

Encontros Promovidos pelas Divisões e Grupos da SPQ

Denotando grande dinamismo, decorrem proximamente vários Encontros (4º Encontro da Divisão de Catalise da SPQ, 4º Encontro de Química Ali-

mentar, 3º Encontro Nacional de Química Orgânica, 4º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina e Glupor3 - 3º Encontro Interna-

cional do Grupo da Química dos Glúcidos da SPQ - 1º Encontro Ibérico dos Glúcidos) promovidos pelas respectivas Divisões ou Grupos da Sociedade Portuguesa

de Química. Para obtenção de informações detalhadas, consulte, por favor, a rubrica respectiva (Congressos, Conferências e Reuniões Científicas).

Química para a Conservação do Património Cultural

Na sequência da "Working Party Chemistry for the Conservation of the Cultural Heritage" organizada pela Sociedade Italiana de Química e com participação de 14 Sociedades de Química membros da FECS, reconheceu-se a necessidade de iniciar a actividade neste campo

através do estudo de problemas associados à conservação de objectos de pedra, objectos metálicos e pinturas. Foi decidido criar um banco de dados sobre os métodos de conservação anteriormente utilizados no restauro e conservação de monumentos. Organizaram-se em Itália três

grupos de trabalho que elaboraram formulários que se destinam a agrupar as informações necessárias ao banco de dados. Os coordenadores destes grupos de trabalho são:

W. G. "Stone Objects", Coordinator: U. Matteoli; W. G. "Paintings", Coordinator: M.

Matteini; W. G. "Metal Objects", Coordinator: R. Mazzeo

Para mais informações, contactar para o seguinte endereço (secretariado):

Dr. Adolfo Pasetti
Ab. P.zza Sesia 2, 20127
Milan, Itália; Tel/Fax: +39-2-26143606

Interacção Universidade/ Indústria: As Necessidades do Futuro Através da Química e da Engenharia Química

A reunião "University/Industry interaction – meeting the needs of the future through chemistry and chemical engineering" organizada em Bruxelas pela AllChemE, Alliance for Chemical Sciences and Technologies in Europe, publicou as seguintes conclusões:

As mudanças crescentes da indústria química na Europa aumentam as incertezas em relação ao rumo a adoptar. Cada vez mais o sucesso da química está

dependente da qualidade dos seus profissionais e da sua capacidade para inovar.

Os sistemas de educação na Europa devem formar Doutorados capazes de articular uma vasta gama de problemas em colaboração com profissionais de outras disciplinas. Isto implica que a formação de doutorados em vez de ser dirigida para a acumulação de um grande conhecimento factual, num domínio muito especializado, deve

ter como objectivo fornecer conhecimentos sólidos nos princípios básicos. Os programas de doutoramento devem procurar não ser superiores a 4 anos e fomentar o trabalho em equipas multidisciplinares e o treino em aspectos gerais como exposição e discussão de assuntos, trabalho de equipa, resolução de problemas e interesse pela gestão.

Já não é apropriado que um programa de doutoramento comece por um longo período

de treino numa área muito especializada. A mudança contínua e o nível de incerteza na Europa e no Mundo são demasiado grandes. Isto significa que todos os interessados devem repensar as relações entre o desenvolvimento do conhecimento nas universidades e a formação e treino de estudantes de doutoramento. Os métodos e escalas de tempo tradicionais são completamente inadequados.

Federação Europeia de Engenharia Química Duas Novas Condecorações

A Federação Europeia de Engenharia Química criou duas novas condecorações que foram apresentadas no 2º Congresso Europeu de Engenharia Química, ECCE-2, em Montpellier, em

Outubro de 1999.

O primeiro destes prémios, a Medalha Villermaux, reconhecerá o mérito de descobertas científicas. O segundo, a Medalha Behrens, será atribuído como

reconhecimento do trabalho relacionado com o desenvolvimento da Federação.

Cada uma das medalhas será atribuída de dois em dois anos, mas uma e outra em anos

alternados.

A SPQ, na qualidade de membro da Federação Europeia de Engenharia Química, poderá propor candidatos para estes prémios.

Seminário de Engenharia de Polímeros

No dia 29 de Janeiro de 1999, realizou-se no Centro Tecnológico da Indústria de Moldes, Ferramentas Especiais e Plásticos (CENTIMFE), um seminário de apresentação dos trabalhos realizados pelos alunos do 1º Curso de Mestrado em Engenharia de Polímeros, apoiado pelo programa PRAXIS XXI através da Agência de Inovação. Este curso de Pós-graduação teve um carácter inovador pois funcionou, pela primeira vez em Portugal, nas instalações do CENTIMFE, localizadas nas imediações da maior parte das empresas do sector, o que permitiu aos alunos provenientes da Indústria uma maior permanência nas empresas.

A cerimónia englobou

também a homenagem da American Chemical Society ao Prof. Carlos Bernardo, no âmbito do programa "A Global Salute to Polymers", uma iniciativa integrada na "International Chemistry Celebration 1999". Este programa consiste numa série de eventos públicos que manifestam o reconhecimento do impacto dos polímeros na vida quotidiana e enaltecem os contributos positivos para a Ciência dos Polímeros a nível mundial.

O encerramento do Seminário foi realizado por Sua Exa. o Senhor Ministro da Ciência e Tecnologia, Prof. Mariano Gago, que apontou este Mestrado como exemplo, por ser realizado em estreita colaboração com a

Indústria e em grande parte na Indústria. Louvou também os Professores da Universidade do Minho e o CENTIMFE pelo esforço e apoio dedicado a este projecto e agradeceu ainda à Agência de Inovação a sua importante contribuição.

Os nossos parabéns ao homenageado Prof. Carlos Bernardo e também aos organizadores do Seminário!

Amélia Pilar Rauter
Grupo da Química dos Glúcidos
Sociedade Portuguesa de Química



c o n g r e s s o s

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

SPQ

4º Encontro da Divisão de Catálise da SPQ

14 e 15 de Maio de 1999
Aveiro, Portugal
Informações:
Dr. João Rocha
Departamento de Química
Universidade de Aveiro
3810 Aveiro
Portugal
Fax: +351-34-370 084
Tel: +351-34-370 733
E-mail: rocha@dq.ua.pt
INTERNET:
<http://www.spq.pt/esaform>

4º Encontro de Química Alimentar

1 a 4 de Junho de 1999
Coimbra, Portugal
Informações:
Secretariado do 4º Encontro de Química dos Alimentos
Laboratório de Bromatologia
Faculdade de Farmácia
Universidade de Coimbra
3049 Coimbra
Tel: +351-39-859994
Fax: +351-39-827126

3º Encontro Nacional de Química Orgânica

23 a 26 de Junho de 1999
Covilhã, Portugal
Informações:

3 ENQO

Departamento de Química
Universidade da Beira Interior
6200 COVILHÃ
internet: www.ubi.pt/enqo3
e-mail: enqo3@ubista.ubi.pt
Tel: +351-75-319730/ 319000
Fax: +351-75-319730

4º Congresso de Radicais Livres em Química, Biologia e Medicina

23 a 24 de Setembro de 1999
Lisboa, Portugal
Informações:
Prof. Abel Vieira
Departamento de Eng. Química,
Sec. Quím. Org.
Av. Rovisco Pais

P-1049-001 Lisboa
e-mail: qavieira@alfa.ist.utl.pt
Tel: +351-1-8417879
Fax: +351-1-8499242

Glupor3

3º Encontro Internacional do Grupo da Química dos Glúcidos da SPQ

1º Encontro Ibérico dos Glúcidos
19-23 de Setembro de 1999
Aveiro, Portugal
Informações:
Glupor3 - Secretariado
Departamento de Química
Universidade de Aveiro
3810 Aveiro, Portugal
Tel.: +351-34-370706

Fax: +351-34-2143
E-mail: mac@dq.ua.pt.
Internet:
<http://www.ua.pt.event/glupor-3-99>

FECS

XIIIth FEChem Conference on Organometallic Chemistry

29 de Agosto-3 de Setembro de 1999

Lisboa, Portugal

Informações:

Prof. M. J. Calhorda, XIII FEChem

Dep. Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências,
Universidade de Lisboa
Campo Grande
1749-016 Lisboa, Portugal
Fax: +351-1-7500088
E-mail: fechem99@fc.ul.pt
Internet:
<http://www.fechem99.fc.ul.pt/>

Trace Metal Speciation in the Aquatic Environment

7th FECS Division for Chemistry and the Environment International Conference
27-30 de Agosto de 2000.
Hotel Solverde, Praia da Granja - 4405 Valadares, Portugal

Informações:

Maria Teresa Vasconcelos
LAQUIPAL, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Rua do Campo Alegre, 687, 4169 - 007 Porto, Portugal.
Tel.: +351-2-6082870/1;
Fax: +351-2-6082959.
E-mail: feccs-conf@fc.up.pt.
Internet:
<http://www.chemsoc.org/gatway/feccs.htm>

TRAINING AND MOBILITY OF RESEARCHERS PROGRAM (TMR)

First Euroconference on Carbohydrates in Drug Research, ECCDR1

16-19 de Setembro de 1999
Cala Gonone, Sardenha, Itália

Informações:

ECCDR1 Secretariat
Dr. Barbara La Ferla
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale
Via Venezian, 21
20133 Milano (I) - Itália
Tel.: +39-2-236713
Fax.: +39-2-2364369
E-mail:
laferla@imiucca.csi.unimi.it
INTERNET:
www.principeviaggi.com/ECCDR1

EUROANALYSIS XI

3-9 de Setembro de 2000

Lisboa, Portugal

Informações:

Dra. Cristina Oliveira
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências de Lisboa
Edifício C1-Piso
P-1700 Lisboa
Tel.: +351-1-3906138
Fax: +351-1-3909352; 7500088
E-mail: euroanalysisxi@fc.ul.pt
Internet:
<http://elixir.cc.fc.ul.pt/euroanalysisxi>

Geral

Fourth International European Federation of Corrosion Workshop on Microbial Corrosion

6-9 de Junho de 1999

Lisboa, Portugal

Informações:

Prof. César A. C. Sequeira
EFCWMC 4
Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais
1049-001 Lisboa, Portugal
Tel./Fax: +351-1-778394
E-mail: cesarseq@alfa.ist.utl.pt

5th European Symposium on Food Authenticity

9-11 de Junho de 1999

La Baule, França

Informações:

Dr. Michèle Lees, Chantal Menard
Eurofins Scientific
Rue P.A. Bobierre - BP 42301
44323 Nantes Cedex 3
França
Fax: +33 (0)2 51832110
Tel: +33 (0)2 51832104
E-mail:
ChantalMenard@eurofins.com

10th European Carbohydrate Symposium

11-16 de Julho de 1999

Galway, Irlanda

Informações:

Eurocarb X Secretariat
University College Galway
Galway, Ireland
Fax: +353-91-525700
E-mail: eurocarb@ucg.ie
Internet:
<http://www.ucg.ie/eurocarb>

1st IUPAC Workshop in Advanced Materials: Nanostructured Systems

15-17 de Julho de 1999

Hong Kong

Informações:

Professor M. A. El-Sayed
School of Chemistry and Biochemistry
Georgia Institute of Technology

Atlanta, GA 30332-0400

USA

Fax: +1 404 894 0294

Tel: +1 404 894 0292

E-mail: mostafa.el-sayed@chemistry.gatech.edu

Internet:

<http://www.iupac.org/symposia/conferences/waml>

2000 Years of Natural Products Research - Past, Present and Future

Joint meeting of the ASP,

AFERP, GA and PSE

26-30 de Julho de 1999

Amsterdam, Holanda

Informações:

Organizing Committee 1999
Congress
Division of Pharmacognosy,
Leiden/Amsterdam Center for
Drug Research
PO Box 902, 2300 RA Leiden
The Netherlands
Tel.: +31-71-27410
Fax: +31-71-27411
E-mail:
FCOGSYMP@LACDR.Leidenuni.v.nl

Websites of organizing Societies:

American Society of

Pharmacognosy:

<http://www.phcog.org>

Gesellschaft für

Arzneipflanzenforschung:

[http://www.uni-](http://www.uni-duesseldorf.de/WWW/GA/)

[duesseldorf.de/WWW/GA/](http://www.uni-duesseldorf.de/WWW/GA/)

Phytochemical Society of

Europe:

<http://www.dmu.ac.uk/ln/pse>

FRIS-99

Annual Meeting of the Fast Reactions in Solution Discussion Group

30 de Agosto-1 de Setembro

de 1999

Lisboa, Portugal

Informações:

FRIS-99

a/c Prof. Bernardo Herold

Instituto Superior Técnico

Av. Rovisco Pais

1049-001 Lisboa, Portugal

Fax: +31-1-8490844

E-mail: herold@alfa.ist.utl

Natural Products from the Plants and Marine Organisms of the Mediterranean and Atlantic Seaboard: Isolation, Synthesis and Industrial Applications Meeting of the Phytochemical Society of Europe

2-5 de Abril de 2000

Fundação Calouste Gulbenkian,

Lisboa, Portugal

Informações:

Amélia Pilar Rauter
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências,
Universidade de Lisboa
Ed. C1, 5^o Piso, Campo Grande
1700 Lisboa
Telemóvel: 0931 9521034
Fax: +351-1-8464455
(CEM/IST)
Fax: +351-1-7500088 (FCUL)
Email: aprauter@mail.telepac.pt

20th ICS - International Carbohydrate Symposium

27 de Agosto

1 de Setembro de 2000

Hamburg, Alemanha

Informações:

ICS 2000 Symposium
Secretariat
Institut für Organische Chemie
Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6
D-20146 Hamburg, Germany
Tel./Fax: +49-40-4123-4325
E-mail: ics2000@chemie.uni-hamburg.de
Internet: www.ics2000.uni-hamburg.de

Bolsa de *post-doutoramento* Universidade de Coimbra

O grupo do Prof. A.J.C. Varandas, Química Teórica e Computacional, oferece um ou duas bolsas de *post-doutoramento* para investigação em superfícies de energia potencial e dinâmica de reacções, incluindo efeitos não-adiabáticos. Será dada ênfase ao estudo de sistemas relevantes na química da atmosfera e nos processos de combustão. Os candidatos devem ter experiência em cálculos *ab initio* de estruturas electrónicas e/ou dinâmica de reacções. A bolsa terá duração inicial de um ano e poderá ser renovada por acordo mútuo. Aceitam-se candidatos de todas as nacionalidades que tenham obtido o grau de Doutor e que estejam disponíveis para iniciar o trabalho. Os candidatos interessados devem submeter um Curriculum Vitae, acompanhado de duas ou três cartas de recomendação a:

Prof. A.J.C. Varandas

Departamento de Química

Universidade de Coimbra- 3049 Coimbra Codex, Portugal

Tel: +351-39-835867- Fax: +351-39-827703

e-mail: VARANDAS@QTVS1.UC.PT



Há roupas de todas as cores: camisas vermelhas, calças azuis e camisolas verdes! No entanto, os carneiros não nascem com lã verde nem os campos de algodão alguma vez foram encarnados. De onde terão, então, vindo as cores? Há milhares de anos que os tecidos vêm a ser tingidos e embora, hoje em dia, alguns corantes sejam artificiais, continua a haver muitos que são naturais.

As duas actividades em Um Mundo de Cor permitem-lhe encontrar corantes naturais. Pode até participar numa experiência a nível mundial para traçar as origens de oito cores: VERMELHO, LARANJA, AMARELO, VERDE, AZUL, VIOLETA, CASTANHO e PRETO. Através da química, é possível criar uma quantidade enorme de cores utilizando matérias naturais das plantas.

CONSEGUIES ENCONTRAR CADA UMA DESTAS CORES AO PÉ DA TUA CASA?

JUNTA-TE A NÓS

Junta-te aos milhares de pessoas em todo o mundo que vão participar nesta busca.

- ◆ Lê esta publicação.
- ◆ Pede ajuda e conselhos a um adulto.
- ◆ Faz as experiências sozinho/a ou com a ajuda de um ou mais parceiros.
- ◆ Toma nota de tudo o que fizeres.

PARTILHA OS TEUS RESULTADOS COM O RESTO DO MUNDO

Como parte da International Chemistry Celebration (Celebração Internacional de Química) que se realizará ao longo de um ano inteiro, está em curso uma busca a nível mundial para encontrar uma fonte de bons corantes naturais. Para participares:

Faz a Experiência 1

- ◆ Preenche o impresso de dados na página 2 e envia-o utilizando uma das seguintes opções:

Internet: www.chemcenter.org/ichc

Fax: 1-202-833-7722

Correio: Endereço no impresso

Faz a Experiência 2

- ◆ Envia-nos uma amostra de tecido tingido (instruções na página 4)
- ◆ Está atento ao nosso site na web no que se refere às actualizações que se vão fazendo regularmente: www.chemcenter.org/ichc

ACONTECIMENTO MUNDIAL

Contribui para a recolha de dados global

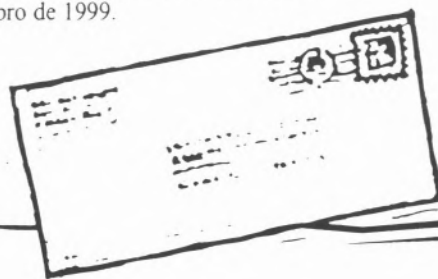
Se tiveres concluído todas as atividades, terás demonstrado como extrair, utilizar e alterar quimicamente a matéria vegetal de forma a produzir cores. Talvez tenhas encontrado várias fontes de obtenção de corantes. Ajuda-nos agora a mostrar o teu trabalho ao resto do mundo.

Prepara uma amostra tingida para nos enviar. Com as tuas amostras faremos uma recolha global. Esta recolha será

partilhada com o resto do mundo no final do Ano Internacional da Química, 1999.

Para participar, usa pedaços de algodão não branqueado de 10 cm x 10 cm. Utilizando os corantes e as alterações químicas que descobriste, prepara uma amostra tingida. A tua amostra poderá ser de uma cor ou de várias cores. Poderá ser apenas um único pedaço de tecido tingido ou poderás criar uma obra de arte. Poderás criar uma bandeira nacional ou um símbolo qualquer que seja importante para ti e para a comunidade em que estás inserido. Envia-nos a quantidade de amostras que quiseres.

Depois de o tecido ter secado, envia-o para a morada indicada no impresso de dados na página 2. A data limite para a recepção de amostras, para que estas façam parte da recolha, é 15 de Setembro de 1999.



CRÉDITOS

O *A World of Color* (Um mundo de cor) é uma publicação da American Chemical Society (ACS) e destina-se a ser utilizada durante a International Chemistry Celebration. Numa parceria com o *Science Across the World* e os seus parceiros regionais, a ACS e a British Petroleum produziram este guia de atividades e um suplemento ao curriculum de química, *Chemistry in Our Lives*. Este suplemento destina-se a estudantes com idades entre os 12 e os 16 anos e pode ser utilizado nas aulas de química e de física. Para informações sobre *Chemistry in Our Lives*, contactar:

Science Across the World
The Association for Science Education
College Lane
Hatfield,
Herts AL10 9AA
Reino Unido
Tel: +44(0) 1707 283000
Fax: +44(0) 1707 266532
saw@bp.com

As atividades desentas neste guia destinam-se a crianças em idade escolar e devem ser desenvolvidas sob a supervisão direta de adultos. A American Chemical Society, a Science Across the World e a British Petroleum não se podem responsabilizar por acidentes ou ferimentos que possam resultar do desenvolvimento de atividades sem a devida supervisão, do fato de não se seguirem rigorosamente as instruções ou do fato de se ignorarem os avisos de precaução contidos no texto.

Todas as atividades neste guia foram analisadas no que se refere a segurança pelo Dr. Jack Breazeale, Consultor de Segurança, Mt. Pleasant, SC, EUA.

A International Chemistry Celebration é um programa do Office of Public Outreach da American Chemical Society. Para mais informações:

International Chemistry Celebration
American Chemical Society
1155 Sixteenth Street, NW
Washington, DC 20036
EUA
Tel: 1 202.872.6293
Fax: 1 202.833.7722
ichc99@acs.org
www.chemcenter.org/ichc

Director: Michael J. Kenney
Consultor para o conteúdo: Ann E. Benbow
Director de Arte: Amy Meyer Phifer

Agradece-se a ajuda prestada pelas seguintes pessoas:
Shirley Ford, Connie Lesch, Marianne Cutler, Karen Shoebottom, Andrew Hunt, Michael Tinnesand e Randy Wedin

Copyright © 1999 American Chemical Society

Este material pode ser reproduzido para fins não comerciais com o crédito apropriado.



SCIENCE
ACROSS THE
WORLD



Extração e tintura

(Demora 2 a 3 horas em 2 dias diferentes para concluir)



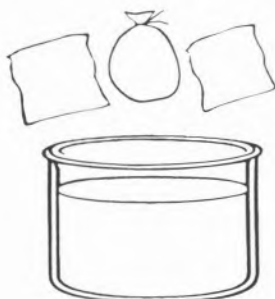
OBJECTIVOS:

- ◆ Investigar como se faz a extração de corantes
- ◆ Investigar a química dos corantes nos tecidos

MATERIAIS:

- ◆ Plantas (por ex.: flores, folhas, ervas (relva), raízes, casca do tronco de árvores e bagas)
- ◆ Vários quadrados de tecido 100% algodão não branqueado (aprox. 10 cm x 10 cm), 2 para cada corante obtido a partir de uma planta que estás a investigar
- ◆ sabonete
- ◆ detergente da roupa
- ◆ vinagre branco
- ◆ bicarbonato de soda
- ◆ água destilada ou água da chuva
- ◆ 10 recipientes de teste pequenos (copos ou provetas)
- ◆ prato térmico
- ◆ tacho para aquecer em aço inoxidável, vidro ou cerâmica
- ◆ luvas resistentes ao calor
- ◆ utensílios de madeira ou de aço inoxidável para mexer
- ◆ tesouras seguras
- ◆ pano de queijo ou pequeno saco de rede para cada cor
- ◆ dois tijolos/pedras para moer ou usar almofariz
- ◆ óculos de protecção
- ◆ camisa velha, avental ou bata de laboratório

- 1) Colhe amostras de plantas de um sítio seguro perto da tua casa. Usa amostras que dêem as oito cores: VERMELHO, LARANJA, AMARELO, VERDE, AZUL, VIOLETA, CASTANHO e PRETO.
- 2) Veste uma bata de laboratório e põe óculos de protecção. Corta ou tritura as amostras para cada cor em pequenos pedaços (mais ou menos o tamanho de um bago de arroz) e prende os pedaços em molhos separados.
- 3) Deita para dentro do tacho que está a aquecer as plantas de uma cor e os dois quadrados de tecido. Deita apenas água suficiente para cobrir o que está dentro do tacho.
- 4) Aquece, mas não deixes ferver, a água durante cerca de dez minutos. Se o nível da água baixar, acrescenta um pouco mais de água para manter os quadrados de tecido cobertos.
- 5) Deixa arrefecer o líquido até à temperatura ambiente. (Poderás deixá-lo de um dia para o outro num lugar em que esteja seguro.)



- 6) Com as luvas, retira as amostras de tecido e passa-as por água fria destilada ou por água da chuva. Continua a passá-las por água até a solução que sai do tecido ficar sem cor. Põe as amostras a secar.
- 7) Corta as amostras em dez tiras de tamanho igual. (Cada tira é utilizada para um teste diferente.) Enche cada recipiente de teste até mais ou menos 2/3 com cada um dos líquidos do ensaio e coloca uma etiqueta em cada recipiente para servir de identificação. Os líquidos de ensaio são:

Teste 1: vinagre

Teste 2: bicarbonato de soda e água (5 g de bicarbonato de soda e 100 g de água)

Teste 3: água quente (acima da temperatura corporal)

Teste 4: sabão e água quente

Teste 5: detergente e água quente

Teste 6: [guarda uma tira para testar com exposição à luz]

Controle: [guarda a última tira para poderes comparar com as tiras de ensaio]

- 8) Deixa as tiras nos recipientes 1 e 2 durante 5 segundos. Toma nota de qualquer alteração de cor num quadro de dados no teu caderno. (Compara as tiras de ensaio com a tira de controle.)
- 9) Deixa as tiras nos recipientes 3 a 5 durante dez (10) minutos. Toma nota do que acontece a cada uma das tiras depois desse tempo no teu quadro de dados, comparando-as com a tira de controle. (Repete os números 3 a 5 utilizando água fria [abaixo da temperatura ambiente].)
- 10) Para o último teste (6), põe uma tira num lugar ao sol e põe a tira de controle num lugar escuro (como, por exemplo, num envelope selado). Compara as cores das duas tiras passado uma semana e toma nota das tuas observações num quadro de dados.
- 11) Repete o procedimento com os outros corantes obtidos a partir das plantas que identificaste. Faz um quadro de dados diferente para cada corante.

- ◆ Analisa todos os teus dados. Quais dos corantes de plantas é que considerarias bons?
- ◆ Em que é que se baseiam as tuas escolhas?
- ◆ Que efeito é que as diferenças de temperatura tiveram sobre o teu corante?
- ◆ Que conselhos é que darias a alguém que fosse tratar da tua roupa de algodão tingida com o corante que tu criaste?



Queima de Resíduos em Fornos de Produção de Cimento uma Ameaça à Saúde Humana e Ambiental: Produção de Dibenzodioxinas e Policlorados

LUÍS FILIPE VIEIRA FERREIRA^a, MARGARIDA REBELO VIEIRA FERREIRA^b, ANABELA S. OLIVEIRA^a, THOMAS M. KRAUSS^c, ANNIBAL D.P. NETTO^c e JOSINO C. MOREIRA^{c,*}

As dibenzodioxinas e os dibenzofuranos policlorados constituem uma classe de substâncias tóxicas, amplamente distribuídas no ambiente, produzidas principalmente por processos de combustão de material orgânico em presença de cloro. Em virtude de suas características toxicológicas, a continuidade da produção destas substâncias tem sido objecto de grande apreensão por parte das autoridades mundiais nas áreas de saúde (Organização Mundial de Saúde) e ambiente (Programa das Nações Unidas para o Ambiente) que inclusive têm discutido o seu banimento a nível mundial. As suas fontes, com especial atenção à contribuição dada pela co-incineração de lixo em cimenteiras, bem como a distribuição ambiental e toxicidade são sumariamente discutidas neste trabalho.

INTRODUÇÃO

As dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF) constituem dois grupos de substâncias químicas que apresentam características semelhantes, conhecidos genericamente como "dioxinas", embora este termo também seja utilizado para se referir a um membro da família das PCDD, a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD). As estruturas gerais bem como a numeração sistemática dos átomos de carbono das várias substâncias que compõem estes grupos são apresentadas na Figura 1.

A família das PCDD é constituída por 75 congêneres enquanto a dos PCDF encerra 135 compostos que são designados de acordo com o número e a disposição dos átomos de cloro na molécula. Sob o ponto de

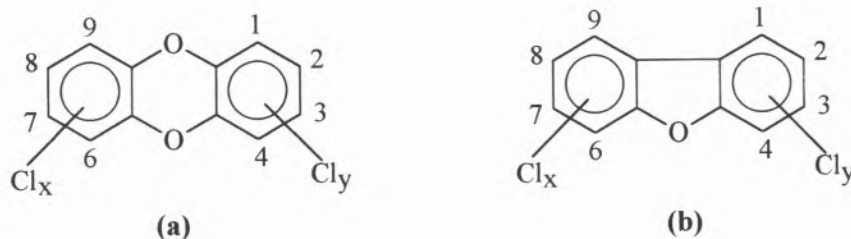


Fig. 1 - Estrutura geral das dibenzodioxinas policloradas (a) e dos dibenzofuranos policlorados (b); "x" e "y" representam o número de átomos de cloro que pode variar de 1 a 4.

vista de importância toxicológica e ambiental, apenas os homólogos contendo 4 ou mais átomos de cloro por molécula e principalmente os que contêm este elemento nas posições 2, 3, 7 e 8 merecem especial atenção. Os demais congêneres são menos tóxicos e metabolizados mais rapidamente.

Algumas substâncias destes grupos, em especial a 2,3,7,8-TCDD, encontram-se entre as substâncias mais tóxicas já criadas pelos seres humanos. Para se ter uma ideia da seriedade do problema relacionado com a exposição ambiental ou ocupacional a estes compostos, pode citar-se o episódio ocorrido em Seveso, Itália, no ano de 1976 quando uma explosão num reactor libertou uma nuvem contendo 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina que foi responsável pela morte de 50 mil animais e fez com que o Vaticano autorizasse mais de dois mil abortos [1]. Os efeitos a longo prazo que esta exposição pode ter sobre a saúde dos seres vivos expostos, principalmente homens e animais, ainda continuam a ser avaliados.

FONTES DE PCDD/F

As duas principais fontes de geração dos PCDD/F são os processos químicos industriais e os processos térmicos. A formação destes compos-

tos via processos químicos pode ocorrer quando se utilizam cloro ou compostos clorados em processos industriais tais como, por exemplo, a produção de papel ou a síntese orgânica. Assim, os PCDD/F, que são produtos secundários destes processos, podem chegar ao meio ambiente através do fabrico do produto principal (por exemplo a produção de pentaclorofenol, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, etc.). Entretanto, a maior contribuição para a contaminação do ambiente por estas substâncias é dada pelos processos térmicos em condições oxidativas [2].

FORMAÇÃO DE PCDD/F POR PROCESSOS QUÍMICOS DE SÍNTESE

Embora não sejam produzidos PCDD/F para uso comercial, é necessário com frequência obter amostras destes compostos para uso como padrões, quer analíticos quer para estudos toxicológicos. O processo mais usual de preparação, não envolvendo qualquer síntese elaborada, consiste na pirólise de fenóis ou fenolatos policlorados (Fig. 2 - (a) e (b)), sendo pelo menos um dos átomos de cloro *orto* em relação ao oxigênio [3,4]. Obtêm-se misturas de PCDD/F, que podem ser separadas por HPLC e/ou GC de alta resolução [5,6]; podem também usar-se misturas como padrões [3].

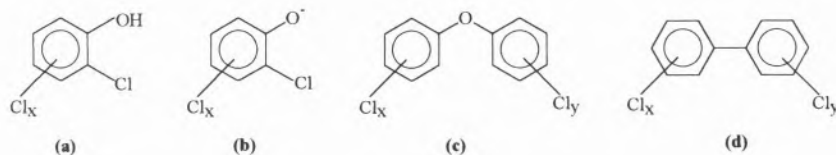


Fig. 2 - Estrutura geral dos (a) Clorofenóis; (b) Clorofenolatos ; (c) Éteres clorados e (d) Bifenilos clorados.

Por aquecimento de fenolatos policlorados, duas moléculas iguais ou diferentes condensam, eliminando dois iões cloreto *orto* aos átomos de oxigénio, para originar uma molécula de PCDD. Com aquecimentos da ordem de 350 °C, não há isomerização e o mecanismo reaccional é iónico; a 400 °C e acima, obtêm-se PCDF e alguns PCDD mais altamente clorados, *via* mecanismos radiculares [7]. O uso de policlorofenóis conduz a misturas mais complexas de PCDD/F.

Como exemplo de processos de obtenção de PCDF, podemos citar a ciclização intramolecular de éteres difenílicos policlorados (c) promovida por catálise metálica [8] e de bifenilos policlorados (d) através de pirólise⁶. Como por sua vez os éteres difenílicos clorados são facilmente obtidos a partir de clorofenóis ou clorofenolatos, a obtenção de PCDF a partir destes materiais ocorre frequentemente a par da obtenção de PCDD.

Os processos industriais envolvendo compostos dos tipos (a) - (d) como reagentes, intermediários ou produtos conduzem com elevada probabilidade à obtenção de PCDD/F como produtos secundários indesejáveis.

FORMAÇÃO DE PCDD/F POR PROCESSOS TÉRMICOS

O primeiro estudo [9] que constatou a presença dos PCDD/F em material particulado atmosférico (fly ash) de três incineradoras holandesas foi publicado em 1977. Após esta publicação, os PCDD/F passaram a ser identificados tanto neste material (cinzas) como no gás de exaustão de todos as incineradoras examinadas no mundo inteiro.

Para inibir estas emissões procurou-se, inicialmente, a optimização das condições da incineração com base na hipótese da formação através de moléculas orgânicas pequenas (precursores), como ocorre nos processos químicos. Estas tentativas não obtiveram o sucesso esperado[10].

Ainda no fim da década de setenta, foi demonstrada a formação de PCDD/F a partir de carbono orgânico e cloro inorgânico (*de novo*-síntese) durante processos térmicos [11]. De acordo com essa teoria, ("Trace Chemistry of Fire") os PCDD/F e outros compostos tais como clorobenzenos, clorofenóis, etc., podem formar-se em todos os processos térmicos incompletos quando o cloro, sob qualquer forma, está envolvido.

Experiências realizadas posteriormente em cinzas [12] e medições feitas nas incineradoras [13] demonstraram que esta formação ocorre principalmente durante o

arrefecimento do gás de exaustão sobre a superfície das partículas. Este processo envolveria: a formação de carvão e outras estruturas macromoleculares provenientes da combustão incompleta do material orgânico na câmara de combustão; a formação catalítica de cloro, a partir de cloreto de cobre e/ou cloreto de outros metais, na presença de oxigénio; a incorporação dos metais às cinzas formadas e o transporte deste material para a zona de pós-combustão (250 - 400°C); a incorporação (adsorção, etc.) do carbono orgânico nas cinzas na zona de pós-combustão; reacções catalisadas pelos metais (particularmente o cobre) com a formação das dioxinas e outros compostos organoclorados (*de novo*-síntese).

Estudos realizados na ausência de oxigénio, a temperaturas que reconhecidamente favorecem a *de novo*-síntese, mostraram uma diminuição significativa na produção de PCDD/F. A formação dos PCDD/F durante um processo térmico é um princípio dualista envolvendo a *de novo*-síntese e a degradação. A combinação destes dois processos em função da temperatura é mostrada na Figura 2. O processo de síntese prevalece inicialmente, com o máximo entre 200 °C e 400 °C, enquanto os processos de degradação aumentam exponencialmente com o

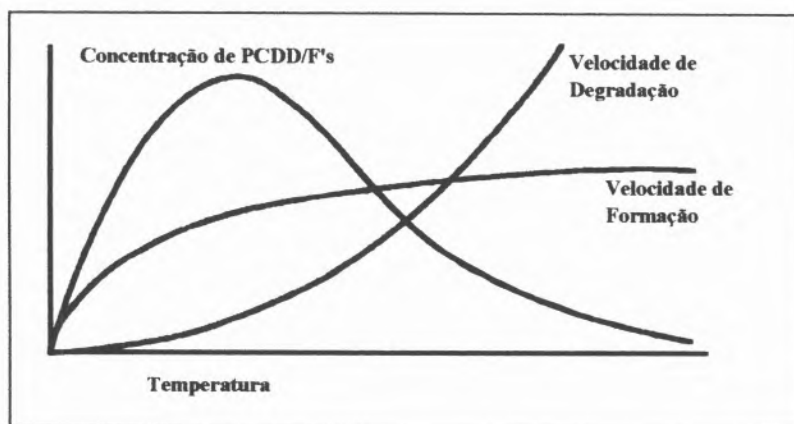


Fig. 3 - Representação esquemática do princípio dualista de formação e degradação de PCDD/F.

aumento da temperatura. Isto evidencia áreas de prevalência, ou seja, a temperaturas mais baixas predomina a formação dos PCDD/F enquanto que nas temperaturas mais altas predomina a degradação [14].

O rendimento destes processos é ainda influenciado por outros parâmetros tais como a presença de água e de enxofre [15] e pela superfície das partículas.

O insucesso obtido na tentativa de se controlar a formação de PCDD/F no processo descrito fez com que essa tentativa de controle fosse em parte abandonada, mostrando que esta inibição não é um procedimento trivial, ou seja, exige condições especiais. Realmente, mesmo hoje em dia, somente umas poucas incineradoras são credenciadas para a incineração de lixo sob condições controladas sem que haja formação destes compostos.

Mostrou-se a possibilidade de formação de PCDD/F à superfície das cinzas atmosféricas por duas vias, cuja importância relativa varia de caso para caso, em função das características do processo térmico [16]: a partir de moléculas orgânicas pequenas (precursores); e por cisão oxidativa de estruturas orgânicas macromoleculares (*de novo* síntese), estando em ambos os casos presente cloro inorgânico.

Dentre os processos térmicos que reconhecidamente levam à produção de dioxinas podem ser citados: incineradoras municipais de lixo doméstico; incineradoras de resíduos hospitalares; incineradoras de resíduos perigosos, cremação, recicla-

gem de cobre, alumínio e ferro, fundição de minérios com utilização de carvão, queima de madeira e especialmente incêndios que envolvam cloreto de polivinilo (PVC) ou bifenilos policlorados (PCB).

As incineradoras municipais de lixo doméstico são consideradas como as principais fontes de dioxinas. Estimativas americanas calculam que esta fonte é a responsável pela produção, naquele País, de cerca de 1000 g I-TEQ/ano (I-TEQ significa equivalente tóxico internacional e será discutido mais detalhadamente na secção dedicada à toxicidade destes compostos). A queima de lixo hospitalar seria responsável pela produção de 325 g I-TEQ/ano. É importante realçar que o factor de emissão de dioxinas pelas incineradoras hospitalares foi estimado ser duas vezes maior que o das incineradoras municipais de lixo, uma vez que o lixo hospitalar contém mais material plástico (e consequentemente maior teor de cloro) que o lixo municipal e também pelas piores condições de queima destas incineradoras. De acordo com a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), as incineradoras de lixo perigoso, nos Estados Unidos, são responsáveis pela produção estimada em 35 g I-TEQ/ano enquanto as cimenteiras, em geral, seriam responsáveis pela produção estimada em 850 g I-TEQ/ano. No caso específico das cimenteiras, de 224 indústrias estudadas apenas 34 (cerca de 15%) utilizavam co-incineração de lixo, sendo estas últimas responsá-

veis por cerca de 60% da quantidade de dioxinas emitida [17].

Os processos biológicos podem também contribuir para a formação de dioxinas. Alguns estudos têm demonstrado a formação de dioxinas superiores (principalmente as que contêm 7 ou 8 átomos de cloro por molécula), por degradação anaeróbia de substratos clorados como o pentaclorofenol ou mesmo através da degradação aeróbia do lixo orgânico [18]. No entanto, a contribuição destes processos para os níveis ambientais de dioxinas é sensivelmente menor do que a resultante dos processos de combustão.

DISTRIBUIÇÃO DAS DIOXINAS NO AMBIENTE

Embora não sejam produzidas directamente para uso industrial ou comercial, estas substâncias encontram-se bastante difundidas no ambiente em virtude do grande número de processos que conduzem à sua formação, e também devido às suas características químicas e físico-químicas, algumas das quais são apresentadas na Tabela 1.

Como pode ser observado, estas substâncias apresentam elevados pontos de ebulição e baixas pressões de vapor, característicos de substâncias não voláteis. A estrutura aromática e o impedimento estereoquímico causado pela presença dos átomos de cloro na molécula fazem com que as dioxinas sejam termodinamicamente muito estáveis e, em grande parte,

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns PCDD/F

Substância / Propriedade	2,3,7,8-tetraclorodibenzo dioxina (TCDD)	2,3,7,8-tetraclorodibenzo furano (TCDF)	octaclorodibenzo dioxina (OCDD)	octaclorodibenzo furano (OCDF)
Ponto de fusão (°C)	305 - 322	227 - 228	325 - 330	258 - 260
Ponto de ebulição (°C)	446	-	510	537
Pressão de vapor a 25 °C (Pa)	$6,2 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-10}$
Solubilidade em água a 25 °C (mol/l)	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$2,7 \times 10^{-9}$
Coefficiente de partição octanol/água	$6,3 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$	$1,6 \times 10^8$	1×10^8
Coefficiente de partição carbono orgânico/água	$\sim 10^7$	$1,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	5×10^6

pouco sensíveis à acção de ácidos e de bases. Sob condições normais não sofrem oxidação ou redução. Estas características fazem com que estes compostos apresentem elevadas persistência ambiental e meia vida biológica.

A baixa solubilidade em água e os elevados coeficientes de partição octanol/água indicam um carácter lipofílico que associado às características químicas favorece a bioacumulação destas substâncias nos tecidos animais ricos em lípidos.

Por outro lado, os valores dos coeficientes de partição carbono orgânico/água sugerem elevada tendência destas substâncias para serem adsorvidas no solo, o que de facto é observado.

Os PCDD/F que são gerados nos processos térmicos distribuem-se no meio ambiente através da contaminação do ar por partículas em suspensão contendo estas substâncias adsorvidas [19]. O deslocamento para outros compartimentos ambientais ocorre pela deposição seca ou húmida. Desta forma, os PCDD/F chegam finalmente ao solo ou aos sedimentos. No solo, a migração horizontal acontece por dispersão de partículas contaminadas pelo vento [20]. A migração vertical quase não ocorre porque estas substâncias são fortemente adsorvidas e são quase insolúveis em água. Somente com co-contaminantes, como óleo, pode acontecer um transporte vertical [21]. Assim, os PCDD/F encontram-se principalmente nos primeiros centímetros do solo e na camada orgânica. De facto, os dados experimentais têm confirmado que a camada superior do solo é o mais importante reservatório para dioxinas contendo 4 ou mais átomos de cloro por molécula, ou seja, para as mais significativas do ponto de vista toxicológico.

Alguns níveis de PCDD/F representando os homólogos contendo 4 a 8 átomos de cloro por molécula são apresentados na Tabela 2.

As dioxinas são altamente persistentes no ambiente, sendo o tempo de meia-vida dos PCDD/F no solo estimado em cerca de 10 anos.

Tabela 2 - Percentagem de PCDD/F em diferentes segmentos ambientais e bióticos [22].

Segmento	%
camada superior do solo (5 cm)	99,5
sedimentos (5 cm)	0,45
vegetação	0,05
ar	< 0,02
água doce	< 0,02
homem	< 0,02

O principal mecanismo de degradação ambiental destas substâncias é a via fotoquímica, nomeadamente a foto-oxidação. A biodegradação é também relatada mas somente foi detectada em algumas culturas bacterianas puras ou por fungos.

Devido às suas características lipofílicas e estabilidade, as dioxinas chegam à biosfera através do solo (incorporação em plantas e herbívoros) e dos sedimentos (animais aquáticos). Factores de bioconcentração da ordem de 10 000 a 100 000 têm sido relatados para peixes. No caso de plantas estes factores são da ordem de 1 e, para o homem, de 100 a 200.

TOXICIDADE DAS DIOXINAS

Efeitos tóxicos têm sido observados em experiências tanto "in vivo" como "in vitro".

A toxicidade varia muito dentro das famílias, mas algumas das substâncias situam-se entre as possuidoras de maior toxicidade para algumas espécies animais. A 2,3,7,8-TCDD,

homem e pode ser comparada somente a algumas toxinas bacterianas como a Aflatoxina B₁ ou a Toxina Tetânica. Além dessa toxicidade crítica, os PCDD/F causam também efeitos teratogénicos, fetotóxicos e efeitos crónicos como a promoção de cancro, indução de mono-oxigenases hepáticas e mudanças do padrão das células do sistema imunológico [23-27]. Actualmente suspeita-se também de actividade disruptora endócrina. Os valores de DL₅₀ variam significativamente entre os congéneres e também para os diferentes animais. Por apresentar a maior toxicidade, a 2,3,7,8-TCDD é utilizada como composto de referência para se avaliar a toxicidade de uma mistura de congéneres, como sempre acontece com as amostras ambientais. Vários sistemas têm sido propostos para esta finalidade mas o sugerido pela NATO/CCMS tem sido o mais utilizado. Neste sistema são avaliadas apenas as dioxinas/furanos que apresentam cloro nas posições 2, 3, 7 e 8, aos quais são atribuídos factores maiores que zero, como se mostra na Tabela 3.

Tabela 3 - Factores equivalentes internacionais de toxicidade (I-TEF) para algumas dioxinas/furanos (NATO/CCMS).

PCDD - congénere	TEF	PCDF - congénere	TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PCDD	0,5	1,2,3,7,8-PCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

que possui uma DL₅₀ (dose capaz de matar 50% dos animais sob experimentação) de 1 µg/Kg, para cobaias, é considerada uma das substâncias mais tóxicas já produzidas pelo

O cálculo da toxicidade da mistura faz-se, de acordo com este modelo, multiplicando a concentração de cada um destes congéneres pelos respectivos factores e somando os resul-

tados. Os valores encontrados são expressos em valores equivalentes - em ng I-TEQ/Kg, por exemplo - e assume-se que indiquem o mesmo efeito tóxico que a mesma quantidade de 2,3,7,8-TCDD. A todos os demais congéneres é atribuído o factor zero.

O Potencial de Produção de Dibenzo-p-dioxinas policloradas e Dibenzofuranos policlorados no co-processamento em Indústrias Cimenteiras

No início da década de noventa, a detecção de PCDD/F na poeira de cimento e no gás de exaustão das incineradoras indicou que as fábricas de cimento que queimam resíduos perigosos podem ser fontes geradoras significativas de PCDD/F [28]. Durante a produção do cimento, certas condições, como temperatura e tempo de residência, podem favorecer a formação (formação na fase gasosa, condensação catalítica e *de novo*-síntese) de PCDD/F [29,30]. Esta formação ocorre principalmente na torre de ciclones onde a mistura dos componentes (farinha) é pré-aquecida através do contacto em contra-corrente com os gases provenientes do forno, na torre de arrefecimento e nos electrofiltros [31].

As fontes para precursores orgânicos podem ser a queima de combustível (óleo, carvão), a co-combustão de resíduos industriais e a matéria orgânica adsorvida na farinha. Nas zonas de formação de PCDD/F, o cloro pode estar presente na forma de organoclorados, ácido clorídrico, cloro livre e cloretos de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e de outros metais [31]. A transformação catalítica de ácido clorídrico para cloro livre, já mencionada, pode ocorrer também na presença de óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO, MgO), os quais se encontram em alta quantidade nas cimenteiras [32].

De acordo com a USEPA, as cimenteiras com co-processamento foram consideradas a segunda maior fonte de PCDD/F entre todas as fontes emissoras conhecidas nos EUA

no ano de 1995 [33]. A carga emitida foi calculada em 850 g I-TEQ que representam 19,7% da carga total emitida (4308 g I-TEQ).

Estudos realizados no Brasil, para avaliação da contaminação ambiental produzida por co-processamento de resíduos industriais nas cimenteiras, mostram valores de contaminação do solo entre 0,03 e 6,91 ng I-TEQ/kg. Embora estes valores ainda não sejam elevados é importante lembrar que a lei de protecção do solo do Estado de Baden-Württemberg (Alemanha), por exemplo, já impõe restrições ao uso do solo quando a concentração de dioxinas se encontra acima de 5 ng I-TEQ/Kg. É ainda conveniente ter em mente que as dioxinas são bastante persistentes no ambiente, pelo que a tendência da deposição continuada, resultante da produção contínua, conduz a situações indesejáveis [34].

Tem sido feita uma série de recomendações no sentido de reduzir as emissões de dioxinas. Estas sugestões geralmente envolvem: a maximização da destruição dos compostos orgânicos na câmara de combustão, evitando-se o transporte de produtos de combustão incompleta para a região de pós-combustão; a minimização do transporte de material particulado para esta mesma região; a minimização das reacções catalíticas que podem acontecer nesta zona de pós-combustão, diminuindo o tempo de permanência dos gases e do material particulado na região de temperatura em torno de 200 - 400°C; a minimização das emissões através de mecanismos de retenção tais como carvão activado e outros substratos, além de promover a destruição catalítica dos PCDD/F formados.

Mesmo com todos estes cuidados tecnológicos, o Programa das Nações Unidas para o Ambiente, de comum acordo com a Organização Mundial de Saúde, apresentou para discussão com a comunidade internacional uma lista inicial de 12 substâncias altamente persistentes no ambiente (poluentes orgânicos persistentes, POP), das quais os PCDD/F fazem parte juntamente com outros compostos orgâ-

noclorados, cuja produção, uso e comercialização devem ser banidos. Esta proposta já foi debatida e aprovada em reuniões internacionais realizadas em Manila (1995), Montreal (1997) e Yokohama (1998). Entretanto, como estes compostos não são produzidos directamente e sim como subprodutos de determinados processos de síntese ou de destruição de matéria orgânica, a substituição a curto prazo destes processos seria uma actividade economicamente dispendiosa devendo-se, portanto, eliminar ou controlar de um modo efectivo as fontes emissoras, impedindo que novas fontes possam vir a contribuir para o aumento das concentrações ambientais e consequentemente para um aumento dos riscos para a saúde humana e ambiental representados por estas substâncias.

Agradecimentos: Os autores agradecem à ICCT/CAPES pelo suporte financeiro.

^a Centro de Química-Física Molecular, Complexo Interdisciplinar, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, Lisboa, Portugal.

^b Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Conselheiro Emilio Navarro 1900, Lisboa, Portugal.

^c Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil 44365, Rio de Janeiro, Brasil.

REFERÊNCIAS

1. "Dioxina: o derradeiro alerta", *Protecção* **3**, 37(1991).
2. "Dioxine und Furane", Bayrisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, *Umwelt und Entwicklung* **2**, 26 (1993).
3. H.R. Buser, C. Rappe; *Anal. Chem.* **56**, 442 (1984).
4. A.P. Gray, S.P. Sepa, J.S. Cantrell; *Tetrahedron Lett.* **33**, 2873 (1975).
5. T.J. Nestruck, L.L. Lamparski, R.H. Stehl; *Anal. Chem.* **51**, 2273 (1979).

6. H.R. Buser, C. Rappe; *Chemosphere* **3**, 157 (1979).
7. W. Zoller, K. Ballschmiter; *Fres. Z Anal. Chem.* **323**, 19 (1986).
8. A. Gara, K. Andersson, C.A. Nilsson, A. Norsstrom; *Chemosphere* **10**, 365 (1971).
9. K. Olie, P.G. Vermeulen, O. Hutzinger; *Chemosphere* **6**, 455 (1977).
10. H. Pollack; *Technische Mitteilungen* **78**, 249 (1985).
11. "The Trace Chemistry of Fire - A Source of and Routes for the Entry of Chlorinated Dioxins into the Environment", The Chlorinated Task Force, The Michigan Division, Dow Chemical, USA (1978).
12. H. Vogg, L. Stieglitz; *Chemosphere* **15**, 1373 (1986).
13. H. Löffler; "Messen und Analysieren an Abfallverbrennungsanlagen", Edt. K.J. Thomé-Kozmiensky, EF-Verlag, Berlin (1987).
14. H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag, M. Kraft; *VDI Berichte* **634**, 557 (1987).
15. R.D. Griffin; *Chemosphere* **15**, 334 (1986).
16. R. Addink, P.A.J.P. Cnubben, K. Olie; *Carbon* **33**, 1463 (1995).
17. R.E. Hester, R.M. Harrisson (Eds), "Chlorinated Organic Micropollutants", Royal Society of Chemistry, London (1996), p. 20.
18. T. Krauss, P. Krauss, H. Hagenmayer; *Chemosphere* **28**, 255 (1994).
19. L.A. Norris; *Residue Reviews* **80**, 65 (1991).
20. H. Hagenmaier, Abschlußbericht des UBA-Forschungsvorhaben 107.01.010 "Untersuchungen von ausgewählten Böden und Pflanzen auf Dioxine und Furane", (1988).
21. G. Belli, S. Cerlesi, S. Kapila, S.P. Ratti, A. Yanders; *Chemosphere* **18** (1-6), 1251 (1989).
22. S.J. Harrad and K.C. Jones, *Sci. Tot. Environ.*, **126**, 89 (1992).
23. R.J. Kociba, B.A. Schwetz; *Drug Metabolism Reviews* **13**, 387 (1982).
24. D. Neubert, G. Golor, R. Stahlman, R. Neubert, H. Helge; *Organohalogen Compounds* **6**, 79 (1991).
25. T. Schulze-Schlage, G. Golor, J. Hartmann, I. Chahoud, D. Neubert; *Organohalogen Compounds* **1**, 151 (1990).
26. R.J. Kociba, D.G. Keyes, J.E. Beyer, R.M. Carreon, C.E. Wade, D.A. Dittenber, R.P. Kalnins, L.E. Frauson, C.N. Park, S.D. Barnard, R.A. Hummel, C.G. Humiston; *Toxicol. Appl. Pharmac.* **46**, 279 (1978).
27. R. Neubert, G. Golor, R. Stahlmann, H. Helge, D. Neubert; *Arch. Toxicol.* **64**, 345 (1990).
28. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, (1993); Report to Congress on Cement Kiln Dust, Volume II: Methods and Findings.
29. S. Sidhu, B. Dellinger; *Organohalogen Compounds* **11**, 237 (1993).
30. R.J.Jr. Schreiber; *Organohalogen Compounds* **11**, 229 (1993).
31. S. Sidhu, B. Dellinger; *Organohalogen Compounds* **23**, 371 (1995).
32. H.B. Dellinger D.W. Pershing, A.F. Sarofim; "A Report of the Scientific Advisory Board at Cement Kiln Recycling", Cement Kiln Recycling Coalition, Washington D.C. (1993).
33. "Dioxin Workshop on Formation Processes and Sources", Environmental Protection Agency, Chevy Chase Maryland (1997).
34. M.F.S. Porto, T. Krauss, "Relatório de avaliação da contaminação ambiental em Cantagalo", Rio de Janeiro (1998).

<p>Instituto Português da Qualidade <small>MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA • ENERGIA</small></p> <p>CERTIFICADO DE CONFORMIDADE</p> <p style="text-align: right;">NÚMERO</p> <p style="text-align: center;">96/CEP.410</p> <p>O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da</p> <p>SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA. Rua Coronel Santos Pedroso, 15 1500 LISBOA PORTUGAL</p> <p>implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".</p> <p>O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".</p> <p>A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.</p> <p>Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996</p> <p><i>Cândido dos Santos</i> Cândido dos Santos Presidente</p>	<p><small>PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY</small> Rua C e Avenida da Tril. 71000 2825 MONTE DE CAPARICA Portugal Tel. (011) 234 81 00 Fax (011) 234 81 01</p>
--	---



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
 Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX
 Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34
 Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt

Dioxinas e Dibenzofuranos no meio Ambiente

J. C. M. BORDADO*, H. M. S. FERREIRA**, J. F. P. GOMES***

1. INTRODUÇÃO

Ao longo deste século verificou-se um grande desenvolvimento da indústria química, nomeadamente na produção industrial de compostos de síntese, tendo-se que uma das grandes áreas de desenvolvimento ocorreu ao nível da química dos compostos organoclorados. O cloro, apesar dos problemas de segurança e toxicidade que sempre apresentou, foi um elemento que permitiu o aparecimento de diversos polímeros - dos quais o mais vulgarizado é o policloreto de vinilo (PVC) com inúmeras aplicações - dos herbicidas e pesticidas como o DDT e fluidos dieléctricos e aerossóis designados genericamente por cloro-fluoro-carbonados (CFCs). O fabrico intenso de compostos organoclorados que se verificou a partir da década de 40, aliado à sua grande estabilidade biológica e molecular, tem vindo, progressivamente, a colocar problemas ambientais uma vez que os compostos deste tipo, por regra bastante tóxicos, se têm vindo a acumular na natureza de forma preocupante. Além disso, o esforço humano em reduzir a acumulação dos compostos acima referidos conduz, por vezes, à produção de compostos de toxicidade ainda mais elevada como são as dibenzo-para-dioxinas policloradas, correntemente designadas por dioxinas (PCDDs - "PolyChlorinated DibenzoDioxins"). Algumas dioxinas e dibenzofuranos são compostos cancerígenos para os animais e também para os seres humanos. Embora ainda não sejam totalmente conhecidos todos os efeitos das dioxinas nem estejam explicados todos os mecanismos pelos quais elas actuam, já se encontram definitivamente estabelecidos alguns aspectos toxicológicos que permitem classificá-las como das substâncias mais tóxicas conhecidas.

No que diz respeito à sua origem, tem-se que estes compostos nunca foram produzidos industrialmente com um objectivo concreto mas resultam, como produtos indesejáveis, de reacções secundárias em diversos processos industriais das indústrias química, do papel e da celulose, me-

talúrgicas (e particularmente, siderúrgicas), de desengorduramento de metais e de fabrico de materiais poliméricos.

Contudo, uma outra fonte particularmente importante destes compostos reside nos processos de combustão que ocorrem em incineradores, quer se trate de incineradores de resíduos urbanos, hospitalares ou industriais, quer de plásticos e de lamas de depuração de tratamento de águas e efluentes líquidos, particularmente no caso em que os teores em compostos clorados sejam significativos. Dada a elevada perigosidade dos compostos anteriormente referidos, tem-se vindo a procurar diminuir os níveis de emissão e os respectivos impactes ambientais daí decorrentes. Esta diminuição passa pela introdução de novos processos, incluindo a optimização da combustão nos sistemas de incineração, mas também pelo uso de combustíveis isentos de cloro e pela substituição de produtos e matérias-primas industriais contendo cloro. Concomitantemente, têm vindo a ser desenvolvidas técnicas cada vez mais precisas de doseamento analítico destas substâncias, embora seja este um campo onde se verifica ainda a necessidade da realização de trabalhos de Desenvolvimento de métodos, por forma a permitir uma correcta monitorização ambiental que, de momento, ainda é difícil de efectuar para alguns tipos de matrizes, em particular em amostras de natureza biológica.

As dioxinas passaram a ser "tristemente célebres" a partir de acidentes graves de derrames em unidades industriais do sector químico, como foram o de Times Beach, Missouri, EUA, no início dos anos 70, e principalmente o de Seveso, Milão, Itália, que ocorreu em 1976. No dia 10 de Julho de 1976 verificou-se uma libertação extemporânea de uma mistura de compostos químicos contendo 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), para a atmosfera, a partir de uma fábrica da indústria química situada na localidade de Seveso, atingindo uma área considerável, densamente povoada, nas proximidades de Milão. A ocorrência deste acidente

veio mostrar a necessidade da Indústria conhecer em detalhe os riscos e perigosidade dos produtos libertados em condições de emergência ou acidente, mas também as dificuldades, tanto da indústria como das autoridades, em fazer face a emergências desta natureza. Esta circunstância levou ao aparecimento de uma nova filosofia de notificação e prevenção de acidentes industriais ditos "graves", consubstanciada por legislação europeia específica conhecida como a Directiva Comunitária Seveso. Além disso ficaram ainda evidentes os poucos conhecimentos de que se dispunha acerca das dioxinas, em termos da sua química, mecanismos de formação e de reacção, e toxicidade.

2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS DIOXINAS E DIBENZOFURANOS

A primeira dioxina clorada foi sintetizada em 1872 por Merz e Weith, mas a estrutura do composto só ficou completamente esclarecida em 1957 [1]. A primeira síntese de TCDD também foi efectuada em 1957 [2], tendo-se verificado que, em ambos os casos, os técnicos de laboratório envolvidos nos trabalhos foram hospitalizados com sintomas de intoxicação [3]. Entre esta data e o acidente de Seveso, encontram-se documentados diversos acidentes ocorridos no processo de produção de 2,4,5-triclorofenol a partir de 1,2,4,5-tetraclorobenzeno, que atingiram mais de 410 trabalhadores. No entanto, a toxicidade da TCDD só passou a ser devidamente estudada a partir do acidente de Seveso [4]. Os derivados clorados das dibenzo-para-dioxinas são compostos orgânicos com analogias estruturais com os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). Os átomos de hidrogénio das posições 1 a 8 podem ser todos substituídos por átomos de cloro, havendo assim um total de 75 possibilidades de ocorrência de derivados clorados diferentes, de entre os quais a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-PCDD ou TCDD), é o que apresenta o maior

grau de toxicidade [5 e 6]. A investigação sistemática destes compostos efectuada a partir de 1976 revelou aspectos da elevada toxicidade das dioxinas e, em particular, que a TCDD é declaradamente a substância cancerígena mais potente, em termos de organismos humanos, alguma vez avaliada pela USEPA, a Agência de Protecção Ambiental Americana [6]. Isto significa que mesmo a exposição a quantidades extraordinariamente diminutas deste composto pode provocar efeitos, na saúde, muito sérios e irreversíveis. Diversos estudos toxicológicos em roedores, peixes e macacos têm vindo a demonstrar que a exposição a TCDD tem efeitos carcinogénicos, reduz as defesas imunológicas e a fertilidade [5].

Apesar da quase total inexistência de estudos em humanos, por razões compreensíveis, reconhece-se que a persistência de TCDD no organismo é elevada, sendo estimada a sua meia-vida no organismo em cerca de 7 anos. Até agora, os efeitos observáveis em indivíduos expostos a dioxinas têm estado associados a síndromas não letais como o aparecimento de cloroacne, a activação de alguns enzimas (tais como os da família dos citocromos P450) e a possível redução da contagem de espermatozóides, bem como alterações do sistema imunológico e da velocidade de coagulação do sangue [6]. A exposição dos seres humanos a altos níveis de concentração de dioxinas ocorrida durante os graves acidentes industriais anteriormente referidos resultou, em primeiro lugar em afecções tais como cloroacne e doenças do fígado [7]. Estudos epidemiológicos efectuados sobre as populações expostas e publicados depois desta data [8], estabelecem definitivamente que as dioxinas são promotores/carcinogénicos como já havia sido demonstrado em animais. Os indícios existentes relativos à elevada toxicidade são mais do que suficientes para impor a identificação das fontes de dioxinas e reduzir as emissões para o ambiente, evitando assim contaminações através da cadeia alimentar que é uma das principais fontes próximas de contaminação do homem.

3. FONTES PRINCIPAIS EMISSORAS DE DIOXINAS E DIBENZOFURANOS PARA A ATMOSFERA

Historicamente, as fontes emissoras de dioxinas e dibenzofuranos classificam-se em três categorias principais:

a) Industriais :

- processos da indústria química
- processos da indústria de celulose e papel
- processos metalúrgicos e siderúrgicos
- desengorduramento de metais
- fabrico de retardantes de chama contendo bromo e/ou cloro

b) Processos de combustão

b.1) Fontes estacionárias :

- incineradoras de resíduos municipais
- incineradoras de resíduos tóxicos e perigosos
- incineradoras de resíduos hospitalares
- combustão de lamas de depuração de ETARs
- processos de reciclagem de metais

b.2) fontes móveis :

- exaustão de gases de veículos automóveis
- incêndios florestais e incêndios controlados em actividades agrícolas
- fumo de cigarros

b.3) fontes acidentais:

- combustão de policlorobifenilos (PCB), PVC, incêndios envolvendo outros materiais plásticos, etc.

c) Fontes secundárias:

- exaustão de gases provenientes de aterros e áreas contaminadas
- aplicações decorrentes da utilização de lamas de depuração de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR)

3.1. Indústria química e indústrias paraquímicas

No que diz respeito aos processos de produção da indústria química, são de salientar os seguintes processos como potenciais geradores de dioxinas e dibenzofuranos como produtos secundários do processo de fa-

brico por ordem decrescente de importância :

- produção de clorofenóis e seus derivados
- produção de clorobenzeno e clorobenzenos substituídos
- síntese de compostos clorados alifáticos
- processos que recorrem a intermediários clorados
- produção de compostos clorados inorgânicos
- processos que utilizam solventes e catalisadores clorados
- manufactura de retardantes de chama contendo bromo e/ou cloro

A indústria química e as indústrias paraquímicas que utilizam compostos de cloro têm vindo a aceitar a necessidade de contribuir para o estudo e resolução do problema, investindo em tecnologias mais limpas ou, quando possível, isentas de cloro. O melhor exemplo a este respeito é a evolução recente que se verificou no sector de produção de pasta de celulose, em que foram inicialmente desenvolvidas as tecnologias ECF ("Elemental Chlorine Free" - isenta de cloro elementar) e posteriormente TCF ("Total Chlorine Free", isenta de quaisquer compostos de cloro). No caso deste sector industrial a matéria-prima, a madeira, é a fonte de compostos orgânicos que sofrem halogenação pelo contacto com os agentes clorados que intervêm no processo de branqueamento, tendo a formação de compostos organoclorados vindo a ser reconhecida nesses processos de fabrico [9]. Rosenberg et al [10] efectuou um estudo de caracterização das atmosferas ocupacionais da unidade de branqueamento e da máquina de papel de uma fábrica de produção de pasta na Finlândia. Foram encontradas concentrações (expressas como I-TEQ), no ar, de 2,3,7,8 dioxinas e dibenzofuranos que variavam entre 0,04 e 1,9 pg/m³, tendo-se que os dibenzofuranos se encontravam presentes em quase todas as amostras e as dioxinas em muito poucas. É de registar que se verificou, neste estudo, que as concentrações mais elevadas de ambos os compostos foram obtidas nas amostras colhidas na unidade de branqueamento quan-

do esta processava madeiras de bétula. Os compostos halogenados como as dioxinas e dibenzofuranos que se formam no processo de produção de pasta de celulose são emitidos para o ambiente exterior nos efluentes gasosos e em suspensão nos efluentes líquidos, em particular no caso dos provenientes das unidades de branqueamento de pasta. Uma vez que se trata de compostos muito estáveis, extraordinariamente difíceis de degradar (são estáveis a temperaturas superiores a 700 C, o que é uma razão para a sua elevada persistência), estas espécies ficam em grande parte retidas nas lamas quando se efectua o tratamento de efluentes líquidos. Essas lamas podem sofrer vários tipos de utilização, entre os quais a reciclagem para produção de papel se o teor e qualidade de fibras ainda for apreciável, embora muitas vezes sejam depositadas em aterro ou incineradas em caldeiras de biomassa. Se tal acontece, as dioxinas presentes nas lamas podem vir a ser, em parte, emitidas para a atmosfera, dada a dificuldade de destruir esses compostos, mesmo às altas temperaturas verificadas nas unidades de combustão [11]. Além disso, verifica-se a ocorrência destes compostos nas cinzas resultantes da operação dessas caldeiras, de acordo com os estudos de Someshwar et al. [12]. Estes autores, através de uma série de campanhas de medição efectuadas em unidades nos Estados Unidos, encontraram um teor de emissão médio, para estas caldeiras, de $4,9 \cdot 10^{-10}$ kg I-TEQ por tonelada de lamas alimentada. Em incineradores de resíduos sólidos urbanos a emissão típica média era em 1987 de $1,4 \cdot 10^{-7}$ kg I-TEQ por tonelada de resíduos. Nos modernos incineradores de resíduos sólidos as emissões típicas são hoje mais de 10000 vezes inferiores.

3.2. Indústria Siderúrgica

Outro sector industrial em que se verifica ocorrerem emissões não negligenciáveis de dioxinas é o sector siderúrgico. De uma pesquisa efectuada, recentemente, sobre o sector siderúrgico sueco chegou-se ao quantitativo global de 0,8 ng I-TEQ/g de

partículas emitidas [13], considerando a Agência de Protecção Ambiental Sueca que este sector é a principal fonte de dioxinas neste país. Também na Suécia e na Holanda foram detectados, em unidades típicas de sinterização, teores nos efluentes gasosos superiores a 3 ng/Nm^3 † o que faz corresponder (nesses países) a um valor médio de cerca de 24 g I-TEQ/ano por unidade fabril que integre uma unidade desse tipo. Do mesmo modo, em partículas emitidas a partir de processos de fundição, tem vindo a ser detectada a presença de dioxinas em quantidades superiores a 22,7 ng I-TEQ/g. Se bem que existam poucos estudos a respeito deste sector para a Europa do Sul, é de prever que os teores sejam também elevados nesta região, tanto mais que aqui se verifica, geralmente, a existência de unidades antigas, de pequenas dimensões, e que processam grandes quantidades de sucata de metais ferrosos, muitas vezes contaminada com outros materiais.

3.3. Incineração de resíduos

Por último, o sector da incineração de resíduos, quer se trate de resíduos sólidos urbanos (RSU), quer se trate de resíduos urbanos, hospitalares ou tóxicos e perigosos, é, sem dúvida aquele que é mais do conhecimento pelo público como potencial

fonte de emissões de dioxinas, estando assim sujeito a grande pressão por parte deste e dos *media*. Possivelmente por estas razões existe, na generalidade, um melhor conhecimento dos níveis de emissão neste tipo de unidades, que são fruto de intenso estudo analítico [4]. Assim, no que diz respeito às emissões de unidades de incineração de resíduos sólidos, os níveis de incerteza são de facto menores uma vez que as condições de amostragem são mais favoráveis e as investigações efectuadas sobre estas últimas fontes resultaram num melhor conhecimento dos mecanismos de formação e decomposição destes compostos, principalmente nos sistemas de incineração de resíduos urbanos [14]. Na tabela I apresentam-se dados dos teores típicos de dioxinas e dibenzofuranos presentes em gases de exaustão de incineradoras de resíduos sólidos urbanos.

3.4. Veículos automóveis

Conforme se referiu anteriormente, a exaustão de gases de escape de veículos automóveis é ainda responsável pela emissão de compostos desta natureza para a atmosfera. Compostos halogenados como o dibromometano e o dicloroetano são adicionados à gasolina com chumbo para evitar a deposição de compostos de chumbo nos motores. A ausência

Tabela I - Emissões de PCDD/PCDF nos gases de exaustão de um incinerador de resíduos sólidos urbanos (RSU) de segunda geração (média de 22 amostras)

PCDD	ng/Nm ³	PCDF	ng/Nm ³
2,3,7,8-Cl ₄ DD	0,5	2,3,7,8-Cl ₄ DF	2,1
Total das espécies Cl ₄ DD	11	Total das espécies Cl ₄ DF	72
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	2,3	1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	7,8
Total das espécies Cl ₅ DD	24	Total das espécies Cl ₅ DF	112
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	2,9	1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	13,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	4,0	1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	12,0
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	3,6	1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	1,1
Total das espécies Cl ₆ DD	41	Total das espécies Cl ₆ DF	98
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	27,3	1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	71,0
Total das espécies Cl ₇ DD	57	1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	7,0
Cl ₈ DD	148	Total das espécies Cl ₇ DF	106
Total das espécies Cl ₄ -Cl ₈ DF	281	Cl ₈ DF	95
I-TEQ	11,8	Total das espécies Cl ₄ -Cl ₈ DF	483

Fonte: [24]

daqueles compostos na gasolina sem chumbo faz com que a emissão de dioxinas e dibenzofuranos seja, neste caso, consideravelmente inferior [15].

3.5. Fontes diversas

Na Tabela II apresentam-se valores estimados para as emissões anuais de dioxinas e congêneres para a atmosfera no Reino Unido, referidas a 1995, por sectores de actividade. É de assinalar neste dados a elevada contribuição da incineração de Resíduos Sólidos Urbanos, que resulta de estarem ainda em funcionamento no Reino Unido, unidades de incineração de primeira e de segunda geração. Grande parte destas unidades vai ter de instalar sistemas adicionais de purificação dos gases efluentes de forma a cumprir teores de dioxinas e dibenzofuranos inferiores a 0,1 ng/Nm³.

4. TEORES DE DIOXINAS E DIBENZOFURANOS NO MEIO AMBIENTE

As dioxinas e dibenzofuranos emitidos a partir dos processos de combustão são transportados através da atmosfera, depositando-se nos oceanos, lagos e no próprio solo. Devido à sua deposição no meio aquático e à sua baixa solubilidade em água, estes compostos vão ficando acumulados nos sedimentos. Por esta razão, o estudo analítico dos sedimentos permite avaliar quais as fontes que originaram estes contaminantes e em que altura foram emitidos. Deste modo, sabe-se que, anteriormente a 1940, apenas se produziram emissões residuais de PCDD e dibenzofuranos policlorados (PCDF), e apenas a partir desta data se começaram a verificar emissões significativas. Estes dados estão de acordo com o início das actividades

industriais de produção de compostos clorados.

5. IMPACTO DAS DIOXINAS E DIBENZOFURANOS SOBRE OS SERES HUMANOS

Nos países mais industrializados do Norte da Europa (Alemanha, Reino Unido, Holanda) os níveis de dioxinas encontrados em seres humanos começam a estar perigosamente próximos da dose que se estima ser capaz de produzir os primeiros sintomas de toxicidade em seres humanos e animais [16]. Os efeitos sobre seres humanos expostos a doses baixas de dioxinas e dibenzofuranos incluem alterações do seguinte tipo: imunossupressão, com consequente diminuição das defesas do organismo contra agentes patogénicos vindos do exterior; doença hepática, com aumento de volume do fígado e acumulação intracelular de gordura (com possível evolução para cirrose hepática); possível redução da contagem de espermatozoides viáveis, o que poderia explicar parcialmente a diminuição acentuada, nos últimos 50 anos, dos níveis de fertilidade; indução enzimática dos enzimas hepáticos de destoxificação (família dos citocromos P450); alterações da coagulação sanguínea. Na Holanda foram detectados casos de derrame sanguíneo cerebral em recém-nascidos, que foram associados a exposições a doses medianamente elevadas de dioxinas contidas no leite materno [16]. Estes derrames podem estar associados a uma deficiência em vitamina K (lipossolúvel), que pode aparecer quando há lesão das células do fígado, e uma redução consequente da quantidade de ácidos biliares incluídos na bília. Esta redução origina uma má absorção de compostos lipossolúveis por deficiente emulsão das gorduras no duodeno, que terá afectado negativamente a absorção de vitamina K, resultando nos derrames descritos.

O consumo de peixe por populações humanas, em zonas costeiras do Mar Báltico, foi também associa-

Tabela II - Estimativa das emissões anuais de dioxinas e congêneres referidos a 1995, no Reino Unido

Processo	Estimativa de emissões para a atmosfera (g I-TEQ/ano)
Produção de coque	2
Combustão de carvão	5-67
Combustão de óleos residuais	0,8-24
Combustão de madeira	1,4-2,9
Combustão de palha	3,4-10
Combustão de pneus	1,7
Combustão de gás de aterros	1,6-5,5
Unidades sinterização	29-54
Siderurgias	3-41
Fundições (não-ferrosos)	5-35
Cimentos a	0,2-11
Calciários	0,04-2,2
Vidro	0,005-0,01
Cerâmica	0,02-0,06
Compostos halogenados	0,02
Pesticidas	0,1-0,3
Combustão de RSU	460-580
Combustão de resíduos químicos	1,5-8,7
Combustão de resíduos hospitalares	18-88
Combustão de lamas de ETARS	0,7-6
Asfaltos	1,6
Crematórios	1-35
Combustão doméstica	22-52
Trafego automóvel	1-45
Fogos naturais	0,4-12
TOTAL PARA O REINO UNIDO	560-1100

Fonte : [23]

do aos primeiros sintomas de exposição a dioxinas em doses medianamente elevadas [17]. As dioxinas estariam neste caso contidas na gordura do peixe, sendo este um bom exemplo da contaminação através da cadeia alimentar. A entrada destes contaminantes no corpo humano faz-se principalmente por via indirecta, através da cadeia alimentar [18], sendo menos importante a via de contacto directo com a pele e a via respiratória [19]. Os produtos animais contêm apenas um determinado número de isómeros tóxicos mais estáveis [20], e diversos estudos [21] demonstram que uma importante percentagem das dioxinas e dibenzofuranos, procedentes de sedimentos e cinzas volantes, penetram na cadeia trófica por bioacumulação em organismos aquáticos.

Uma vez o contaminante presente no corpo humano tende a acumular-se em diversas zonas com elevado teor em gordura, tais como o tecido adiposo e o leite materno. Em 1989 efectuaram-se diversas análises de leite humano, em que foi detectada a presença de PCDD e PCDF [22]. Os níveis encontrados indicam que não há diferenças entre zonas industrializadas e outras. Mais de 50% das dioxinas encontradas são do tipo octaclorodibenzo-p-dioxina, em gamas de concentração entre 200 e 2000 pg/g de gordura. Uma conclusão importante destes estudos é a de que a concentração de PCDD e PCDF no leite materno decresce à medida que aumenta o número de filhos que tenham sido amamentados pelas suas mães, o que indica que a amamentação é uma via importante de transferência das dioxinas da mãe para o filho. Além disso, tem-se verificado, por meio de estudos cinéticos, que os isómeros mais lipofílicos são os que se eliminam mais rapidamente através do leite materno. Vartiainen e Liimatainen [16] demonstraram que as dioxinas e dibenzofuranos são cancerígenos no Homem (cerca de 20 anos após a exposição), como aliás já tinha sido demonstrado em animais, embora os mecanismos concretos da geração de tumores não estejam ainda completa-

mente esclarecidos. Os "efeitos letais" da exposição teriam assim um período de incubação de cerca de 20 anos, o que explica a dificuldade, encontrada até 1991, em estabelecer um nexo de causalidade entre exposição a dioxinas - tanto no caso de acidentes graves (exposição a doses altas em curto período de tempo) como nos casos de trabalhadores expostos a doses mais baixas por períodos consideráveis - e o aparecimento de cancro no Homem.

6. CONCLUSÃO

Do exposto, conclui-se que os compostos policlorados da família das dioxinas e os dibenzofuranos constituem um problema de que só se tem vindo a tomar consciência recentemente, mas que tudo indica ser de enorme gravidade, principalmente devido à facilidade de bio-acumulação, persistência e toxicidade. Além disso, o seu efeito não se restringe a áreas industriais limitadas, uma vez que as fontes que os originam são muito variadas e estes contaminantes são susceptíveis de serem transportadas pelo vento através da atmosfera até zonas razoavelmente afastadas da sua fonte de geração.

REFERÊNCIAS

- Gilman, H.; Dietrich, J.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1439 (1957).
- Sanderman, W.; Stockman, H.; Casten, R., *Chem. Ber.*, 90, 690 (1957).
- Kimmig, J.; Schultz, K.H., *Dermatologia*, 115, 540 (1957).
- Rappe, C., in *Dioxin, Toxicological and Chemical Aspects*, SP Medical and Scientific Books, London, 1978.
- Fanelli, R.; Gartini, S., "Human exposure to dioxin", *New Horizons in Biological Dosimetry*, 167, Wiley-Liss Eds., New York, 1991.
- Travis, C.C.; Frey, H.A.H., *Science of Total Environment*, 104, 97 (1991).
- Pohjanvirta, R.; Vartiainen, T.; Uusirauva, A.; Monkkonen, J.; Tuomisto, J.; *Pharmacology and Toxicology*, 66, 93 (1990).
- Vartiainen, T.; Liimatainen, A.; Kauranen, P.; *Science of Total Environment*, 62, 75 (1987).
- Kringstad, K.P.; Lindstrom, K., *Environmental Science Technology*, 18, 236A (1984).
- Rosenberg, C.; Kontsas, H.; Jappinen, P.; Tornaeus, J.; Hesso, A.; Vainio, H., *Chemosphere*, 29 (9-11), 1971 (1994).
- Halonen, I.; Tarhanen, J.; Oksanen, J.; Vilokki, H.; Vartiainen, T.; Ruuskanen, J., *Chemosphere*, 16, 1759, 1993.
- Someshwar, A.V.; Jain, A.K.; Whittemore, R.C.; LaFleur, L.E.; Gillespie, W.J., *Chemosphere*, 20(10-12), 1715, 1990.
- Swedish Environmental Protection Agency, Report 4008, Stockholm, 1992.
- Penner, S.S.; Li, C.P.; Richards, M.B.; Wiesenhahn, D.F., *Science of Total Environment*, 104, 35 (1991).
- Muller, M.D.; Buser, H.R., *Environmental Science Technology*, 20, 1151 (1986).
- Vartiainen, T.; Liimatainen, A., *Mutation Res.*, 169, 29 (1986).
- Kronberg, L.; Vartiainen, T., *Mutation Res.*, 206, 177 (1988).
- McLachlan, M.; Thoma, H.; Reisinger, M.; Hutzinger, O., *Dioxin 89*, Toronto, 1989.
- Keenan, R.E.; Sauer, M-M.; Lawrence, F.H., *Chemosphere*, 19, 877 (1989).
- Beck, H.; Eckart, K.; Mathar, W.; Wittkowski, R., *Chemosphere*, 19, 655 (1989).
- Kuel, D.W.; Cook, P.M.; Batterman, A.R.; Lothenback, D.B.; Butterworth, B.C.; Johnson, D.L., *Chemosphere*, 14, 427 (1985).
- Birmingham, B.; Thorpe, B.; Frank, R.; Clement, R.; Tosine, H.; Fleming, G., *Chemosphere*, 19, 507 (1989).
- Her Majesty's Inspectorate of Pollution, "A Review of Dioxin Emissions in the UK", DoE Report N° DoE/HMIP/RR/95/004, Sector N° 2.1, DoE, London, 1995.
- Fielder, H.; Hutzinger, O., *Toxicological and Environmental Chemistry*, 29, 157 (1991).

† as concentrações de poluentes em gases indicam-se expressas em unidades de massa por m³ em condições PTN (Nm³)

(*) Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

(**) Faculdade de Farmácia; Universidade de Lisboa, Av. das Forças Armadas, 1600 Lisboa

(***) Centro de Tecnologias Ambientais, Divisão de Ambiente, Energia e Segurança, Instituto de Soldadura e Qualidade, Apartado 119, 2781 Oeiras Codex

Tributilo estanho: Um inimigo ambiental

J.M.F. NOGUEIRA¹, B. SIMPLÍCIO¹, M.H. FLORÊNCIO¹
e A.M.M. BETTENCOURT²

outro material, com que o peixe se mate; e quem o fizer, sendo Fidalgo ou Escudeiro, he degradedo para África; e sendo de menor qualidade he açoutado (Liv.5, Tit.8887)."

Com o acentuado crescimento populacional e em particular dos grandes pólos urbanos, passaram a ser produzidas grandes quantidades de efluentes domésticos e industriais e conseqüentemente a qualidade dos recursos hídricos ultrapassou em muitos casos a capacidade do meio, para rapidamente proceder à degradação das substâncias aí lançadas.

Os estuários são particularmente afectados pelo uso indiscriminado deste recurso, dada a enorme pressão a que se encontram sujeitos, uma vez que são quase sempre escolhidos como zonas portuárias para implementação de grandes centros industriais, localização de centros urbanos importantes, recebendo ainda, em simultâneo, o escoamento de toda a bacia hidrográfica do rio onde podem existir as mais diversas actividades marítimas.

A análise de espécies químicas que de uma forma ou de outra possam interferir negativamente com o meio ambiente, tornou-se deste modo cada vez mais importante para uma melhor compreensão das repercussões ao nível dos diferentes ecossistemas e a respectiva interacção nos diferentes ciclos biogeoquímicos.

Neste contexto, os derivados orgânicos de estanho são considerados entre os compostos mais tóxicos alguma vez introduzidos deliberadamente nos ecossistemas naturais pelo Homem.

2. O USO INDISCRIMINADO DE TRIBUTILO ESTANHO

Após o reconhecimento, nos anos cinquenta, das propriedades biocidas dos triorgano-estanhos, o uso e aplicação destes compostos sofreu um aumento considerável a partir desta data. De um valor de cerca de 5 000 ton/ano no início dos anos sessenta, passou-se para um

valor superior às 60 000 ton nos finais dos anos oitenta, sendo actualmente os compostos organometálicos mais usados.

Desta gama de compostos, destacam-se os tributilo-estanhos (TBT) que são usados sobretudo na composição das tintas antivegetativas, que impedem o desenvolvimento de incrustações em barcos, navios e docas. Actuam, ainda, como agentes fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas e miticidas na agricultura e como agentes preservadores da madeira, têxteis, couro, equipamento eléctrico entre outros tipos de materiais.

Enquanto que os triorgano-estanhos constituem os principais agentes biocidas, os mono e diorgano-estanhos são utilizados na produção de cloreto de polivinilo como estabilizadores da radiação ultravioleta e da temperatura e como catalisadores na produção das espumas de poliuretano. Embora constituam cerca de 70% do consumo total de organo-estanhos, estes compostos não constituem um perigo directo para o ambiente. É sim, a sua aplicação como agentes biocidas que constitui uma forma directa de emissão destes compostos para os ecossistemas naturais.

A actividade antibiológica do TBT contra fungos, bactérias e algas foi pela primeira vez reconhecida na década de cinquenta por Van der Kerk e Luijten no Instituto de Química Orgânica da Holanda. O óxido de bis-tributilo-estanho foi um dos primeiros compostos a ser aplicado nas tintas antivegetativas, entre os anos de 1959 e 1961, actuando como agente anti-incrustante dos cascos dos navios, barcos de recreio e docas.

As tintas antivegetativas utilizadas actualmente, baseiam-se, salvo raras excepções, em veículos fixos de secagem física. Os componentes bioactivos que entram na respectiva composição dissolvem-se lentamente na água do mar, formando uma película em redor do casco, rica em elementos tóxicos que interferem com o processo biológico dos organismos marinhos impedindo a sua fixação. À

1. INTRODUÇÃO

A temática ambiental só surgiu há umas poucas dezenas de anos, inicialmente em alguns círculos científicos mais preocupados, sendo depois extensiva de forma natural e acelerada aos demais cidadãos. Na realidade, assistimos a uma rápida consciencialização relativamente aos problemas ambientais, sendo que em muitos casos foram comprovadas as preocupações que outrora não passavam de meras utopias.

Partindo do pressuposto de que o ambiente é a base do desenvolvimento e que, sem ambiente adequado não há desenvolvimento que perdure, todas as acções do Homem deverão objectivar uma valorização e utilização racional dos recursos naturais.

A água é um desses preciosos recursos e os recentes problemas de poluição gerados, levaram a uma crescente necessidade de se procurar uma compatibilização harmoniosa entre o Homem e o bem precioso, mas escasso, que é a água.

Já no séc. XVI, as preocupações com a qualidade da água eram evidentes, de tal modo que se podia encontrar nas Ordenações do Reino o seguinte registo:

"Pessoa alguma não lance nos rios e lagoas, trovisco, barbasco, cola, cal nem

medida que a embarcação navega, a acção biocida desenvolve-se a uma velocidade maior por efeito da turbulência da água e da fricção da mesma sobre o casco. A possibilidade de regular e controlar esta libertação de biocidas, reside na diferença principal entre os diversos tipos de tintas antivegetativas, nomeadamente, antivegetativos convencionais de matriz solúvel, de matriz insolúvel e autopolimentantes.

No início da década de oitenta houve um aumento considerável das preocupações ambientais quanto ao uso dos derivados orgânicos de estanho, especialmente no meio aquático. Este reconhecimento foi sobretudo acentuado com o alerta dos efeitos tóxicos provocados pelos compostos de TBT ao nível do crescimento e reprodução da espécie *Crassostrea gigas*, também designada por "ostra do Pacífico".

Com o passar dos anos, novos registos foram também ao encontro das preocupações ambientais, revelando que a presença destes compostos conduzia a um decréscimo acentuado em diferentes estádios do desenvolvimento de alguns organismos marinhos ou mesmo ao nível da cadeia alimentar onde os mesmos se inseriam, nomeadamente do "nanoplancton".

Uma estimativa relativa ao ano de 1985, indicava que 20 a 30% dos navios que circulavam em todo o mundo utilizavam este tipo de tintas, ao mesmo tempo que os custos relativos à produção de antivegetativos para o ano de 1975 eram superiores a 1 bilião de USD/ano. Com o decorrer dos anos as preocupações foram-se acentuando com a descoberta de novos efeitos catastróficos ao nível do meio aquático, nomeadamente a quase extinção das populações da espécie *Nucella lapillus* no sudoeste de Inglaterra. Assim, o reconhecimento gradual das implicações nefastas ao nível ambiental por parte destes compostos, levou à introdução de normas regulamentares para controlo do respectivo uso.

A França foi o primeiro país europeu, em 1982, a banir as tintas

antivegetativas em barcos com comprimento inferior a 25 m, seguida do Reino Unido em 1986, que começou por restringir a venda a retalho de agentes antivegetativos em tintas copoliméricas contendo um teor inferior a 7,5% em estanho total ou 2,5% em estanho livre. Ficou igualmente estabelecido pelo governo britânico, uma meta de qualidade ambiental a atingir para o TBT, 20 ng dm⁻³, por forma a salvarguardar os estuários e as águas costeiras. Um ano após estas medidas, em 1987, foi declarado por responsáveis do Departamento de Ambiente Britânico que tais medidas se revelavam ainda insuficientes, tendo sido proibida desde então a utilização de TBT em tintas antivegetativas para barcos com comprimento inferior a 25 m e declarado uma nova meta de qualidade ambiental, 2 ng dm⁻³.

Em 1980, a Marinha dos Estados Unidos começou igualmente a aperceber-se dos potenciais riscos inerentes a este tipo de compostos, proibindo a utilização das tintas antivegetativas também em embarcações inferiores a 25 m e sem alumínio na sua constituição, uma vez que a aplicação de outro agente antivegetativo iria resultar numa corrosão precoce. Diversos estados norte-americanos adoptaram em 1988, um valor limite para o TBT de 2 ng dm⁻³ e por outro lado, foi requerida uma taxa de libertação inferior a 4,0 mg cm⁻²/dia, para navios de grande porte.

Nos países da União Europeia, o uso de TBT em tintas antivegetativas foi completamente banido durante a década de noventa e actualmente, a meta considerada de qualidade am-

biental que minimiza os efeitos tóxicos nas diversas populações biotas, cifra-se em concentrações de TBT inferiores a 1 ng dm⁻³, apesar de persistirem no ambiente concentrações superiores.

Em Portugal, o decreto-lei n.º54/93 de 26 de Fevereiro, que estabelece diversas medidas relativas à limitação do uso, fabricação e comercialização de certas substâncias perigosas, como são o caso dos organo-estânicos, foi introduzido com o objectivo de salvarguardar a saúde pública e o meio ambiente em geral.

Todavia e não obstante uma clara preocupação, por parte de diversos países, em limitar ao máximo o uso deste tipo de compostos, a verdade é que as tintas antivegetativas à base de TBT são, ainda, de extrema importância na aplicação em navios de grande porte, resultando numa presença significativa do mesmo em alto mar. Esta constatação, é suportada por vários registos que evidenciam a presença de compostos orgânicos de estanho nas principais rotas marítimas quer nacionais quer internacionais, com todas as implicações nefastas que isso representa para uma grande variedade de espécies marinhas.

3. A QUÍMICA DOS COMPOSTOS DE ESTANHO

Os compostos orgânicos de estanho consistem genericamente num átomo central de estanho no estado tetravalente, ligado covalentemente a um ou mais grupos alquilo, como é reproduzido na Fig. 1.

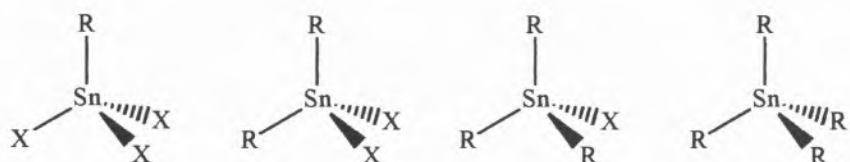


Fig. 1 - Fórmulas genéricas para os compostos orgânicos de estanho. R-radical orgânico; X-radical inorgânico (habitualmente halogeneto ou hidróxido) ou radical orgânico polar (acetato).

A informação completa sobre o destino dos compostos organo-estânicos no meio aquático, é de extrema importância para o conhecimento e compreensão dos correspondentes efeitos ecotoxicológicos. Vários estudos efectuados ao longo dos anos, evidenciaram que a perigosidade destes compostos se encontra relacionada com a distribuição do TBT presente entre a fase dissolvida e a adsorvida em partículas em suspensão no meio aquático.

Em condições normais, o TBT pode ocorrer sob diferentes formas, encontrando-se todas em equilíbrio umas com as outras. Assim, para um valor de pH do meio inferior a 6,5 a espécie predominante é o cátion TBT^+ e para um valor superior predomina a forma de complexo neutro. A pH 8, sendo o valor máximo para a água do mar igual a 8,3, podem ocorrer diversas formas como o cloreto, hidróxido e carbonato de TBT, entre outras, se bem que a maior toxicidade para os organismos

tipo de partículas suspensas bem como dos sedimentos. Estes compostos tendem a ficar retidos sobretudo em materiais inorgânicos, como por exemplo minérios argilosos, óxidos de ferro hidratados e ácidos húmicos e fúlvicos. Esta capacidade de adsorção é considerada um dos mais importantes processos responsáveis pela redução da concentração e assim, pela toxicidade destes compostos no meio aquoso.

De acordo com Ritsema, os valores dos coeficientes de partição, $K_p = C_s / C_w^*$ ($dm^{-3} kg^{-1}$), para o TBT variam entre 200 e 200 000 segundo diversas condições, nomeadamente de pH, salinidade, concentração das partículas e quantidade de material orgânico.

Contudo, prolongadas exposições a altos teores de TBT na água, provenientes da desagregação destes compostos das tintas antivegetativas, resultam em concentrações elevadas quer na fase aquosa, quer nos sedimentos, podendo originar coeficientes de partição considerados normais.

Quando os níveis de TBT diminuem significativamente, por exemplo, em virtude da proibição de tintas antivegetativas, verifica-se que este processo ocorre mais rapidamente na água do que nos sedimentos, devido aos mecanismos de fotodegradação que só se dão ao nível da fase aquosa. Neste caso, são observados baixos teores de TBT na água e uma concentração acentuada nos sedimentos, traduzindo-se em coeficientes de partição particularmente elevados nesses locais. Em ambos os processos de degradação química e microbiológica ocorre a di-alkilação da molécula de TBT. Nas águas com baixos índices em matéria suspensa, prevalece a fotodegradação enquanto que para valores elevados predominam os mecanismos de biodegradação. Durante o verão, ambos os processos desempenham um papel fundamental na fase aquosa, conduzindo a tempos de meia vida compreendidos entre os 6 e os 19 dias, enquanto que no inverno, os valores situam-se entre os 12 e os 200 dias.

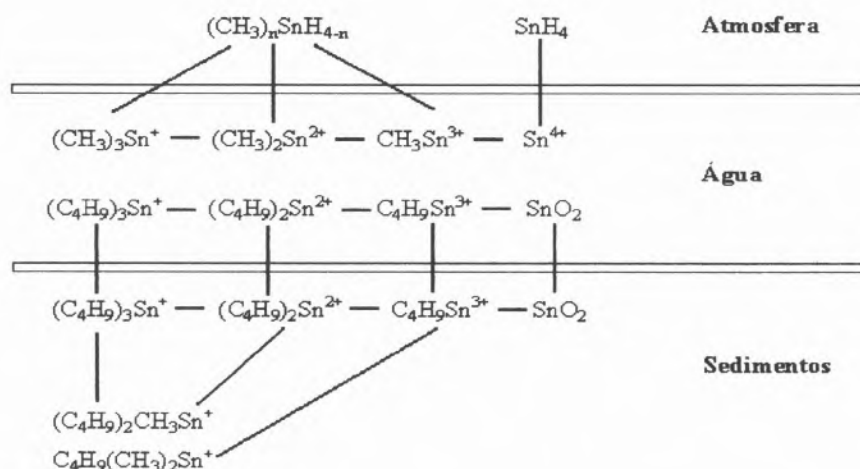


Fig. 2 - Ciclo biogeoquímico para os compostos de estanho.

Enquanto que os butilo-estanhos são exclusivamente de origem antropogénica, os metilo-estanhos podem resultar ou não de metilações biológicas que ocorrem ao nível ambiental.

Uma vez na água, o TBT é submetido simultaneamente a processos de clivagem por degradação química, fotoquímica e bioquímica, resultando como principais produtos de degradação o monobutilo-estanho (MBT), o dibutilo-estanho (DBT) e o estanho inorgânico (Sn (IV)). O TBT sofre, ainda, processos de eliminação da coluna de água por adsorção à matéria em suspensão, por sedimentação e por ligação a alguns microorganismos. A Figura 2 evidencia o ciclo biogeoquímico para os compostos de estanho.

marinhos advém da forma neutra. A Figura 3 apresenta as principais formas de TBT que podem estar presentes na água do mar.

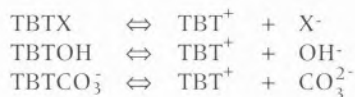


Fig. 3 - Principais formas de TBT presentes na água do mar (X: Cl-, F- ou O²⁻).

A capacidade de adsorção evidenciada por contaminantes orgânicos neutros, como são o caso dos compostos organo-estânicos, depende fortemente da natureza da matéria orgânica presente na água, do

Embora os mecanismos de degradação sejam predominantemente de origem biótica, a ligação Sn-C pode ser quebrada por quatro diferentes processos abióticos: radiação ultravioleta, clivagem química, radiação gama e clivagem térmica. Os dois últimos processos ocorrem com uma contribuição diminuta na degradação do TBT no meio ambiente, pois a ligação Sn-C é estável acima dos 200 °C e raramente está exposta a radiações gama. Energeticamente, somente na região (300-350 nm) dos raios ultravioleta é suposto dar-se a fotólise directa do TBT, facto que só ocorre ao nível dos primeiros centímetros da camada superficial da coluna de água devido à reduzida transmitância da luz. Assim, o TBT retido ao nível dos sedimentos, constitui uma substancial ameaça para a vida aquática podendo ser apenas repostado em circulação por ressuspensão natural, tempestades, pelas operações de dragagem e por reciclagem das partículas para a água, por parte de organismos específicos.

O tempo de meia vida para o TBT na água é relativamente pequeno, de dias ou semanas dependendo das condições locais, quando comparado com o dos sedimentos que pode ir desde dias até vários anos, consoante se trate respectivamente de zonas aeróbicas ou anaeróbicas. Desta forma, os sedimentos funcionam como um repositório com o conseqüente aumento da persistência deste tipo de compostos nos ecossistemas aquáticos.

Para as baixas concentrações em que o TBT costuma ser detectado no meio ambiente, geralmente situadas na ordem das partes por bilião ou trilião (ppb's ou ppt's), diversas metodologias analíticas são genericamente implementadas. Os esquemas analíticos mais comuns para dosear o TBT combinam três passos básicos, nomeadamente, pré-concentração do analito, que envolve a extracção do TBT de matrizes líquidas ou sólidas; separação cromatográfica, usando colunas capilares de alta resolução com diversas fases estacionárias, após prévia derivatização, em geral

por alquilação com reagentes de Grignard, geração de hidretos ou formação de sais de cloreto; e finalmente, detecção por ionização de chama, fotometria de chama, captura electrónica e emissão atómica, assim como por emissão atómica de plasma induzida por microondas, espectrometria de absorção atómica de forno de quartzo, espectrometria de massa e espectrometria de massa acoplada a plasma induzido, como detecção "hifenada".

4. A TOXICIDADE DOS COMPOSTOS ORGANO-ESTÂNICOS

Sendo os derivados orgânicos de estanho considerados sem dúvida os compostos organometálicos mais tóxicos presentes no meio natural, a acção nefasta deste tipo de substâncias pode diferir em muito da dos respectivos elementos inorgânicos, uma vez que apresentam geralmente um nível de toxicidade superior.

Os efeitos tóxicos de um elemento são estreitamente dependentes das propriedades físico-químicas com que este se apresenta, podendo as diferenças de solubilidade na água ou nos lípidos, estados de agregação, estruturas químicas e volatilidades contribuir de forma decisiva para incrementar ou não, quer a toxicidade, quer a toxicodinâmica. Estas formas determinam também a respectiva dinâmica no ambiente, podendo em certos casos controlar os processos de troca nos ciclos biogeoquímicos globais.

O estanho no estado elementar e os correspondentes compostos inorgânicos, exibem uma reduzida toxicidade para os organismos vivos, uma vez que a baixa solubilidade que apresentam nos tecidos lipídicos dificulta o processo de bioacumulação. Contudo, quando ligados a um ou mais grupos orgânicos as respectivas propriedades físico-químicas são amplamente modificadas, resultando num incremento das actividades biológicas, mobilidade e persistência.

Em geral, uma progressiva introdução de radicais orgânicos na série $R_nSnX_{(4-n)}$, traduz-se num aumento da toxicidade da molécula, atingindo-se os valores mais elevados nos compostos trissubstituídos. No caso de R ser um grupo alquilo, existe uma diferença distinta na toxicidade da molécula consoante a dimensão da cadeia, a qual, acima de quatro átomos de carbono resulta numa diminuição nítida dos níveis de toxicidade, tornando compostos como os triotilo-estanhos, praticamente não tóxicos para os organismos vivos. O mesmo já não sucede para os TBT's, os trietilo-estanhos, os trifenilo-estanhos e os triciclohexilo-estanhos, que evidenciam desde logo sérias implicações toxicológicas para a globalidade dos organismos marinhos.

O perigo dos compostos organo-estânicos para o Homem, começou por se tornar numa preocupação real quando em 1954 ocorreu o acidente de "Stalinon" em França. O "Stalinon" era um medicamento oral usado no tratamento de infecções ao nível da pele que causou mais de 2 000 casos de intoxicação e 98 mortes, provavelmente motivado pelas impurezas associadas, à base de iodeto de trietilo-estanho. Por outro lado, a exposição humana verificada em diferentes indústrias produtoras e manipuladoras deste tipo de compostos, levou igualmente à detecção de novos focos de intoxicação.

A relativa facilidade na transposição das membranas biológicas pelos triorgano-estanhos, conduz a efeitos tóxicos principalmente ao nível da actividade mitocondrial, afectando seriamente o processo respiratório. As membranas das mitocôndrias são danificadas pelo avolumar a que ficam expostas, resultando num aumento da permeabilidade, razão pela qual os triorgano-estanhos actuam como surfactantes, no transporte de aniões Cl^- e OH^- através das mesmas, inibindo a fosforilação oxidativa do ADP a ATP. De igual modo, promovem a inibição das proteínas intracelulares devido à fácil coordenação entre as moléculas dos triorgano-estanhos com os aminoácidos, cistina e histidina.

A toxicidade dos compostos organo-estânicos produz principalmente efeitos característicos ao nível de diversos seres marinhos, visto o ambiente aquático ser o mais afectado. Para além de vários registos que comprovam a bioacumulação destes compostos ao nível dos diferentes órgãos e tecidos da fauna marinha, foram ainda diagnosticados processos de malformação e diminuição acentuada das taxas de crescimento e reprodução das respectivas populações. A Tabela 1 evidencia os efeitos negativos que o aumento em acetato de TBT promove na embriogénese e desenvolvimento larvar da espécie *Crassostrea gigas*.

As ostras são dos organismos marinhos mais estudados, em virtude de serem seriamente afectadas pela presença do TBT e correspondentes produtos de degradação. A literatura evidencia que em diferentes pontos do globo, diversas espécies de ostras sofreram uma diminuição acentuada da respectiva população, sucedendo que em muitos casos ocorreu a total extinção, face aos elevados níveis de exposição a este tipo de compostos, de que o anormal desenvolvimento da calcificação das conchas é das principais evidências. A título de exemplo, refira-se o sucedido no estuário do rio Tejo e ao longo da costa mediterrânica espanhola, com a quase extinção das populações da espécie *Crassostrea angulata* Lmk.

Um efeito cada vez mais estudado em alguns animais marinhos é a ocorrência de um fenómeno de pseudohermafroditismo, crescimento da genitália masculina em seres femininos, designado por "imposex", que se traduz na esterilização das fêmeas com o progressivo declínio das respectivas populações. Esta malformação, tem sido diagnosticada nos mais diversos organismos marinhos, com especial incidência nos neogastrópodes quer como predadores quer como presas, nos quais concentrações em TBT de apenas alguns ppt's poderem conduzir ao desaparecimento não só da própria espécie, como também de todas as restantes pertencentes à respectiva cadeia alimentar.

Tabela 1 – Exemplo dos efeitos da concentração em acetato de TBT na embriogénese e no desenvolvimento larvar da espécie *Crassostrea gigas*.

Acetato de TBT ($\mu\text{g dm}^{-3}$)	Efeitos na reprodução da <i>Crassostrea gigas</i>
100	Inibição da fecundidade
50	Inibição da segmentação
25	Redução parcial da segmentação
10	Ausência de formação de trocóforas*
3-5	Ausência de velíferas* e mal formação das trocóforas
0,5	Numerosas anomalias, mortalidade ao fim de 10 dias
0,2	Perturbações na assimilação do alimento, mortalidade total ao fim de 12 dias
0,1	Crescimento retardado, mortalidade quase total após 12 dias
0,05	Crescimento retardado, elevada taxa de mortalidade após 10 dias
0,02	Não se observam efeitos

* Fases que ocorrem durante os diferentes estádios do desenvolvimento larvar

Refira-se que os organo-estânicos são os percursores de um grupo de compostos recentemente designado por *xeno-estrogénios* ou *desreguladores endócrinos*, que está provado afectarem o sistema hormonal sexual de diversas espécies de animais. As principais evidências apontam no sentido da redução da produção de esperma e aumento do cancro testicular para os machos, assim como da disfunção dos ovários, baixa fertilidade e aumento do cancro da mama para as fêmeas.

Os estuários dos rios nacionais, são igualmente alvo deste tipo de problemas e os mais recentes trabalhos de investigação comprovam o efeito negativo dos organo-estânicos sobretudo nas fêmeas das populações da espécie *Hinla reticulata*, nos estuários dos rios Tejo, Sado e Mira e em diversos pontos da costa sudoeste portuguesa.

5. O CASO DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO

O rio Tejo possui certamente um dos estuários mais importantes da costa Atlântica europeia. Sucessivos estudos e programas, tornaram possível a respectiva caracterização hidrodinâmica, geoquímica, sedimentológica e ecológica. Envolve uma área com cerca de 300 km², um volume de 1,8 km³ e uma profundidade hidráulica

média de 10,6m. A descarga do rio varia sazonalmente, com valores médios típicos de cerca de 300 m³ s⁻¹ para os meses de Maio a Novembro e na ordem dos 1 000 m³ s⁻¹ para os meses de Dezembro a Abril. Estudos relativos à distribuição vertical e horizontal da salinidade ao longo do estuário revelam uma diferença de 2 a 10% respectivamente, entre a água à superfície e a profunda. O tempo de residência de água doce no rio, calculado com recurso a modelos numéricos, situa-se entre os 10 e os 60 dias e o gradiente de salinidade ao longo do eixo atinge valores mais acentuados na secção a norte, onde o canal do rio se estende sob a forma de uma baía. A maior parte da área desta baía, apresenta valores compreendidos entre 26 e 33% de salinidade à superfície, pelo que o restante volume de água do estuário evidencia valores superiores.

São os caudais de renovação ou escoamento que podem ser várias vezes superiores ao caudal do próprio rio, sendo proporcionados pelo balanço de salinidade no estuário, conferindo-lhe um poder autodepurador. Os materiais poluentes dissolvidos, em suspensão ou flutuantes nas águas, tendem assim a ser expulsos do estuário ao fim de um ou mais ciclos de marés.

A complexidade do estuário, quer no respeitante às mais diversas utilizações quer no tocante às várias fontes que o poluem, traduziu-se por exem-

plo no desaparecimento da ostreicultura como actividade produtiva, comprometendo o papel fundamental e insubstituível que a mesma desempenha do ponto de vista ecológico.

O estuário é ladeado pela cidade de Lisboa a norte e pelas cidades do Barreiro e Almada a sul, situando-se nesta margem a Reserva Natural do Estuário do rio Tejo, que para além de abranger parte considerável da superfície aquática, constitui um suporte essencial para a sobrevivência de uma grande biodiversidade de habitats - sapais, lodos, águas pouco profundas, salinas, pastagens e arrozais.

Até 1973, os leitos de ostras que se podiam encontrar no estuário do rio Tejo eram considerados dos mais extensos da Europa. A espécie *Crassostrea angulata* Lmk, também designada por "ostra portuguesa", representava uma fonte económica estimada em 13 milhões de USD/ano a preços correntes. A produção em larga escala centrava-se não só no estuário do rio Tejo como também no do rio Sado, tendo-se chegado a exportar 7 500 ton/ano, durante os anos compreendidos entre 1962 e 1971.

Estas populações foram desde muito cedo alvo de sucessivos estudos, face à morte prematura registada durante o período compreendido entre 1971 e 1972, tendo sido observada uma doença epidémica ao nível das "brânquias", para a qual contribuiu a abertura e a forte expansão aos navios de grande porte em ambos os estuários.

Com a demonstração de que os derivados orgânicos de estanho e em particular o TBT, apresentavam efeitos tóxicos de grande complexidade para diversas populações estuarinas, levando por exemplo a deficiências no desenvolvimento sexual de mais de 45 espécies de gastrópodes, rapidamente se multiplicaram os esforços para dimensionar estas mesmas implicações nas populações marinhas do estuário do rio Tejo.

O primeiro trabalho de Andreae e colaboradores em 1983, permitiu detectar a presença de MBT em amostras de água do estuário do Tejo, um dos principais produtos de degradação

do TBT. Os teores encontrados eram particularmente elevados num dos pontos mais susceptíveis do estuário, local onde se situavam as unidades de construção e reparação naval da "Lisnave". Os resultados alcançados, não evidenciaram uma correlação conclusiva quanto ao desaparecimento gradual da espécie *Crassostrea angulata* Lmk, se bem que o decréscimo sucessivo das rotas de navios no estuário do rio Tejo, não tenha coincidido com um aumento desta população, ao contrário do constatado em outros locais na Europa.

Os trabalhos consecutivos de Andreae e colaboradores no estuário do rio Tejo, evidenciaram concentrações médias na fase aquosa para o ião precursor BuSn^{3+} compreendidas entre 0,27 e 1,18 ng dm^{-3} , valores esses superados em 1993 por Bettencourt e colaboradores, que detectaram concentrações médias situadas entre 0,76 e 5,26 ng dm^{-3} .

Os estudos efectuados por Bettencourt e colaboradores, permitiram retirar diversas conclusões, fundamentalmente que era possível a detecção das três espécies butiladas, MBT, DBT e TBT, em quantidades mensuráveis nas amostras aquosas ao longo de todo o estuário, sendo a presença da última mais relevante, 1,13-21, 13 ng dm^{-3} . No que diz respeito à presença destas espécies em amostras de sedimentos do estuário do rio Tejo, o mesmo foi constatado, permitindo antever que as estações de amostragem na proximidade da "Lisnave", eram aquelas que apresentavam os valores médios mais elevados tanto para o TBT (1 155±247 ng g^{-1}) como para os correspondentes produtos de degradação, enquanto que ao largo dos "mochões", com águas pouco profundas, as concentrações médias para o TBT eram inferiores a 50 ng g^{-1} .

Estudos recentemente efectuados, vieram confirmar claramente a existência de TBT em amostras de sedimentos situadas a montante do estuário, tendo-se observado concentrações médias compreendidas entre 5 e 35 ng g^{-1} . A figura 4 exemplifica, com recurso á análise por

chromatografia de alta resolução seguida de detecção por espectrometria de massa, a existência de TBT numa amostra de sedimento proveniente do estuário do rio Tejo.

Comparativamente aos resultados obtidos para as amostras de água, é necessário entrar em linha de conta que os sedimentos actuam como um repositório do TBT, pelo que as taxas de degradação são substancialmente inferiores às da fase aquosa, levando obviamente à persistência desta forma no meio natural. Apesar dos níveis de TBT até então detectados nos sedimentos do estuário do rio Tejo, serem considerados relativamente elevados e sensíveis às populações biotas aí residentes, não atingiram, no entanto, valores comparáveis aos observados, por exemplo, na baía de Arcachon e no porto de Sidney, de 5 000 e 8 000 ng g^{-1} , respectivamente.

A presença de outras formas não butiladas, em particular espécies metiladas, foi igualmente alvo de estudos efectuados por Bettencourt e colaboradores. A respectiva detecção em algumas estações de amostragem sugeria a ocorrência de processos biogeoquímicos, levados a cabo pela actividade biológica ao nível dos sedimentos, facto tanto mais evidente quanto maior era a proximidade das descargas de efluentes urbanos. As formas metiladas de estanho sugerem ter origem na actividade biológica exercida sobre o estanho (II) e (IV).

O recente decreto-lei n.º236/98 de 1 de Agosto, que determina normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático nacional, estabelece nos art.ºs 66 e 67 do capítulo VI, a protecção das águas superficiais e subterrâneas contra a poluição causada pela descarga de substâncias consideradas perigosas. Nesse contexto, a alínea d) do n.º 7 do art.º 67, prevê para as descargas, o controlo da quantidade máxima de cada composto pertencente às listas I e II do Anexo XIX, que incluem todos os grupos de substâncias consideradas proibidas pela actual legislação portuguesa, inclusive os organo-estânicos, com base na toxicidade,

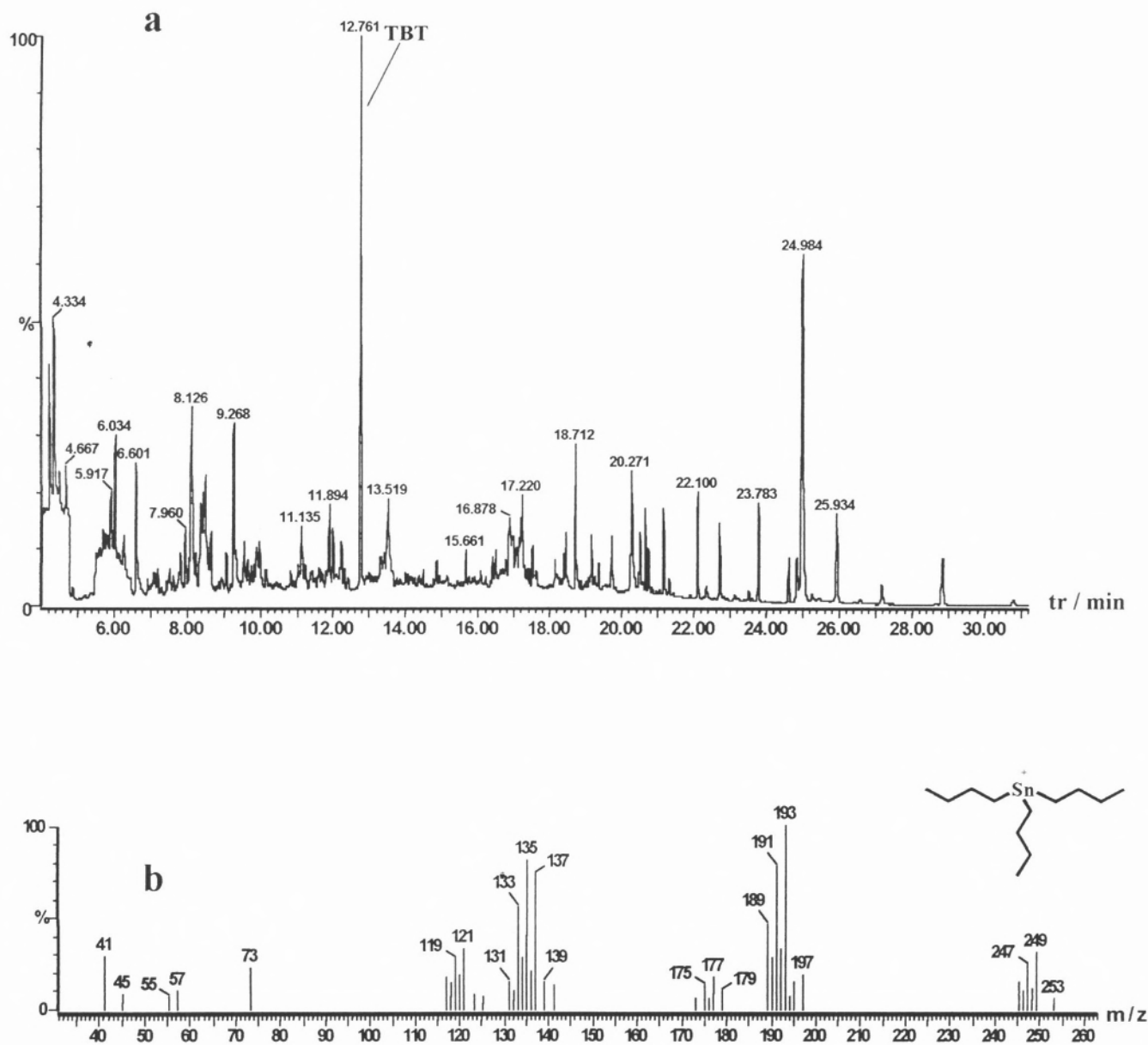


Fig. 4 – Análise de uma amostra de sedimento proveniente do estuário do rio Tejo, com recurso à cromatografia de alta resolução seguida de detecção por espectrometria de massa (CGC/MSD); a) Traçado de corrente iónica total; b) Espectro de massa característico do TBT.

Condições: - Cromatógrafo: *Fisons model 8000*; Coluna: *DB-5* (25m × 0,2mm i.d. × 0,33µm de espessura de filme), 95% dimetilo 5% difenilo polisiloxano; Programa de temperatura do forno: 50°C seguido de incrementos de 10°C/min até 240°C (10min); Temperatura do injector de vaporização: 320°C; Velocidade linear do gás de arrastamento (He): 30cm/sec; Modo sem repartição de fluxo ("splitless"): 2min; Injecção ("hot needle"): 1µl.

- Espectrómetro de massa: *Fisons model Trio 1000*; Fonte iónica: 280°C; Linha de transferência: 300°C; Energia de ionização: 70eV; Corrente de ionização 300µA; Intervalo de massas: 80 - 1000Da; Pressão: 10⁻⁴torr.

persistência e bio-acumulação. No entanto, não especifica nenhum valor máximo admissível para o TBT, contrariamente a muitas instâncias internacionais, que actualmente o recomendam como inferior a 1 ng dm^{-3} .

Desta forma, os potenciais poluidores ficarão sempre ilibados no que concerne às responsabilidades relativas ao impacte ambiental, causado principalmente pela contaminação sem regra de TBT nos estuários portugueses em geral. Nesta perspectiva, os regulamentos nacionais terão que se adequar e ir mais ao encontro da realidade existente em Portugal, para que uma conjugação de esforços no sentido da salvaguarda dos estuários seja efectivamente uma realidade. Parece difícil aceitar que um bem tão precioso e necessário como a água, esteja a ser negligenciada, justamente pela imprudência do ser vivo mais racional: o Homem.

1- Departamento de Química e Bioquímica
da Faculdade de Ciências da Universidade
de Lisboa

2- Departamento de Ecologia da Universidade
de Évora

* Sendo C_s e C_w respectivamente a concentração nos sedimentos e na fase aquosa.

BIBLIOGRAFIA

- Clark E.A., Sterritt R. M., Lester J.N., (1988) The Fate of Tributyltin in the Aquatic Environment, *Environ. Sci. Technol.*, 22 (6) 600-604.
- Huggett R.J., Unger M.A., Seligman P.F., Valkirs A.O., (1992) The Marine Biocide Tributyltin, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (2) 232-237.
- Real L.C., (1994) Tintas Marítimas: Protecção de Embarcações, *Engenho*, 41(1) 15-19.
- Ritsemá R., (1997) Environmental Applications of Hyphenated Techniques for the Speciation of Tin, Arsenic and Mercury: Monitoring butyltin levels in marine environments of the Netherlands, Université de Pau et des Pays de l'Adour; Tese de Doutoramento.
- Schebek L., Andrea M.O., Tobschall H. J., (1991) Methyl and Butyltin Compounds in Water and Sediments of Rhine River, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (5) 871-878.
- Sarradin P.M., Lapaquellerie Y., Astruc A., Latouche C., Astruc M., (1995) Long Term Behaviour and Degradation Kinetics of Tributyltin in a Marina Sediment, *The Science of Total Environment*, 170 59-70.
- Kannan K., Corsolini S., Tanabe S., Tatsukawa R., (1996) Accumulation Pattern of Butyltin Compounds in Dolphin, Tuna and Shark Collected from Italian Coastal Waters, *Environ. Contam. Toxicol.*, 31 (1) 19-23.
- Li Q., Osada M., Takahashi K., Matsutani T., Mori K., (1997) Accumulation and Depuration of Tributyltin Oxide and its Effect on the Fertilisation and Embryonic Development in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, *Environ. Contam. Toxicol.*, 58 (3) 489-496.
- Kannan K., Falandysz J., (1997) Butyltin Residues in Sediment, Fish, Fish-Eating Birds, Harbour Porpoise and Human Tissues from the Polish Coast of the Baltic Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, 34 (3) 203-207.
- Alzieu C.L., (1986) TBT Detrimental Effects and Oyster Culture in France - Evolution Since Antifouling Paint Regulation, IEEE Ocean's 86 Conference Proceedings, Washington.
- Alzieu C.L., Sanjuan J., Deltreil J.P., Borel M., (1986) Tin Contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies, *Mar. Pollut. Bull.*, 17 (11) 494-498.
- Lowler I.F., Aldrich J.C., (1987), Sublethal Effects of Bis (Tri-N-Butyltin) Oxide on *Crassostrea gigas* Spat, *Mar. Pollut. Bull.*, 18 (6) 274-278.
- Ellis D.V., Pattisina L.A., (1990) Widespread Neogastropod Imposax: A biological indicator of global TBT contamination?, *Mar. Pollut. Bull.*, 21 (5) 248-253.
- Stewart C., De Mora S.J., Jones M.R.L., Miller M.C., (1992) Imposax in New Zealand Neogastropods, *Mar. Pollut. Bull.*, 24 (4) 204-209.
- Svavarsson J., Skarphedinsdottir H., (1995) Imposax in Dogwhelk *Nucella lapillus* (L.) in Icelandic Waters, *Saracia*, 80 (1) 35-40.
- Environmental Oestrogen's: Consequences to Human Health and Wildlife, Assessment A1, MRC, Institute for Environment and Health, University of Leicester, Page Bros., U.K. 1995.
- Andrea M.O., Byrd J.T., Froelich P.N., (1983) Arsenic, Antimony, Germanium and Tin in the Tejo Estuary, Portugal: Modelling a polluted estuary, *Environ. Sci. Technol.*, 17 (12) 731-737.
- Bettencourt A.M.M., Andrae M.O., Cai Y., Gomes M.L., Schebek L., Vilas Boas L.F., Rapsomanikis S., (1997) *The Tagus Estuary and Adjoining Coastlines*, Special Number of the Netherlands Journal of Aquatic Ecology, Proceeding of the ECSA Local Meeting.
- Nogueira J.M.F., Simplício B., Florêncio M.H., Bettencourt A.M.M., (1998) Analysis of Organotin Compounds in Tagus River by CGC and CGC-MS, Proceedings of 20th International Symposium on Capillary Chromatography, IOPMS, Riva del Garda, Italy.
- Nogueira J.M.F., Simplício B., Florêncio M.H., Bettencourt A.M.M., (1998) Tributyltin Detection in Sediments of Tagus River Estuary by Capillary Gas Chromatography Techniques, submetida para publicação.
- Decreto-lei n.º236/98 de 1 de Agosto, Diário da República, I SÉRIE-A, N.º 176 3676-3722.



Equipamento de Laboratório
Balanças - Centrifugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Conduítmómetros - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório
Distribuidores NORMAX

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

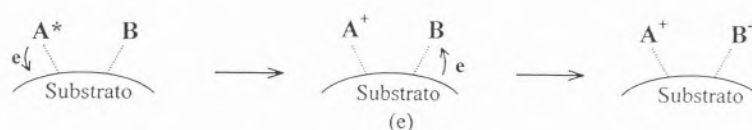
Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente
Bom Sucesso - 2615 Alverca
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal

Fotoquímica de Corantes (e outras moléculas orgânicas) em Superfícies

LUIS FILIPE VIEIRA FERREIRA *



Substrato electronicamente inerte



Substrato electronicamente activo

1. BREVE INTRODUÇÃO À FOTOQUÍMICA DE SUPERFÍCIES

Há um interesse crescente no estudo de fotoprocessos de moléculas no estado adsorvido, quer fisicamente adsorvidas quer quimicamente ligadas a superfícies sólidas, a grânulos, pós ou géis [1-5]. Adsorventes comuns são óxidos como a sílica, a alumina, os alumino-silicatos, as argilas, entre outros. Alguns estudos, embora mais raros, foram também apresentados em celulose e derivados e amido [2a].

Numa grande variedade de suportes sólidos a natureza e o número de grupos reactivos superficiais afectam drasticamente a distribuição e organização local dos adsorvatos. O pré-tratamento e o manuseamento do adsorvente, o solvente usado para a deposição da sonda, todos estes efeitos afectam a superfície e consequentemente o modo de adsorção das sondas. Daqui resulta que a fotoquímica e a fotofísica dos adsorvatos varia como consequência deste pré-tratamento.

Existem normalmente dois objectivos nestes estudos: observar como as interacções com a superfície modificam o comportamento das sondas nos estados excitado e fundamental e também como usar a fotoquímica como ferramenta para sondar a superfície de um substrato.

Fig. 1 - Tipos de substrato.

Para além do interesse nos substratos já citados que podemos designar por "electronicamente inertes", deve também referir-se que há uma actividade extensa no campo dos "substratos electronicamente activos", nomeadamente os semicondutores.

Nestes sistemas é o substrato que absorve a radiação de excitação, produzindo-se electrões e lacunas, que após a chegada à superfície reagem com os adsorvatos. Podem também promover a extinção dos estados excitados da molécula adsorvida após a transferência electrónica sonda-superfície. Não iremos neste trabalho abordar nenhum destes casos.

1.1 Alguns trabalhos pioneiros

Os estudos iniciais de fotoquímica e fotofísica de moléculas adsorvidas são relativamente recentes e foram feitos nos anos 60 (à parte os estudos de Boer e colaboradores nos anos 30 [6]). Leermakers [7] apresentou um excelente artigo de revisão onde inclui os seus trabalhos relativos a cetonas adsorvidas em sílica gel e estudos de isomerização cis-trans do estilbeno em sílica, fotocro-

mismo do espiropirano e foto-clivagem de ciclo-hexadienonas.

Estes estudos mostraram claramente que, em muitos casos, existiram mudanças energéticas e da natureza do estado electronicamente excitado após adsorção. Como consequência, as eficiências dos inúmeros processos fotofísicos e fotoquímicos são alteradas. A interacção do adsorvato com o suporte é simultaneamente não-específica ou específica - nomeadamente interacções com os grupos activos da superfície (hidroxilos na superfície dos óxidos, por exemplo). As forças interactivas responsáveis pela adsorção podem ser electrostáticas, de dispersão ou ligações de hidrogénio.

O estudo do modo de ligação do adsorvato à superfície pode ser feito por utilização de várias técnicas espectroscópicas e não espectroscópicas [4, 2a]. Dentro das primeiras é de referir em especial a reflectância difusa para estudos de absorção e emissão no ultra-violeta, visível e infra-vermelho próximo, a espectroscopia de fotoelectrão de raios-X (XPS) e o infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No segundo grupo é de referir a determinação de calores de adsorção e de isotérmicas de adsorção, entre outras.

É desnecessário enfatizar a importância de um conhecimento detalhado da estrutura da superfície e da sua modificação sob várias condições experimentais.

Vamos referir aqui alguns dos estudos fotoquímicos iniciais em sílica gel, vidro Vycor poroso, alumina e alguns zeólitos. Já nos anos 70 e 80, salientam-se os trabalhos de vários grupos: nomeadamente P. de Mayo, W.R. Ware e colaboradores, em superfícies de sílica [8], D. Oelkrug e colaboradores [9] e J.K. Thomas e colaboradores [10a] com estudos com várias sondas em superfícies de alumina entre outras, N.J. Turro, J.C. Scaiano com interessantes trabalhos em sílica, zeólitos e outras superfícies [11,12], isto só para citar alguns dos trabalhos mais relevantes que deram uma base sólida a esta nova disciplina.

F. Wilkinson e colaboradores desenvolveram nos anos 80 a técnica de Fotólise de Impulso de Laser em Modo de Reflectância Difusa [1, 13], essencial para os estudos de absorção e emissão transiente em superfícies, que se revelou tão importante para os estudos de meios opacos como foi, a partir da sua descoberta nos anos 50, a fotólise convencional em transmissão para meios transparentes.

Vamos resumidamente referir alguns destes trabalhos iniciais que consideramos significativos:

Devido ao longo tempo de vida do monómero, à capacidade de formação de excímeros e à sensibilidade espectral, o *pireno* foi uma das sondas mais usadas nestes estudos iniciais. A razão das bandas vibrónicas III/I (370 nm/390 nm) foi usada com sucesso para monitorar a polaridade microscópica do meio ambiente quer de sílica, quer de alumina [10]. O pico I (a banda 0-0 da absorção $S_0 \rightarrow S_1$, proibida por simetria, cresce em meios polares). Verificou-se no caso da alumina, que esta superfície apresenta uma polaridade superficial semelhante à de solventes polares (por exemplo o metanol) [10a].

Na superfície de sílica, o *pireno* apresenta uma razão molar III/I que também caracteriza a superfície

como francamente polar e hidrofílica. No entanto, a derivatização com cloro-trimetilsilano revelou muito maiores razões III/I, evidenciando assim o aumento da hidrofobicidade da superfície devido ao pré-tratamento referido. A co-adsorção de solvente faz também variar as razões III/I, ou seja a hidrofília ou hidrofobicidade das superfícies de sílica [10b].

P. de Mayo e colaboradores [8] e outros autores [14, 15] usaram alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) como o naftaleno, o pireno e o antraceno para estudar quer a mobilidade superficial destas moléculas adsorvidas, quer os efeitos de agregação. A percentagem de cobertura da superfície (expressa muitas vezes em % de monocamada) é determinante quanto a estes dois aspectos acima referidos. As moléculas de HPAs com os seus sistemas de electrões interagem com o substrato formando ligações de hidrogénio, desde que factores estereoquímicos, ou a água fisicamente adsorvida (que impede a interacção directa sonda-substrato) o não impeçam. A interacção também pode ser feita com pares de electrões não ligantes em moléculas que os possuam.

As emissões de fluorescência destes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos adsorvidos (quer dos monómeros, quer dos excímeros) são normalmente multi-exponenciais, de acordo com a heterogeneidade do adsorvente e revelando múltiplas situações de adsorção. Frequentemente esses decaimentos multi-exponenciais são analisados com duas ou três componentes:

$$I(t) = a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2} + a_3 e^{-t/\tau_3} \quad (1)$$

sendo $\bar{\tau}$ o tempo de vida médio da espécie

$$\bar{\tau} = \frac{\sum a_i \tau_i^2}{\sum a_i \tau_i} \quad (2)$$

e $f_i = a_i \tau_i / \sum a_i \tau_i$ a fracção de moléculas excitadas com tempo de vida τ_i . Outros modelos cinéticos foram propostos para a análise de decaimentos em meio heterogéneo [16, 9, 10].

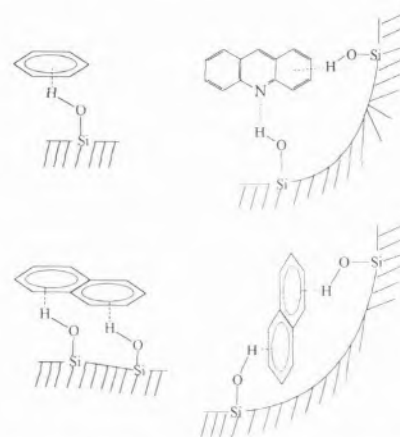


Fig. 2 - Interações dos silanóis da superfície da sílica com hidrocarbonetos aromáticos e com a acridina.

D. Oelkrug e colaboradores [9] usaram, como substratos, aluminas e várias sílicas e, como adsorvatos, vários hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, difenilpolienos, acridina e derivados, entre outros. Verificaram que a informação espectroscópica obtida, bem como os decaimentos encontrados, variavam profundamente com o pré-tratamento das superfícies e o modo como a adsorção era feita: assim, no caso da acridina (A) e para superfícies de alumina moderadamente pré-tratadas a baixas temperaturas (i.e. temperaturas de activação $T_a \sim 100$ °C), as ligações são essencialmente de hidrogénio e há protonação do adsorvido (AH^+). No caso da sílica activada a 300 °C a absorção no estado fundamental e a emissão de fluorescência são semelhantes às obtidas em água e etanol, sugerindo que a espécie ligada ao substrato por pontes de hidrogénio é a única espécie emissiva.

O tratamento da Al_2O_3 a altas temperaturas (600 °C) resulta na formação de complexos $A\sigma^+$ entre os pares de electrões desemparelhados do azoto da acridina e os sítios ácidos de Lewis da alumina, em prejuízo das espécies AH^+ desfavorecidas pela desidroxilação.

A acidez de superfícies como o vidro poroso Vycor, foi também estudada usando várias sondas: Lin et al [17] usou 9,10-diazofenantreno

como aceitador de prótons dos sítios ácidos de Brønsted da superfície, que se vão ligar aos átomos de azoto da molécula.

Suzuki e Fujii [18] usaram a acridona como sonda para testar o resultado de vários pré-tratamentos de sílica. Os resultados obtidos para a emissão de fluorescência da acridona, adsorvida em sílica (simplesmente desidratada por aquecimento a 200°C sob pressão reduzida $\sim 10^{-6}$ mbar), são comparados com as emissões em benzeno, etanol e H_2SO_4 18N.

A principal conclusão tirada é a de que a principal espécie emissiva na superfície da sílica pré-tratada a 200°C em vácuo é a acridona fortemente ligada por ligações de hidrogénio aos silanóis da superfície da sílica (o carbonilo da acridona ou da N-metilacridona interage com os hidroxilos superficiais e o grupo amino pouco interage com a superfície). A espécie protonada também emite na superfície da sílica embora esta componente da emissão tenha menor peso.

São de citar ainda trabalhos em que foram usados corantes como a Rodamina B, a Rodamina 6G e outros xantenos como sondas para o estudo de superfícies de cristais orgânicos, fluoreto de cálcio e placas de quartzo [19].

Em todos os exemplos citados até aqui foram usadas, como sondas, moléculas em estados excitados singuleto, com tempos de vida relativamente curtos, normalmente na gama temporal do nanosegundo.

O uso de sondas tripleto é extremamente interessante uma vez que as moléculas adsorvidas apresentam usualmente tempos de vida mais longos, aproximando-se em muitas circunstâncias dos valores obtidos em matrizes rígidas. Estes estados excitados mais longos podem aumentar as eficiências dos processos fotoquímicos em causa, pelo que os estudos espectroscópicos e cinéticos assim realizáveis são de uma diversidade e interesse notáveis.

Iremos também apresentar exemplos de alguns estudos com moléculas de elevado rendimento quântico de cruzamento intersiste-

mas, mas antes é necessário referir os métodos de preparação de amostras, falar das características de alguns substratos e também de métodos experimentais específicos usados nestes estudos.

1.2 "Pastas" (slurries), amostras por "evaporação forçada" e por "equilíbrio"

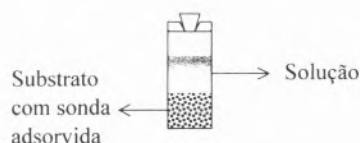
A adsorção de sondas na superfície da celulose microcristalina ou nativa, na superfície de sílicas de diferentes porosidades (ou alumina) e ainda de silicalite (e outros zeólitos) é feita de um modo diferenciado e de acordo com as características de cada adsorvente como referiremos no parágrafo 2.

A adsorção nestes adsorventes em pó pode ser feita a partir de soluções ou de uma fase gasosa.

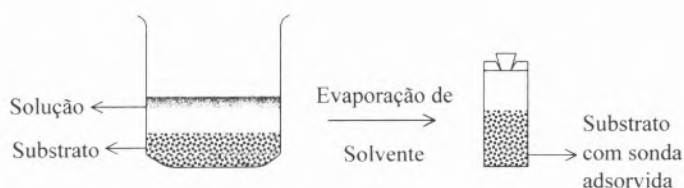
Em termos gerais, interessa dizer que um dos métodos mais usados é o da evaporação do solvente (após adição de uma solução ao substrato sólido em pó previamente seco e/ou activado). A mistura (slurry) pode ser seca em "hotte" ou num evaporador rotativo, sendo a remoção final do solvente feita sob vácuo a $\sim 10^{-3}$ mbar. A vantagem deste método é um conhecimento rigoroso da concentração do adsorvido, o que possibilita o traçado de espectros de absorção (refletância difusa no estado fundamental) a partir dos quais se pode calcular o coeficiente de extinção molar da

Preparação de Amostras

Amostras em Pasta ("Slurry")



Amostras por "Deposição"



Amostras por "Equilíbrio"



Fig. 3 - Preparação de amostras.

sonda adsorvida no sólido, que pode ser comparado ao obtido por absorção em amostras transparentes (soluções homogêneas ou filmes), com o uso da lei de Beer.

Uma alternativa é a remoção por filtração da solução em contacto prolongado com a amostra, seguida de evaporação rigorosa do resto do solvente. O cálculo da concentração do adsorvido pode ser feito determinando-se a concentração de sonda no líquido em equilíbrio com o sólido. Este método tem a desvantagem de com facilidade se cometerem erros significativos por evaporação do solvente, ou outros. A vantagem é a de se obter amostras de "equilíbrio" em que a sonda se reparte pelo adsorvente e pela solução de acordo com a termodinâmica em questão em cada caso. O equilíbrio existente entre as moléculas de soluto e de adsorbato é dinâmico: as moléculas adsorvidas passam para a solução e as da solução passam ao estado adsorvido. Não há portanto agregação "forçada" pela evaporação do solvente.

Após a remoção do solvente encontram-se, nos espectros de absorção da sonda, desvios espectrais quer para o vermelho, quer para o azul, em qualquer dos casos para coberturas de sonda inferiores à monocamada. Podem também detectar-se alargamentos das bandas de absorção, novas bandas de absorção ou mudança nos coeficientes de extinção das bandas de absorção. A formação de novas espécies pode ter a ver com um efeito de "piscina" durante a evaporação. Uma vez que há um limitado número de "sítios" de adsorção à superfície do adsorvente acessíveis, logo que esses pontos são ocupados por uma primeira molécula, as restantes moléculas interagem com a superfície mais fracamente. À medida que o solvente é removido, a concentração destas moléculas fracamente ligadas vai aumentar na fase líquida, aumentando a tendência para formar quer agregados superiores no estado fundamental quer, mesmo, microcristais à medida que vão sendo adsorvidas à superfície a partir da fase líquida.

A informação das "pastas fluidas" é a mais confusa e mista, reflectindo em simultâneo moléculas de sonda adsorvidas e outras ainda em solução.

Daremos no parágrafo 3. exemplos de desvios hipsocrômicos e batocrômicos de sondas em superfícies. Apresentaremos exemplos de formação de alguns agregados no estado fundamental em diferentes superfícies.

A grande vantagem da utilização de sondas tripleto de moléculas adsorvidas em superfícies sólidas relativamente aos singletos é o seu grande tempo de vida, que se aproxima frequentemente do medido em solventes rígidos a baixa temperatura.

O desenvolvimento de técnicas apropriadas a estes estudos foi feito no início dos anos 80 e durante os anos 90, nomeadamente a Fotólise de Impulso de Laser em Modo de Reflectância Difusa, revelou-se essencial para a realização quer de estudos espectroscópicos quer cinéticos em superfícies. Para este desenvolvimento experimental foi decisiva a contribuição do Prof. Frank Wilkinson da Loughborough University no Reino Unido [1, 13, 20]

Retomaremos este tema no parágrafo 4. Antes disso vamos abordar a caracterização de algumas das superfícies por nós usadas na última quinzena de anos de trabalho.

2. ALGUNS SUBSTRATOS SÓLIDOS EM PÓ: A CELULOSE, A SÍLICA E A SILICALITE.

Celulose.

A celulose tem sido usada como substrato para o estudo de processos

fotoquímicos e fotofísicos de várias sondas, com relevo para os corantes. Algumas das propriedades deste substrato, nomeadamente a capacidade de adsorver moléculas quer no seu seio, quer à superfície das cadeias do polímero natural (com formação em muitos casos de ligações de hidrogénio) e ainda a não difusibilidade do oxigénio no seu seio [21-26], tornam-no particularmente atraente para a realização de estudos de luminescência à temperatura ambiente. Publicámos recentemente alguns estudos da fluorescência ou fosforescência de corantes rodâmnicos [27-29], auramina O [27b], cetonas [30], 2,3-naftalimidias [31], oxazina [32], laranja de acridina [33], e cianinas [34-36] adsorvidos em celulose.

Nestes estudos foi usada a celulose microcristalina, cuja fórmula estrutural se apresenta na Figura 4.

Estruturalmente a celulose é um polímero da D-glucose no qual as unidades individuais estão unidas por ligações β -glicosídicas entre o carbono anomérico de uma das unidades e o grupo hidroxilo em C₄ da unidade seguinte [21, 22]. A celulose é provavelmente o composto orgânico mais abundante na terra. É o principal componente estrutural das células vegetais. A resistência da madeira provém principalmente das ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo de uma cadeia e os das cadeias vizinhas. Estas ligações de hidrogénio são muito favorecidas pela estrutura linear do polímero natural com conformações que permitem a ocorrência dessas interacções, ao contrário do que se verifica no amido onde, também por motivos

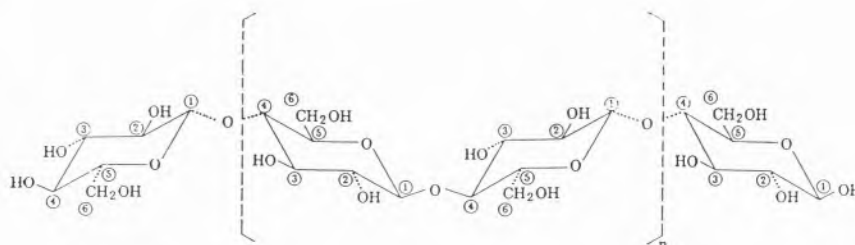


Fig. 4 - Estrutura da celulose.

estruturais, as cadeias, embora possam ser lineares, não podem adquirir uma conformação rectilínea.

Estudos de raios - X mostraram que a celulose nativa é um sistema de duas fases: uma amorfa, menos ordenada e compacta, localizada à superfície das fibrilas elementares; outra ordenada e compacta (cristalitos) onde as cadeias existem numa forma cristalina definida e fortemente ligadas por ligações de hidrogénio às cadeias mais próximas.

A celulose microcristalina não é mais do que uma forma pura da celulose obtida por um tratamento ácido de celuloses nativas. As regiões amorfas são preferencialmente atacadas e transformadas, sendo o resíduo final altamente cristalino [22].

É bem conhecida a propriedade que as fibras de celulose possuem de incharem (e esticarem) na presença de humidade. Outros solventes polares próticos ou apróticos como o metanol, o etanol, o acetonitrilo e a acetona também promovem o inchamento da celulose microcristalina. No entanto solventes como o benzeno, o tolueno ou o diclorometano não conseguem afastar as cadeias do polímero natural. É assim possível controlar a adsorção de moléculas na celulose microcristalina, à superfície no segundo caso e no seio das cadeias no caso dos solventes que incham o polímero. Após remoção do solvente usado na preparação das amostras, é promovida uma interacção cadeia-hóspede-cadeia que substitui a interacção cadeia-solvente-cadeia anteriormente existente.

Tem particular interesse o estudo da fotodegradação de corantes em celulose seca e húmida, uma vez que este efeito adverso tem importância para a indústria têxtil [37]. Sabemos hoje que um aumento de humidade acarreta uma diminuição de resistência à fotodegradação de muitos corantes, e isto quer para o algodão, quer para outros polímeros onde o corante pode estar adsorvido ou covalentemente ligado [37-39], como a lã embora em menor grau, uma vez que neste caso o mecanismo de degradação é normalmente reductivo,

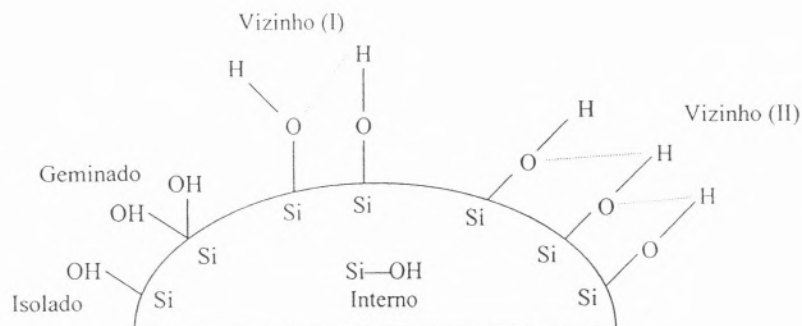


Fig. 5 - Silanóis na estrutura da sílica.

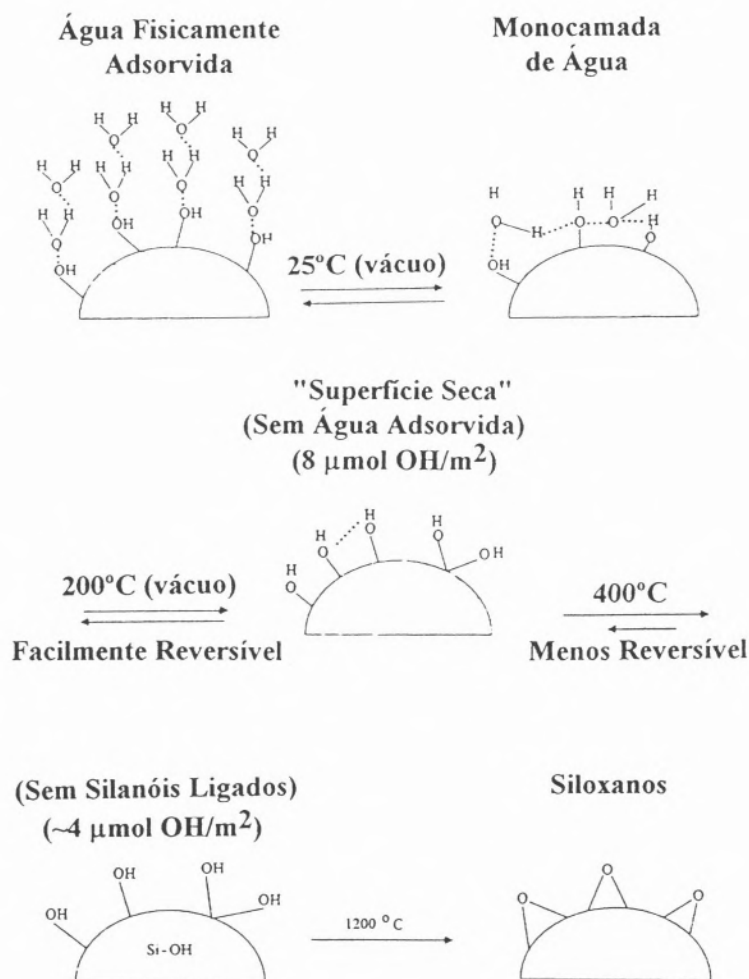


Fig. 6 - Pré-tratamentos para activação da sílica.

enquanto que na celulose é usualmente oxidativo.

Sílica.

As sílicas porosas são formas granulares de sílica amorfa, contendo uma rede complexa de poros microscópicos que atraem e retêm água ou solventes orgânicos por meio de adsorção física [40-46]. A sílica porosa tem uma estrutura esponjosa, da qual resulta uma elevada área superficial que varia enormemente com o tamanho do poro (20 a 750 m² g⁻¹). Esta área superficial corresponde essencialmente à área interna das paredes dos poros. O tamanho médio do poro é normalmente obtido por medidas de área superficial. Dado que mesmo os poros mais pequenos são maiores que a maioria das moléculas, embora da mesma ordem de grandeza, não é de estranhar a ocorrência de restrições quanto à mobilidade. A superfície da sílica porosa contém grupos silanóis (Si-OH) e si-

loxanos (Si-O-Si). Os silanóis são considerados fortes locais de adsorção, enquanto que os siloxanos são considerados hidrofóbicos [40, 44]. Os silanóis podem ocorrer isolados, vizinhos ou geminados e estar ligados por ligações de hidrogénio à água superficial.

A Figura 5 apresenta esquematicamente os diferentes tipos de silanóis existentes na sílica.

Os trabalhos iniciais de Snyder e Ward (1966) [40] atribuíam maior capacidade de adsorção a silanóis vizinhos aos pares, sendo estes os centros activos responsáveis pela adsorção de sondas à superfície da sílica. Actualmente sabe-se através de estudos de dessorção térmica programada que são os silanóis isolados os mais activos na superfície da sílica. Os silanóis ligados por pontes de hidrogénio têm uma energia de dessorção de 50-60 kcal mol⁻¹ e os isolados de ~90 kcal mol⁻¹ [46].

Um aquecimento moderado em vácuo (100-120 °C) conduz à remoção da quase totalidade da água fisicamente adsorvida. A última monocamada de água adsorvida só é no entanto removida para uma temperatura de activação da ordem dos 200 °C. O uso de temperaturas mais elevadas (200-1000°C) conduz à remoção da água quimicamente ligada [44] (ver Figura 6).

Da importância dos grupos hidroxilo, do ponto de vista do processo de adsorção superficial, decorre que quanto maior a percentagem de silanóis activos por unidade de área superficial, maior a eficácia do processo de adsorção. As sílicas de pequenos poros apresentam maior percentagem de silanóis activos do que as de maior poro [40, 41, 44]. Detectou-se nestas superfícies a formação de conforméros de alguns corantes, dependente quer do tamanho do poro quer do corante em si [29].

Silicalite.

As silicalites são formas muito específicas de zeólitos pentasilicos de pequeno tamanho de poro e, ao contrário dos zeólitos de alumino-silicatos apresenta um carácter hidrofó-

co e organofílico acentuado. Internamente apresentam canais lineares de secção elíptica (5.7×5.1 Å), que se cruzam com canais em zig-zag de secção quase circular (5.40±2 Å) no caso da silicalite I ou lineares no caso da silicalite II [47, 48]. São caracterizadas pela quase total ausência de alumínio na estrutura, enquanto que os zeólitos ZSM-5 e ZSM-11, embora estruturalmente análogos, apresentam razões Si/Al inferiores [42, 48]. A hidrofobicidade daqueles materiais decorre da ausência de unidades AlO₂ na estrutura cristalina.

As silicalites são usadas para remoção de compostos orgânicos do seio da água ou de fumos de origem industrial. A inclusão de moléculas orgânicas nos canais impõe restrições conformacionais significativas. A dimensão reduzida do próprio canal permite usar este material com fins selectivos em cromatografia [47b].

3. ALGUMAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA OS ESTUDOS DE FOTOQUÍMICA DE SUPERFÍCIES

3.1. Espectros de reflectância difusa no estado fundamental (UV-Vis-IVP).

Os espectros de absorção do estado fundamental de amostras sólidas opacas podem obter-se de um modo semelhante ao usado para obtenção de espectros de absorção de amostras transparentes. No segundo caso usa-se a lei de Beer e determinam-se as absorvâncias em função do comprimento de onda. No caso de amostras sólidas, e pelo uso de uma esfera integradora, determinam-se reflectâncias (R) em função do comprimento de onda, após calibração do sistema. Um difusor ideal tem reflectância unitária (na prática usa-se, por exemplo, sulfato de bário ou óxido de magnésio, muito puros, que apresentam R~0.98±0.02 na gama de 200 a 900 nm) e carvão, em partículas finas, que apresenta R~0. Alternativamente pode recorrer-se

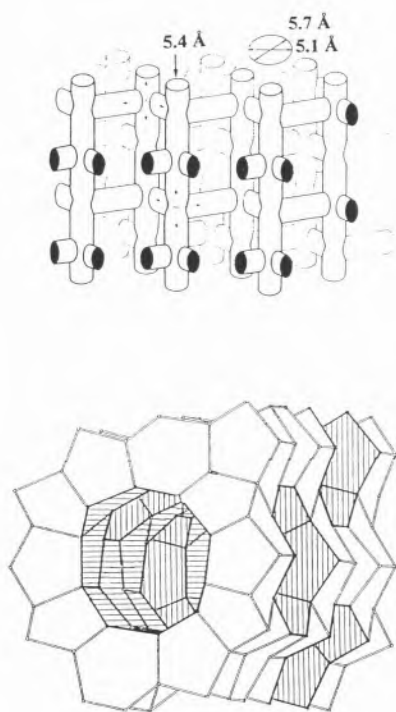


Fig. 7 - Estrutura dos canais da silicalite.

ao uso de padrões comerciais calibrados para o branco e para o preto.

A celulose microcristalina apresenta reflectâncias que se aproximam da unidade no visível (Vis) e infravermelho próximos (IVP) mas têm absorções significativas no ultravioleta (UV). A sílica e a silicalite apresentam igualmente reflectâncias próximas da unidade no Vis e IVP e até a sua absorção no UV é mais reduzida que a da celulose. No caso das sílicas com diferentes porosidades, mas com a mesma granulometria, detectaram-se variações significativas de reflectância.

Consideremos que I e J são os fluxos de luz incidente e dispersa, na mesma direcção e em sentido inverso. O fluxo incidente, I, diminui à medida que penetra na amostra sólida quer porque há absorção de radiação quer porque as partículas dispersam a luz; por outro lado, I é aumentado com a dispersão de J. O fluxo de luz dispersa, J, emergente tem uma variação análoga mas no sentido oposto, como se pode ver na Figura 9 [49, 50].

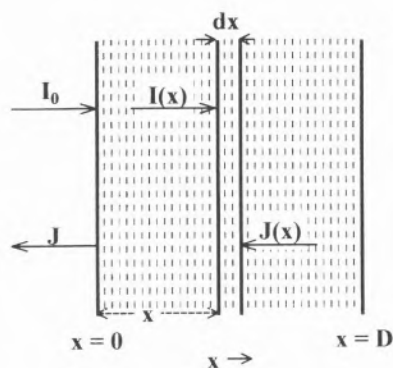


Fig. 9 - Representação esquemática dos feixes de luz incidente (I) e dispersa (J).

pelo que

$$dI(x) = - (K+S) I(x) dx + S J(x) dx \quad (3)$$

$$dJ(x) = + (K+S) J(x) dx - S I(x) dx \quad (4)$$

onde o coeficiente de absorção é K, e o de dispersão é S. A lei de Lambert-Beer, para meios transparentes e homogêneos, obtém-se com facilidade considerando que não existe dispersão, ou seja, fazendo $S = 0$, pelo que

$$dI(x) = - K I(x) dx \quad (5)$$

e portanto $I = I_0 \exp(-Kx)$, onde $K = \epsilon C$, sendo ϵ o coeficiente de absorção neperiano e C a concentração da espécie absorvedora.

Kubelka e Munk estabeleceram em 1948 que para um difusor ideal e para amostras opticamente densas, ou seja, todas aquelas em que um aumento da espessura não faz variar a reflectância da amostra, a reflectância R é dada por:

$$R = J / I_0 \quad (6)$$

e R está relacionada com K e S pela função de remissão, F(R)

$$F(R) = (1-R)^2 / (2R) = K/S \quad (7)$$

em que

$$K(\lambda) = 2 \epsilon(\lambda) C. \quad (8)$$

sendo agora $K = 2 \epsilon C$, onde o factor dois dá conta do aumento médio de

distância percorrida pela luz de excitação no difusor ideal.

A função de remissão varia linearmente com o número de cromóforos que absorvem na amostra sólida considerados uniformemente distribuídos. K e S são independentes da profundidade de penetração da luz na amostra. Para amostras opticamente espessas, temos que

$$I(x) = I_0 \exp(-b S x) \quad (9)$$

$$J(x) = R I_0 \exp(-b S x) \quad (10)$$

onde $b = [(1 / 2R) - R]$, pelo que se define a profundidade de penetração da radiação incidente x_0 como:

$$x_0 = 1 / bS \exp(-x/x_0) \quad (11)$$

para que $I(x_0) = I_0 \exp(-x/x_0)$ e $I(x_0) = I_0 e^{-1}$.

Se uma amostra tiver mais de um cromóforo a absorver, para amostras opticamente densas podemos escrever

$$K(\lambda) = K_B + 2 \sum_i \epsilon_i(\lambda) C_i \quad (12)$$

onde K_B diz respeito ao substrato. Daqui resulta que uma reacção fotoquímica após irradiação do cromóforo adsorvido pode seguir-se temporalmente por um espectro de diferença.

$$\Delta K = S [F(R)_{\text{irradiado}} - F(R)_{\text{não irradiado}}] \quad (13)$$

3.2. A luminescência induzida por laser com resolução temporal

Os sistemas de matriz de díodos acoplados a fontes de excitação laser, monocromáticas e de alta fluência, são actualmente uma forma muito atractiva e rigorosa de fazer estudos de luminescência resolvida no tempo. As amostras sólidas opacas obrigam à utilização de geometrias de reflexão, como se mostra na Figura 10. A reflexão especular deve ser evitada de modo a não danificar o detector, que é o coração deste sistema.

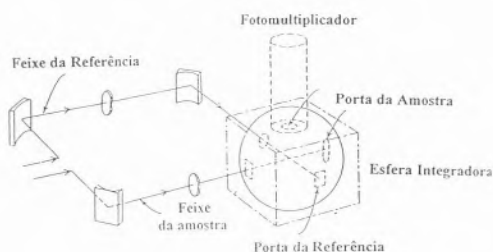
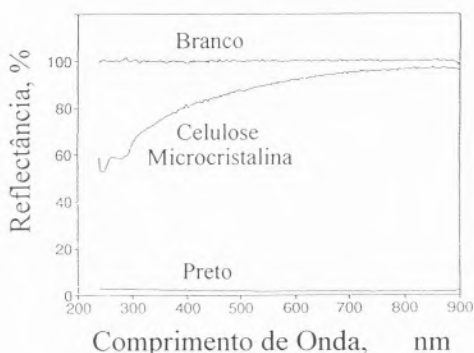


Fig. 8 - Espectros de reflectância difusa no estado fundamental.

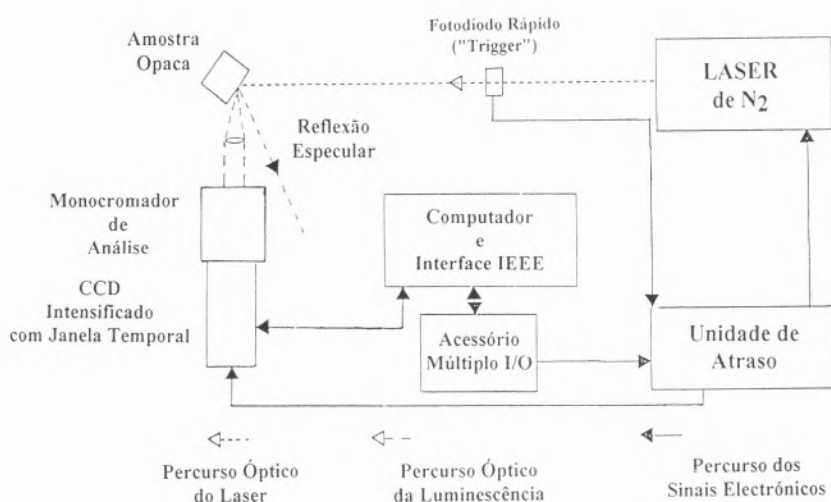


Fig. 10 - Luminescência induzida por laser.

Num passado recente no nosso laboratório passámos a usar um "Charge-Coupled-Device" com intensificador de sinal e janelas tempo-

rais (janela temporal mínima de cerca de 2 ns). Este detector possui uma matriz de díodos (512x128 "pixels") na gama espectral do UV-Vis-

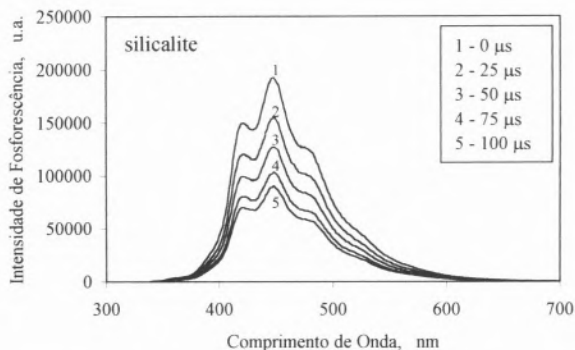
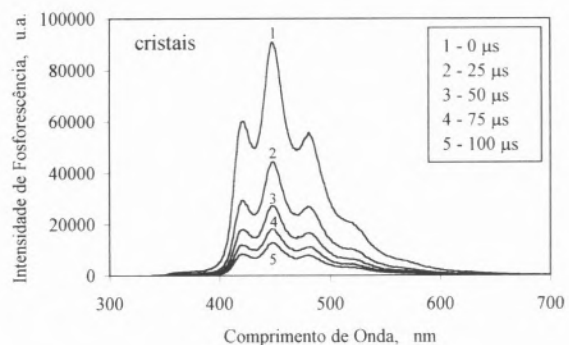


Fig. 11 - Espectros de emissão resolvidos no tempo de a) Cristais de BZP; b) BZP incluída em silicalite.

IVP que permite traçar, com um só impulso do laser, espectros de fluo-rescência ou de fosforescência na gama espectral citada.

O fotodiodo rápido mede o tempo de disparo do laser ($t = 0$), a partir do qual se fazem leituras intensificadas ou não, consoante o sinal a detectar. A unidade de atraso permite, com precisão de picosegundo, atrasar, de um modo pré-programado, as sucessivas leituras da luminescência das amostras e traçar espectros resolvidos no tempo e decaimentos temporais. É assim possível separar a luminescência pronta da atrasada e, portanto, obter espectros de fosforescência e de fluorescência com um só sistema sem recorrer aos métodos clássicos [2].

Apresenta-se na Figura 11 a emissão de fosforescência de cristais de benzofenona (BZP) e benzofenona incluída em canais de silicalite obtidos à temperatura ambiente e com resolução temporal (igual nos dois espectros) na gama da dezena de microsegundo.

É manifesta a redução dos processos bimoleculares no caso da inclusão em silicalite. Um só sistema permite em simultâneo a obtenção de informação espectroscópica e cinética rigorosa com resolução temporal na gama do nanosegundo ao segundo e na gama espectral do UV-Vis-IVP.

3.3. A fotólise por impulso de laser em modo de reflectância difusa.

No início dos anos 80, F. Wilkinson e colaboradores conseguiram demonstrar que a técnica de fotólise por impulso de laser podia também ser aplicada a amostras opacas [1, 13, 20], permitindo assim a realização de um considerável número de estudos fotoquímicos em sistemas heterogêneos, muitos dos quais são opacos. Exemplos disso, as reacções fotoquímicas em espaços confinados, os estudos de moléculas orgânicas adsorvidas ou incluídas em superfícies com acção catalítica, estudos de corantes adsorvidos ou covalentemente ligados a fibras naturais e sintéticas, entre muitos outros.

Tudo indica que a reflectância difusa de laser venha a ter, no estudo de reacções fotoquímicas em meio heterogéneo, um papel pelo menos tão importante como o que a fotólise em modo de transmissão tem tido para o estudo de reacções fotoquímicas em meio homogéneo.

A técnica baseia-se no estudo das modificações introduzidas pela absorção dos transientes gerados por um impulso de um laser na luz analisadora detectada em modo de reflectância difusa.

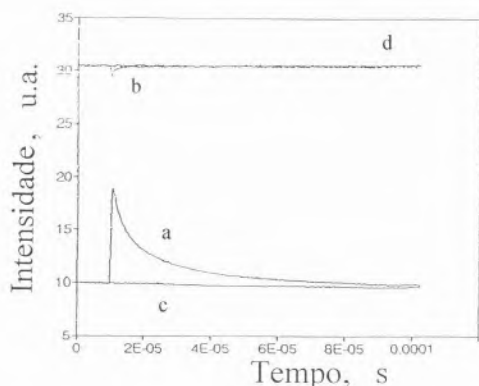


Fig. 12 - a) Absorção transiente de cristais de BZP; b) emissão transiente; c) linha de base; d) linha de topo.

O equipamento usado é idêntico ao dos estudos em transmissão, mas agora utiliza-se uma geometria de reflexão, encontrando-se a luz analisadora e a luz detectada do mesmo lado da amostra. Tal como na fotólise de relâmpago convencional os transientes agora obtidos são espectros de diferença, isto é, a absorção determinada experimentalmente reflecta a diferença de absorção no estado excitado e no estado fundamental para uma dada espécie, a cada comprimento de onda analisado, que depende dos coeficientes de extinção molar do estado excitado e do estado fundamental. É, em muitos casos, importante a correcção da emissão (obtida pelo disparo exclusivo do laser) que aparece de modo subtractivo relativamente ao transiente de absorção.

Para além do desenvolvimento da técnica de fotólise por impulso de laser em modo de reflectância difusa

na gama temporal do nanosegundo ao segundo [1, 13, 20], Wilkinson et al foram os primeiros autores a publicar espectros de absorção transiente de materiais opacos no domínio temporal do picosegundo [51].

Na fotólise por impulso de laser em modo de reflectância difusa, os cromóforos excitados após o disparo do laser estão normalmente distribuídos de um modo homogéneo. Tratamentos teóricos (Kessler e colab. [13] e Oelkrug e colab. [52]) mostraram que existem dois tipos limite de perfil de concentração produzidos, nomeadamente um que decresce exponencialmente em função da profundidade de penetração da radiação incidente e outro perfil homogéneo, como se mostra na Figura 13.

Este último caso encontra-se para grandes fluências do laser (em moles de fótons por cm^2) e pequenas concentrações de espécies absorvedoras no estado fundamental (curva 4) [20]. Há, neste caso, uma conversão total do estado fundamental em transiente até uma certa profundidade de abaixo da superfície irradiada.

Para baixas percentagens de conversão (altas concentrações de absorvedores no estado fundamental, baixas fluências de laser) a concentração de transientes decresce exponencialmente (curva 1). Nestas condições, uma representação de ΔR_T em função do tempo é uma medida da concentração do transiente para amostras pouco concentradas.



Fig. 13 - Perfis de concentração da espécie excitada em função da profundidade de penetração da radiação de excitação laser.

$$\Delta R_T(t) = [1 - R_T(t)] = [R_B - R(t)] / R_B \quad (14)$$

em que R_B é a reflectância do substrato antes do disparo do laser e $R(t)$ é a reflectância no instante t após a excitação.

Para o caso de amostras mais concentradas, a variação da função de remissão, antes e depois do disparo do laser, é dada pela aplicação da função de remissão

$$\Delta F [R(t)] = F[R(t)] - F(R_B) \quad (15)$$

$$\text{e como } K(t) = F[R(t)] S =$$

$$= K_B + 2\varepsilon_G C_G + 2^* C^*,$$

$$K(0) = F(R_B) S =$$

$$= K_B + 2\varepsilon_G C_0 \text{ e } C_0 = C_G + C^*$$

em que G representa o estado fundamental, K_B o coeficiente de absorção do substrato e o asterisco designa o estado excitado, vem imediatamente

$$\Delta F [R(t)] = 2 (\varepsilon^* - \varepsilon_G) C^* / S \quad (16)$$

o que justifica o aparecimento de pontos isobésticos nos espectros de absorção transiente.

O decaimento apresentado na Figura 12 é da benzofenona (cristais) e diz respeito a um dado comprimento de onda de análise. Considerando todos os comprimentos de onda onde a espécie excitada absorve e escolhendo tempos de análise na curva de decaimento apropriados, podem construir-se espectros de absorção tripleto-tripletto como o da Figura 14, referente a cristais de benzofenona que nos dão, em simultâneo, informação espectroscópica e cinética das amostras opacas.

É evidente que o traçado de espectros resolvidos no tempo como os apresentados na figura acima permitem o estudo de reacções químicas em superfícies, desde que a escolha das escalas temporais seja adequada.

No caso da Figura 14 apresentase a absorção tripleto-tripletto de microcristais da benzofenona obtida à temperatura ambiente, publicada pela primeira vez por Wilkinson e colaboradores em 1984 [13]. Vê-se claramente pelo espectro apresentado que o decaimento inicial é mais



Fig. 14 - Espectro de absorção resolvido no tempo de cristais de BZP.

rápido que a tempos longos, ocorrendo a desexcitação total na casa das dezenas de microsegundo. A cinética é mista de 1ª e 2ª ordem, com máximo de absorção a cerca de 540 nm. A emissão de fosforescência, também à temperatura ambiente, evidencia igual cinética de decaimento.

Após o disparo do laser, o transiente assim gerado decai. Considerando um processo unimolecular de decaimento, a concentração de espécie excitada decai exponencialmente de acordo com

$$C^*(t) = C^*(t=0) \exp(-k_1 t) \quad (17)$$

pelo que, usando pequenas intensidades de excitação, $[1-R_T(t=0)] \leq 0.10$ e a concentração de transientes é proporcional a $(1-R_T)$. Então

$$\ln [1-R_T(t)] = \ln [1-R_T(t=0)] - k_1 t \quad (18)$$

O uso de altas intensidades de excitação gera camadas opticamente densas de transientes homogênea-mente distribuídos, pelo que é necessário agora usar a função de Kubelka-Munk para analisar o decaimento, e a equação (6) transforma-se em

$$\ln \{F[R(t)] - F(R_B)\} = \ln \{F[R(t=0)] - F(R_B)\} - k_1 t \quad (19)$$

equação usualmente utilizada para qualquer análise primária de dados, que prevê uma relação linear de $\ln \{F[R(t)] - F(R_B)\}$ com o tempo, a partir da qual se pode determinar k_1 . Para a análise de casos mais complexos usa-se igualmente $[1-R_T(t)]$ ou $F[R(t)]$ consoante os perfis de con-

centração específicos, e a cinética de decaimento em questão [52, 30a, 53].

3.4. Outras técnicas para estudos de superfícies.

Já referimos no parágrafo 1 algumas das técnicas que têm sido usadas por numerosos autores para estudos de fotoquímica em superfícies.

Sublinhamos aqui que a espectroscopia de fotoelétrão de raios X (XPS) é uma muito importante técnica de caracterização de superfícies pois analisa as primeira 10 a 20 camadas atômicas, fornecendo informação sobre a composição e concentração elementares, bem como quanto a interações intermoleculares sonda-superfície. Recentemente [36, 28] esta técnica permitiu obter informações decisivas relativamente a cianinas e rodaminas fisicamente e/ou covalentemente ligadas a celulose.

De igual modo o infravermelho (IV) com transformada de Fourier (FTIR) e em especial a absorção de IV em modo de reflectância difusa para o estudo de superfícies opacas que dispersam a radiação incidente (DRIFT), revelou-se da maior importância para o estudo das interações específicas de vários cromóforos no seio de diferentes substratos [54, 30b, 30f]. A extensão desta técnica à absorção resolvida no tempo (fotólise por impulso de laser com detecção no IV) virá a ter um papel de grande relevo a curto prazo na fotoquímica de superfícies [55, 54], nomeadamente no esclarecimento de mecanismos reaccionais.

É de referir ainda estudos em superfícies usando a ressonância magnética nuclear para sólidos, e as técnicas de espectroscopia Raman.

4. ALGUNS EXEMPLOS: FOTOQUÍMICA DE CETONAS, CORANTES E OUTRAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM SUPERFÍCIES.

4.1. A fotoquímica da benzofenona adsorvida em celulose microcristalina,

na silicalite e na sílica.

Formação de pares de radicais geminados em superfícies.

A aplicação da metodologia respeitante aos espectros de reflectância difusa no estado fundamental apresentada em 3.1 conduziu a resultados algo surpreendentes quando se estudou a BZP adsorvida em celulose microcristalina, usando quer o método de evaporação forçada quer o de equilíbrio [30a e resultados não publicados do autor].

Assim, a utilização de solventes polares próticos e apróticos (metanol, etanol, acetonitrilo, acetona) e até mesmo apolares como o dioxano, induz deslocamentos hipsocrômicos na transição $n \rightarrow \pi^*$ da BZP, relativamente à situação de utilização de solventes como o benzeno, o iso-octano ou o diclorometano onde estas bandas de absorção aparecem deslocadas para o vermelho e apresentando até alguma resolução vibracional. Estes factos decorrem da maior ou menor capacidade dos vários solventes usados contribuírem para o inchamento da matriz polimérica [30a, 25b, 26], quebrando as ligações cadeia-cadeia e formando ligações cadeia-solvente-cadeia. Deste modo a sonda pode penetrar mais ou menos no seio da matriz, ou ficar à sua superfície formando microcristais. A BZP pode ser assim usada como sonda para analisar a capacidade de diferentes solventes para incharem a celulose.

As consequências deste maior ou menor contacto íntimo da BZP com as cadeias celulósicas são também notáveis quanto ao comportamento fotoquímico da sonda. Assim, o espectro de absorção resolvido no tempo do sistema BZP/celulose/diclorometano onde a sonda se depositou à superfície apresenta características quer cinéticas quer espectroscópicas dos microcristais de BZP, enquanto que no caso do etanol ou de outros solventes que incham a celulose, assiste-se à formação do radical cetilo da BZP, com um tempo de vida bem mais longo do que o tripleto da BZP [30a, 34], e com um máximo de absorção transiente a cerca de 560 nm.

Outro exemplo de fotoquímica da benzofenona no seio da celulose microcristalina é dado pela formação de pares geminados de radicais formados por co-adsorção de BZP e 2,4,6-trimetilfenol, também no seio da celulose microcristalina (ver Figura 15).

O espectro de absorção medido logo após o disparo do laser evidencia claramente a formação quer de BZPH*, quer do radical fenóxido PO* assim formado [53a]. O estudo da cinética da recombinação geminada destes radicais evidencia quer componentes curtas (~10 μs), quer longas (~100 μs), com um padrão de multi-exponencialidade que reflecte a heterogeneidade e locais de adsorção experimentados pelo par radicalar. A celulose assegura uma baixa mobilidade de ambos os radicais, que estão essencialmente a formar um par de contacto. Não se detectou neste caso efeito da aplicação de um campo magnético exterior.

Outro exemplo interessante da influência do adsorvente é dado pela inclusão de sondas como a β-fenilpropiofenona (β-PP) nos canais hidrofóbicos da silicalite. É conhecido da literatura que esta molécula em solução pode apresentar diferentes conformações. Acontece que naquelas em que o grupo fenilo se aproxima do carbonilo, ocorre rapidamente a desexcitação intramolecular do tripleto excitado desta molécula [12],

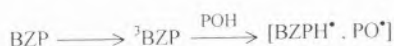
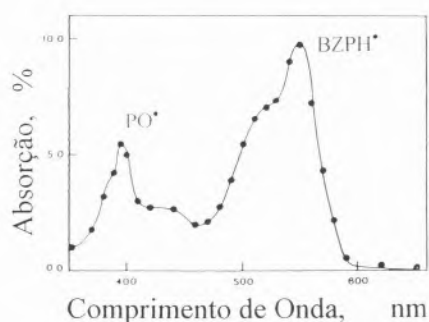


Fig. 15 - Recombinação geminada de pares de radicais.

de tal modo que o tempo de vida em solução é de cerca de um nanossegundo. A inclusão da molécula nos canais de silicalite permite ao carbonilo excitado viver durante alguns microssegundos [30d], como o mostram os espectros de emissão resolvidos no tempo apresentados na Figura 16.

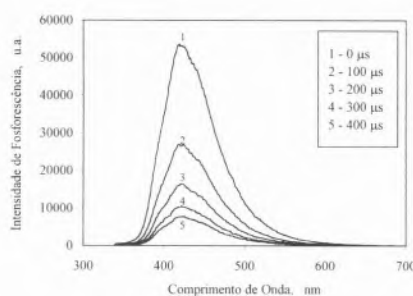


Fig. 16 - Espectro de fosforescência à temperatura ambiente da β-fenilpropiofenona (β-PP) incluída nos canais de silicalite.

Saliente-se que esta emissão de fosforescência foi obtida à temperatura ambiente e que as amostras não foram sequer desoxigenadas. A difusão do oxigénio no seio dos canais do zeólito já ocupados pela β-PP é de tal modo reduzida que este não extingue os tripletos excitados da β-PP.

A inclusão da β-PP no seio da celulose microcristalina permitiu de igual modo detectar o cetilo desta cetona neste substrato, contrastando com a sua inércia fotoquímica em solução [30e].

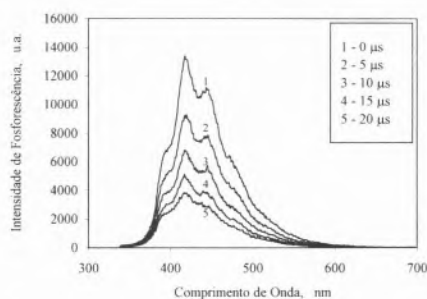


Fig. 17 - Espectro de fosforescência à temperatura ambiente da acetofenona incluída nos canais de silicalite.

A Figura 17 apresenta a emissão de fosforescência da acetofenona incluída nos canais de silicalite, também obtida à temperatura ambiente. O menor tempo de vida quando comparado com a β-PP evidencia menor grau de imobilização desta sonda na silicalite, certamente por razões ligadas ao seu menor volume cinético.

4.2. Transferência de energia em superfícies: os casos da benzofenona / 2-metilnaftaleno, benzofenona / oxazina e acetonaftona / laranja de acridina.

Daremos agora alguns exemplos de estudos de absorção tripleto-tripletto em superfícies relevantes, começando pelo primeiro estudo de transferência de energia realizado com o auxílio da fotólise por impulso de laser em modo de reflectância difusa: transferência tripleto-tripletto da benzofenona (BZP) para o naftaleno (N) [11], co-adsorvidos em sílicas de diferentes porosidades. Assim, Turro e colab. observaram o aparecimento da absorção do tripleto do naftaleno (N) com um máximo a cerca de 400 nm, após excitação selectiva da BZP a 355 nm. De igual modo os autores apresentam a espectro de absorção $T_1 \rightarrow T_n$ da BZP na ausência de N. O aumento das constantes de velocidade de decaimento da BZP determinadas na presença de sucessivos aumentos da concentração de N, evidenciando a natureza dinâmica do processo de extinção da BZP pelo N na superfície da sílica. Os autores apresentam também estudos cinéticos para duas sílicas, de 255 Å e 95 Å de poro, que aparentam maior eficiência de extinção na sílica de maior porosidade. Usando, no entanto, concentrações em termos de moles de sonda por unidade de área superficial (determinada por medidas de N_2 -BET), aparentemente as constantes de velocidade dos processos de extinção são semelhantes [11].

Estudos semelhantes foram realizados por nós para os sistemas benzofenona/1-metilnaftaleno (BZP/

(1MN) [56], benzofenona / oxazina 725 (BZP/OXZ) [32] e acetonaftona / laranja de acridina (ACN/LA) [33], todos co-adsorvidos em celulose. Mostram-se nas Figuras 18 alguns desses resultados:

O sistema BZP/1MN foi objecto de estudo quer em solução (acetoneitrilo), quer com o doador e aceitante co-adsorvidos em sílica, e na celulose microcristalina [56]. Em todos os casos, mantendo constante a con-

centração da BZP e aumentando a concentração de 1MN evidencia-se claramente a formação da banda de absorção transiente $T_1 \rightarrow T_3$ situada a cerca de 420 nm, característica do tripleto do derivado de naftaleno. Em solução o processo de transferência de energia é controlado por difusão. Nas superfícies em questão é essencialmente estático.

A quantificação rigorosa da absorção directa da radiação de excitação pelo soluto (curvas A e B da figura 19) e ainda da transferência não radiativa (curva C), foi feita pela primeira vez nos estudos dos sistemas BZP/OXZ [32] e ACN/LA [33].

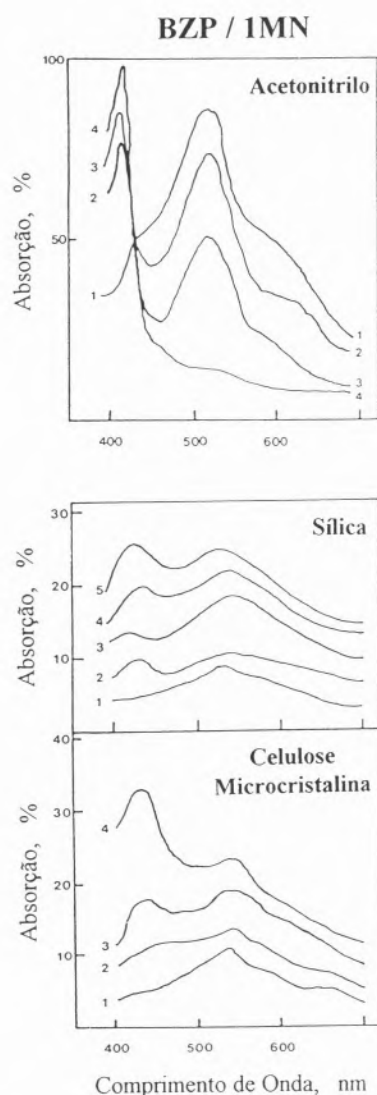


Fig. 18 - Transferência de energia BZP/1-Me-Naftaleno em acetoneitrilo, em superfície de sílica de 150 Å de poro e incluída no seio da celulose microcristalina.

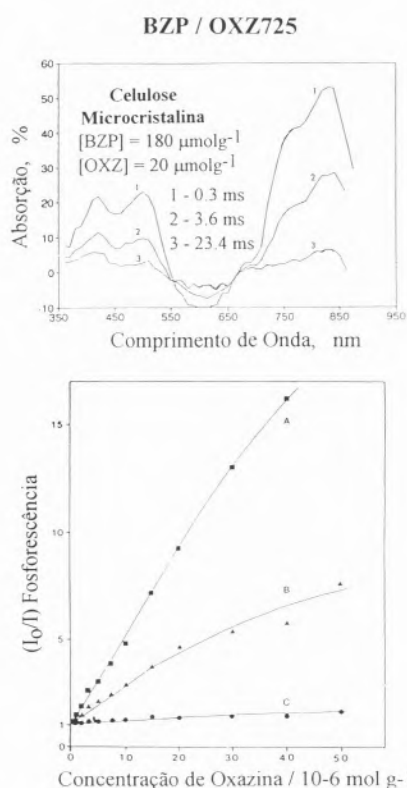


Fig. 19 - Transferência de energia BZP/Oxazina 725 no seio de celulose microcristalina.

Mostrou-se que um modelo simples de extinção estática, em que existem dois tipos de BZPs, as que têm um vizinho aceitante e sofrem extinção e aquelas que não têm vizinho e não sofrem extinção, é suficiente para interpretar os resultados experimentais.

Saliente-se que quer a laranja de acridina quer a oxazina 725 apresentam fluorescência com atraso, no primeiro caso por excitação directa e sensibilizada, no segundo caso apenas por sensibilização [33, 32].

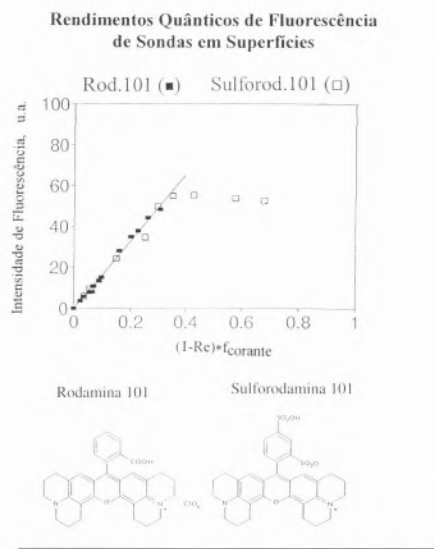
Com bases em todos estes estudos estabeleceu-se inequivocamente a natureza estática do processo de transferência de energia no seio da celulose. De igual modo se evidenciou a ausência de efeito de extinção do oxigénio nos tripletos do doador directamente excitado, ou nos tripletos dos aceitantes gerados pelos mecanismos de sensibilização.

4.3. A determinação de rendimentos quânticos de emissão em superfícies. A influência da agregação. Aplicação a corantes.

A determinação quantitativa rigorosa do rendimento quântico de emissão da luminescência de corantes ou outras moléculas adsorvidas em substratos sólidos é um problema importante, embora de abordagem difícil. Obriga à determinação da luz absorvida pela amostra ao comprimento de onda de excitação, ao uso de substâncias de referência apropriadas, a um estudo rigoroso da agregação da sonda que pode afectar profundamente a emissão, ao conhecimento da extensão da auto-absorção e ainda à possível existência de efeitos de extinção por concentração.

O problema foi por nós abordado através de um estudo detalhado que envolveu as rodaminas 101 e 6G adsorvidas em celulose microcristalina que podem ser usadas como referências [27], e posteriormente aplicado a outros corantes e superfícies [57, 28, 29, 35, 36].

Na Figura 20 mostram-se as rectas de calibração por nós obtidas e



Solução

$$I_F(\lambda_{em.}) = C \phi_F I_0(\lambda_{exc.})(1-10^{-\epsilon cl})$$

$$\phi_F^u = \phi_F^s \frac{I_F^u I_0^s \lambda(exc.) (\epsilon cl)^s}{I_F^s I_0^u \lambda(exc.) (\epsilon cl)^u}$$

Sólidos

$$I_F(\lambda_{em.}) = C \phi_F I_0(\lambda_{exc.})(1-R) f$$

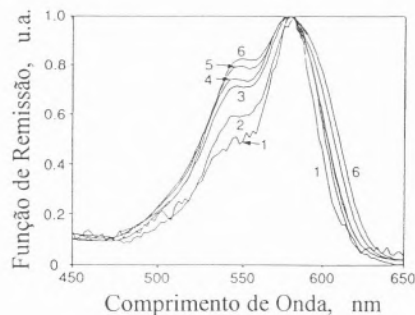
$$\phi_F^u = \phi_F^s \frac{I_F^u (1-R^s) f^s I_0^s \lambda(exc.)}{I_F^s (1-R^u) f^u I_0^u \lambda(exc.)}$$

R = Reflectância

$$f = \frac{F(R)_{Corante}}{F(R)_{Total}}$$

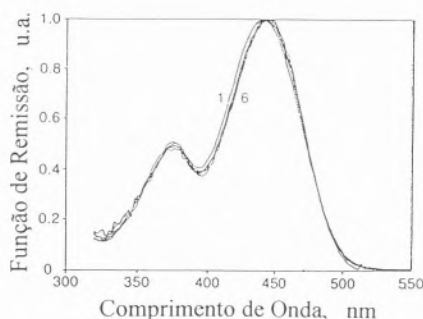
Fig. 20 - Determinação do rendimento quântico da emissão de luminescência de moléculas adsorvidas em substratos sólidos.

correntemente usadas para a determinação de rendimentos quânticos de luminescência de sondas adsorvidas em sólidos em pó (amostras opticamente densas). Salienta-se a necessidade de conhecer, para cada

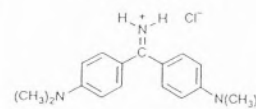


Rodamina 101

- 1 - 0.015 μmol g⁻¹
- 2 - 0.085 μmol g⁻¹
- 3 - 0.43 μmol g⁻¹
- 4 - 0.61 μmol g⁻¹
- 5 - 1.2 μmol g⁻¹
- 6 - 5.8 μmol g⁻¹



Auramina O



- 1 - 0.017 μmol g⁻¹
- 6 - 8.2 μmol g⁻¹

Fig. 21 - Agregação de corantes adsorvidos em celulose microcristalina.

aparelhagem, o perfil de energias de excitação como se demonstrou anteriormente [58].

Sublinha-se também que corantes com rendimentos quânticos de emissão de fluorescência muito baixos em solução, como certas cianinas ou a auramina O, chegam a ter aumentos de rendimentos quânticos de três e quatro ordens de grandeza, à temperatura ambiente, quando a sonda é armadilhada no seio da celulose microcristalina. A rigidificação estrutural imposta pelo hospedeiro conduz a uma drástica redução dos mecanismos de desexcitação não radiativos.

Deste modo verificou-se também que pequenas quantidades residuais de humidade na amostra podem ter um efeito significativo no rendimento quântico de emissão de fluorescência [29, 27b].

Nalguns corantes a agregação é particularmente significativa, como no caso da rodamina 101 (depositada a partir de etanol), apresentado na Figura 21, enquanto que outros corantes como a auramina O, também depositada a partir de etanol,

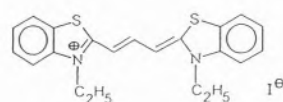
quase não agregam na mesma gama de concentrações [27b].

4.4. A fotoquímica e fotofísica de corantes adsorvidos em celulose microcristalina e sílicas de diferentes porosidades.

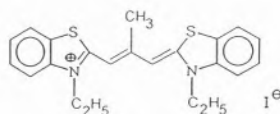
Cianinas

Os estudos fotoquímicos e fotofísicos de cianinas são actualmente um domínio de investigação relevante devido à importância económica destes corantes na fotografia a preto e branco e a cores, como corantes laser, como potenciais sensibilizadores na fototerapia dinâmica do cancro e ainda pela sua aplicação em dispositivos de armazenamento óptico de informação [35].

A agregação de cianinas em substratos electronicamente inertes está exemplificada na Figura 22, onde se apresentam os espectros de reflectância difusa de algumas tiacianinas, nomeadamente a 3,3'-diethyltiacarbocianina (TCC) e a 3,3'-diethyl-9-methyltiacarbocianina (9-Me-TCC).



Iodeto de
3,3'-diethyltiarcobianina
TCC



Iodeto de
3,3'-diethyl-9-methyltiarcobianina
9 - Me - TCC

Evidencia-se claramente no 2º caso quer a formação de agregados em sanduíche (agregados H), com absorção a maiores energias que o monómero do corante, quer também a formação de agregados cabeça-cauda (agregados J) na gama de con-

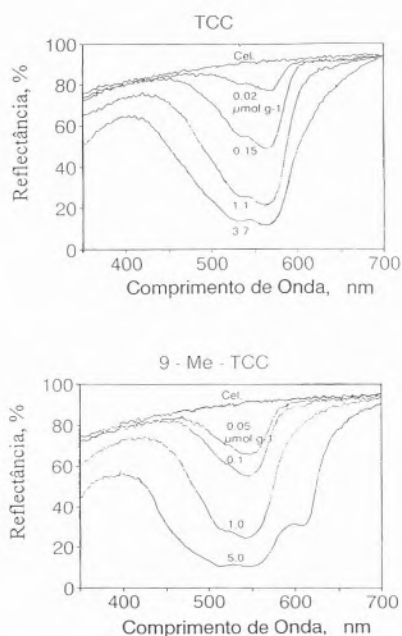


Fig. 22 - Espectros de reflectância difusa de duas tiarcobianinas em função da concentração dos corantes adsorvidos em celulose microcristalina.

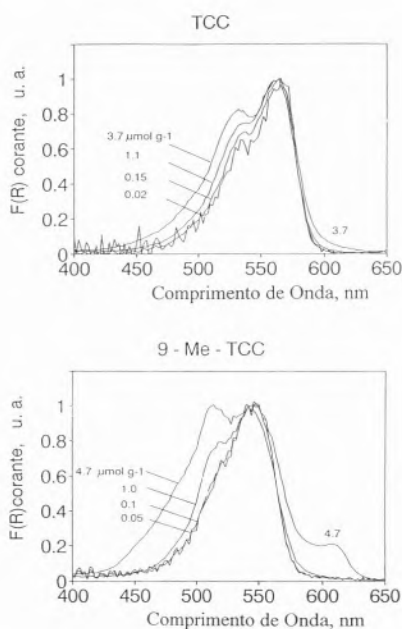


Fig. 23 - Função de remissão das mesmas amostras.

centrações de 5 a 15 µmol por grama de celulose, cuja absorção se situa a cerca de 610 nm. A 3,3'-diethyltiarcobianina já não evidencia a formação de agregados J, mostrando assim que pequenas modificações estruturais podem conduzir a alterações significativas na agregação do corante.

As funções de Kubelka-Munk apresentadas na Figura 23 mostram, de igual modo, que a introdução de um grupo metilo na posição 9 da carbocianina favorece a agregação J. O estudo detalhado da influência da concentração e consequentemente da agregação na emissão de fluorescência destas moléculas é sintetizado nas Figuras 24 e 25.

Assim, para pequenas concentrações de corante, nomeadamente até cerca de 0.5 a 1.0 µmol de corante por grama de substrato, a intensidade de emissão de fluorescência cresce com a luz absorvida pela amostra, ou melhor, com a fracção dessa luz que é absorvida pelo corante na amostra, pois o substrato também frequentemente o faz ao comprimento de onda de excitação. Ao percorrermos a gama de concentra-

ções de 1 a 50 µmol g⁻¹ detectamos um forte decréscimo da intensidade de emissão de fluorescência uma vez que parte dos fotões de excitação são absorvidos pelas formas agregadas do corante (H e J), das quais não se detectou emissão. Teoricamente é possível a extinção da fluorescência dos monómeros pelos agregados H e J, dado que existe sobreposição espectral da emissão do primeiro pelos segundos. No entanto, noutros casos [32, 56] em que foi possível determinar os coeficientes de extinção molar do monómero e do dímero no estado fundamental, a simples consideração das fracções de radiação de radiação absorvidas pelo monómeros (emissivos) e agregados (não emissivos) foi suficiente para a interpretação dos resultados experimentais.

A TCC e a 9-Me-TCC, que em solução etanólica apresentam Φ_F da ordem de grandeza de 0.05, quando armadilhadas no seio da celulose aumentam a sua emissão de fluorescência para Φ_F cerca de 0.95. É conhe-

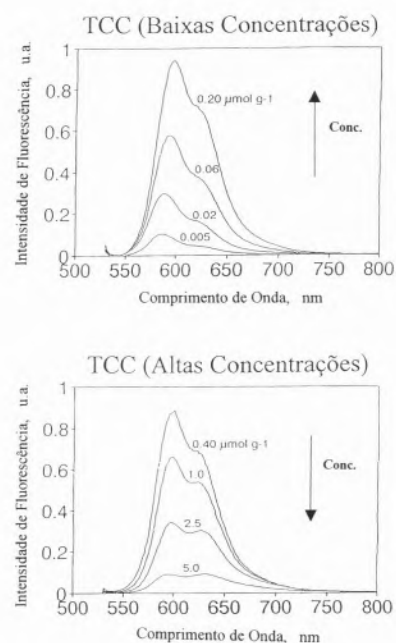


Fig. 24 - Espectros de emissão de fluorescência da TCC em baixas e altas concentrações da sonda na celulose microcristalina.

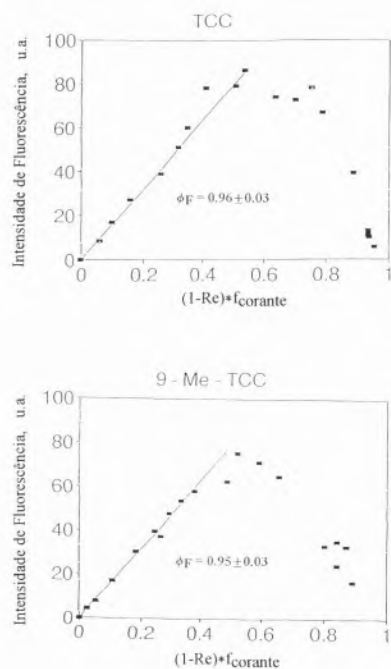


Fig. 25 - Rendimentos quânticos da emissão de fluorescência de TCC e 9-Me-TCC adsorvidas em celulose microcristalina.

cido que a desexcitação não-radiativa de S_1 dos corantes polimetínicos em solução à temperatura ambiente é predominantemente a isomerização trans-cis. Nas cianinas, na forma monomérica e na ausência de impedimentos estereoquímicos, quer os rendimentos quânticos de fluorescência, quer os rendimentos de cruzamento intersistemas são geralmente muito baixos. Quer a TCC, quer a 9-Me-TCC quando no seio da celulose microcristalina apresentam rendimentos de fluorescência quase unitários, como se mostra na Figura 25.

Contrastando com os resultados em estado estacionário algumas amostras destas cianinas apresentam, quando excitadas com lasers de fluência elevada, uma segunda emissão a comprimentos de onda maiores que o respectivo monómero. As Figuras 26 e 27 apresentam esta nova emissão como função da fluência do laser e da concentração da sonda adsorvida para as duas tiacarbocianinas citadas.

Salienta-se que a cianina que forma agregados J não apresenta a nova emissão ou pelo menos ela é extremamente reduzida. O fenómeno ocorre na gama temporal do nanosegundo, ou seja, tem a sua origem nos monómeros do corante.

De igual modo esta nova emissão foi detectada em 2,2'-cianinas e oxacianinas [35, 36]. Os estudos de energia revelaram uma dependência supralinear da energia.

Do conjunto de estudos efectuados concluiu-se que a nova emissão tem origem num fotoisómero criado pela absorção do primeiro fóton, sendo o segundo fóton absorvido por esta espécie, assim criada, o responsável pela nova emissão [35a].

Estudos recentes de picosegundo com laser de elevada fluência ("pump and probe experiments") confirmaram esta interpretação e permitiram determinar o tempo de vida da nova espécie nalguns casos [35c, 35e].

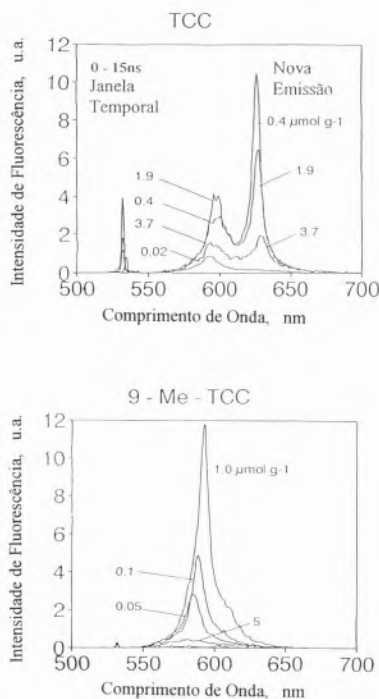


Fig. 26 - Emissão induzida por laser da TCC e da 9-Me-TCC em função da concentração da sonda.

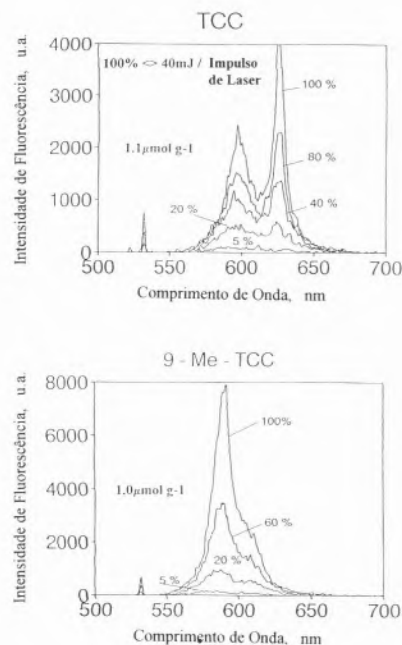


Fig. 27 - Emissão induzida por laser da TCC e da 9-Me-TCC em função da energia do laser.

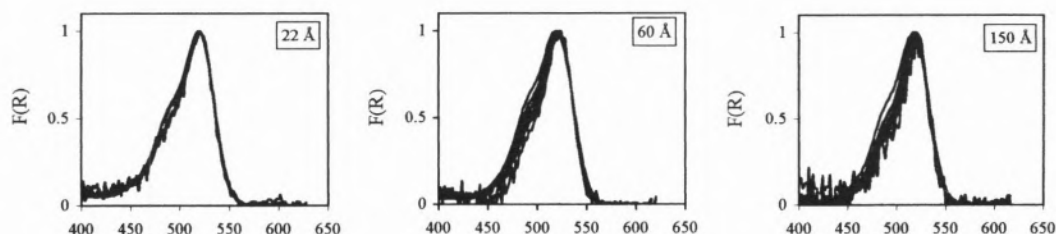
Rodaminas

O estudo iniciado com as rodaminas 101 e 6G adsorvidas em celulose microcristalina foi estendido a outras rodaminas zwitteriônicas (sulforodamina 101 e sulforodamina B) e também a outras rodaminas não rigidificadas (rodaminas B e 3B). Apenas a sulforodamina 101 apresenta ϕ_F unitário, sendo de sublinhar que a presença de humidade nas amostras diminui o ϕ_F em todos estes casos [29].

A sulforodamina 101 e a rodamina 6G foram objecto de um estudo especial, adsorvidas na superfície de sílicas de diferentes porosidades, nomeadamente 22 Å, 60 Å e 150 Å. Apresentam-se nas Figuras 28 e 29 alguns dos resultados desses estudos:

A forma dos espectros de absorção da rodamina 6G adsorvida em sílica quase não varia com o aumento da concentração do corante, ao passo que os espectros do estado fundamental da sulforodamina 101 apresentam uma nova banda de absorção deslocada hipsocromicamente relativamente ao monómero. Esta banda,

Rodamina 6G



Sulforodamina 101

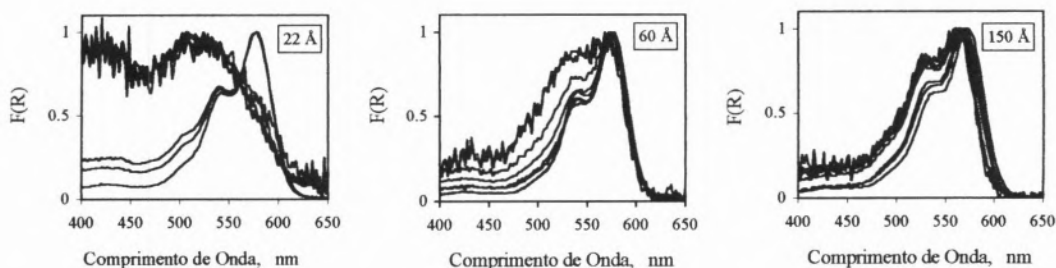


Fig. 28 - Função de remissão de rodaminas adsorvidas em sílica de diferentes porosidades.

intensa para soluções muito diluídas, desaparece à medida que aumentamos a concentração da sonda ou a porosidade da sílica.

Os rendimentos quânticos dos dois corantes apresentam fortes desvios à linearidade (encontrada no caso da adsorção em celulose microcristalina) que varia também com o

poro da sílica e a concentração, como se mostra na Figura 29.

Os resultados apontam para a formação de conforméros não planares no caso da sulforodamina 101, formados por forte interação com a superfície da sílica após activação desta.

4.5. A fotoquímica de um corante rodâmico ligado covalentemente à celulose microcristalina.

Prepararam-se amostras de isotiocianato de rodamina B adsorvido em celulose microcristalina por dois métodos diferentes: por evaporação de solvente, a partir de soluções etanólicas e aquosas, e ainda a partir de soluções aquosas em equilíbrio com o sólido em pó, seguindo um protocolo industrial que se esquematiza na Figura 30.

Nas amostras tingidas o corante fica ligado covalentemente à cadeia polimérica, do modo que se mostra

na mesma figura. Quer as amostras tingidas, quer as amostras depositadas foram lavadas abundantemente, tendo-se verificado em ambos os casos que a quase totalidade do corante reactivo ficou ligado à celulose [28].

Os espectros de reflectância difusa em função da concentração do corante ligado, que se mostram na Figura 31 evidenciam um forte alargamento das bandas de absorção visíveis da rodamina B, mostrando assim em primeiro lugar a heterogeneidade dos locais de adsorção à celulose.

Na Figura 32 compara-se a absorção do monómero do corante em solução etanólica com a absorção no sólido numa amostra tingida e de outra depositada, sendo evidente o forte deslocamento hipsocrômico da tingida, resultante de uma diminuição da conjugação.

Os rendimentos quânticos determinados foram 0.40 ± 0.03 e

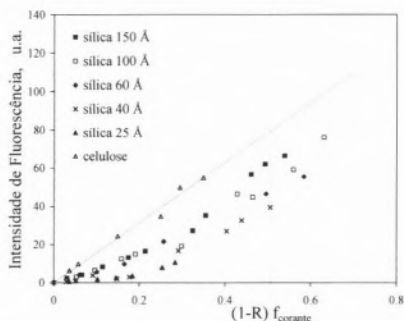
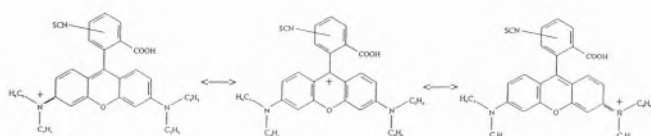


Fig. 29 - Emissão de fluorescência de rodaminas adsorvidas em sílica de diferentes porosidades.

Isotiocianato da Rodamina B - Corante Reactivo



Tingimento da Celulose

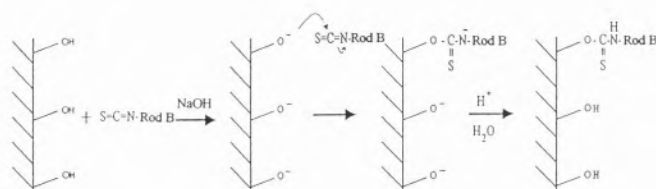


Fig. 30 - Tingimento de celulose com um corante reactivo.

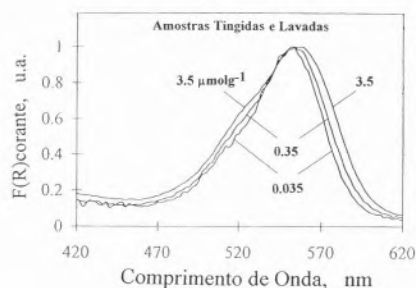


Fig. 31 - Funções de remissão de amostras tingidas e lavadas.

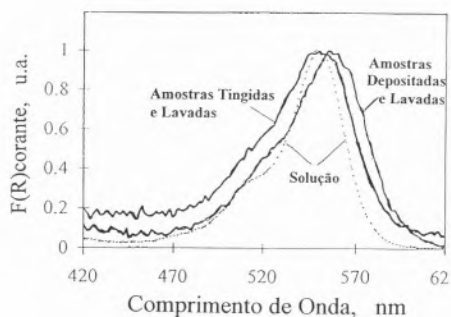


Fig. 32 - Comparação das funções de remissão de amostras tingidas e lavadas e depositadas e lavadas.

0.28 ± 0.03 para as amostras de etanol e água, respectivamente, solventes que incham eficientemente a celulose, enquanto que para as amostras tingidas se determinou ϕ_F apenas sendo 0.10 ± 0.05. Estes valores podem ser comparados com 0.70 ± 0.03 obtido para a rodamina B armadilhada entre as cadeias poliméricas da celulose microcristalina.

Estudos espectroscópicos de fotoelectrão de raios-X mostraram que a densidade de carga positiva nos átomos de azoto no caso das amostras tingidas é menor do que aquela que existe no caso das amostras depositadas, o que mostra a menor participação dos azotos no sistema conjugado [28].

Todos os factos experimentais relatados indicam que a rodamina B apresenta diferentes confórmeros nas amostras tingidas relativamente às depositadas. No primeiro caso, a ligação química ao ancorar o corante à cadeia polimérica leva à formação de confórmeros não planares com menor rendimento quântico de fluorescência e tempo de vida. No caso das amostras depositadas os confórmeros planos predominam, com o conseqüente aumento destes dois parâmetros [28].

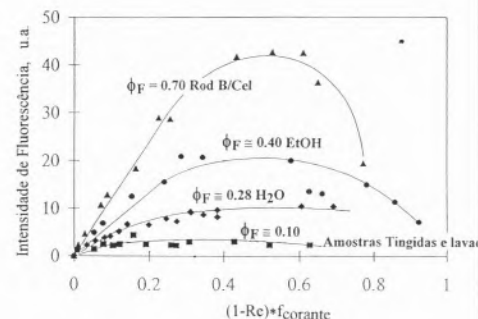


Fig. 33 - Rendimentos quânticos de emissão de fluorescência de amostras tingidas e lavadas e de amostras depositadas e lavadas.

5. CONCLUSÕES E POSSÍVEIS TRABALHOS FUTUROS

Apresentaram-se alguns exemplos da aplicação de técnicas de reflectância difusa a sistemas heterogêneos. Os espectros de absorção e emissão resolvidos no tempo assim obtidos proporcionam uma análise espectroscópica e cinética que permite um estudo seguro de muitas reacções fotoquímicas que ocorrem à superfície dos sólidos.

A conjugação da informação obtida a partir de medidas transientes com a obtida no estudo da absorção no estado fundamental (antes e depois da irradiação das amostras sólidas em muitos casos) permite frequentemente obter informações que não estariam acessíveis por nenhuma das técnicas isoladamente.

Os processos fotoquímicos primários podem assim ser estudados em sistemas opacos e heterogêneos com o uso destas técnicas, sem ser necessário recorrer ao uso dos sistemas modelo clássicos ou seja as amostras transparentes em solução.

Prevê-se num futuro a curto prazo desenvolver ou continuar a desenvolver as seguintes linhas de trabalho:

- Estudos de controle de poluentes ambientais, nomeadamente a identificação e quantificação da degradação de HPAs usando as técnicas de absorção e emissão descritas.

– Estudos de degradação de corantes (nomeadamente corantes reactivos) em celulose, lã e outros polímeros sintéticos, com relevo para o estudo do efeito de oxigénio no seio das fibras.

– Estudo da fotoquímica de cetonas em ambientes confinados, nomeadamente celulosas, ciclodextrinas e zeólitos.

– Estudos de foto-estabilidade de corantes laser.

Sublinha-se também que o cruzamento da informação obtida pela utilização das técnicas de fotoquímica de superfícies descritas no parágrafo 3 com outras técnicas de superfícies como o XPS e o DRIFTS existentes no Laboratório de Técnicas de Superfícies do CQFM se tem revelado particularmente frutuoso na resolução de muitos problemas da Fotoquímica de Superfícies. Nos trabalhos a desenvolver iremos certamente continuar a privilegiar a atitude de usar técnicas que se complementem na clarificação dos sistemas em estudo.

AGRADECIMENTOS

LFVF agradece às colaboradoras Dra. Anabela Sousa de Oliveira e Eng.ª Maria João Lemos a ajuda dada na preparação do manuscrito. De igual modo se agradece aos Professores J.C. Netto-Ferreira, A.M. Rego e M.R. Vieira Ferreira as sugestões e apoio dados.

* Centro de Química-Física Molecular, Complexo Interdisciplinar, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex, Portugal.
(e-mail: LFVieiraFerreira@ist.utl.pt)

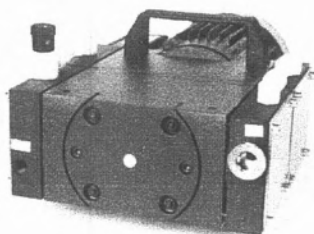
Palavras Chave: Fotoquímica de Superfícies, Reflectância Difusa, Luminescência Induzida por Laser, Fotólise por Impulso de Laser, Transferência de Energia, Corantes, Celulose, Sílicas, Silicalite.

BIBLIOGRAFIA

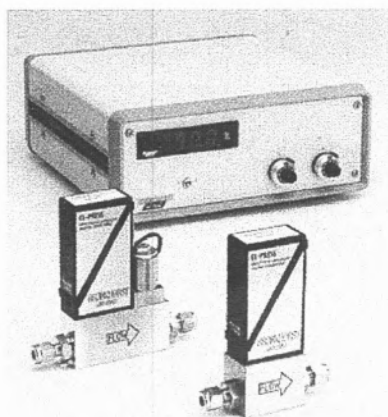
1. F. Wilkinson, G.P. Kelly - "Diffuse Reflectance Flash Photolysis", in "Handbook of Organic Photochemistry", Ed. J.C. Scaiano, CRC Press, Boca Raton, 1989, Cap. 1, p. 293, e referências aí citadas.
2. a) R.J. Hurtubise - "Phosphorimetry: Theory, Instrumentation and Applications", VCH Publishers, New York, 1990. b) R.J. Hurtubise - "Solid Surface Luminescence Analysis. Theory, Instrumentation and Applications", Marcell Dekker, New York, 1981.
3. a) "Surface Photochemistry" Ed. M. Anpo, Wiley, Baffins Lane, 1996. b) "Photochemistry on Solid Surfaces", Eds. M. Anpo and T. Matsuura, Elsevier, Amsterdam, 1989.
4. C. Bohne, R.W. Redmond, J.C. Scaiano - "The use of Photochemical Techniques in the Study of Organized Assemblies", in "Photochemistry in Organized and constrained Media", Ed. V. Ramamurthy, VCH Publishers, New York, 1991, Cap. 3, p.79.
5. L.J. Johnston - "Phototransformations of Organic Molecules Adsorbed on Silica and Alumina", in "Photochemistry in Microheterogeneous Systems", Ed K. Kalyanasundaram, Academic Press, Orlando, 1987, Cap. 8, p. 359.
6. J.H. de Boer - *Z Phys. Chem., Abt. B*, **14** (1931) 163.
7. C.H. Nikolls, P.A. Leemakers - *Adv. Photochem.*, **8** (1971) 315 e referências aí citadas; L.D. Weis, B.W. Bowen, P.A. Leemakers - *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3176.
8. P. de Mayo, L.V. Natarajan, W.R. Ware in "Organic Phototransformations in nonhomogeneous Media", Ed. M.A. Fox, ACS Symp. Series, **278** (1984) 1 e referências aí citadas; P. de Mayo - *Pure Appl. Chem.*, **54** (1982) 1623. P. de Mayo, L.V. Natarajan, W.R. Ware - *Chem. Phys. Lett.*, **107** (1984) 187; P. de Mayo, L.V. Natarajan, W.R. Ware - *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 3526.
9. D. Oelkrug, M. Plauschinat, R.W. Kessler - *J. Lumin.*, **18/19** (1979) 434; R.W. Kessler, S. Uhl, W. Honnen, D. Oelkrug - *J. Lumin.*, **24/25** (1981) 551; W. Honnen, G. Krabichler, S. Uhl, D. Oelkrug - *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 4872; K. Kempfer, S. Uhl, D. Oelkrug - *J. Mol. Structure*, **114** (1984) 225; D. Oelkrug, W. Flemming, R. Fullerman, R. Gunter, W. Honnen, G. Krabichler, S. Schafner, S. Uhl - *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 1207 e referências aí citadas.
10. a) K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas - *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2039; G. Beck, J.K. Thomas - *Chem. Phys. Lett.*, **94** (1983) 553; J.K. Thomas - *Chem. Rev.*, **93** (1993) 301 e referências aí citadas; J.K. Thomas - *Chem. Rev.*, **80** (1980) 283; b) L. Francis, J. Lin, L.A. Singer - *Chem. Phys. Lett.*, **94** (1983) 162.
11. N.J. Turro, M.B. Zimmt, I.R. Gould - *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 5826; N.J. Turro, I.R. Gould, M.B. Zimmt - *Chem. Phys. Lett.*, **119** (1985) 484; N.J. Turro, C.C. Cheng, W. Mahler - *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 5022; N.J. Turro - *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 1219.
12. J.C. Scaiano, H.L. Casal, J.C. Netto-Ferreira - *ACS Symp. Series*, **13** (1985) 211; H.L. Casal, J.C. Scaiano - *Can. J. Chem.*, **62** (1984) 628; H.L. Casal, J.C. Scaiano - *Can. J. Chem.*, **63** (1985) 1308; H.L. Casal, J.C. Netto-Ferreira, J.C. Scaiano - *J. Inclusion Phenom.*, **3** (1985) 395; R. Boch, C. Bohne, J.C. Scaiano - *J. Org. Chem.*, **61** (1996) 1423.
13. F. Wilkinson, C.J. Willsher - *Chem. Phys. Lett.*, **104** (1984) 272; R.W. Kessler, F. Wilkinson - *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77** (1981) 309; F. Wilkinson - *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **82** (1986) 2073; R.W. Kessler, G. Krabichler, S. Schafner, S. Uhl, D. Oelkrug, W.P. Hagan, J. Hyslop, F. Wilkinson - *Opt. Acta*, **30** (1983) 1099; F. Wilkinson, G.P. Kelly in "Photochemistry on Solid Surfaces", Eds. M. Anpo and T. Matsuura, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 31.
14. H. Ishida, H. Takahashi, H. Tsubomura - *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 275; H. Ishida, H. Tsubomura - *J. Photochem.*, **2** (1973) 285.
15. R. Dabestani - *Inter-Amer. Photochem. Soc. Newsletter*, **20** (1997) 24.
16. a) W.J. Albery, P.N. Bartlett, C.P. Wilde, J.R. Darwent - *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1854; b) K.F. Scott - *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **76** (1980) 2065; c) A. Habti, D. Keravis, P. Levitz, H. Van Damme - *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **80** (1984) 67.
17. C.T. Lin, W.C. Hsu - *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 1889; C.T. Lin, W.L. Hsu, M.A. El-Sayed - *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 4556.
18. S. Suzuki, T. Fujii in "Photochemistry on Solid Surfaces" Eds. M. Anpo, T. Matsuura, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 77.
19. K. Kemnitz, T. Murao, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara - *Chem. Phys. Lett.*, **101** (1983) 337; K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara - *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 1423; K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki, N. Nakashima, K. Yoshihara - *J. Phys. Chem.*, **91** (1986) 5094.
20. F. Wilkinson - *Tetrahedron*, **43** (1987) 1197; F. Wilkinson, D.R. Worrall - *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **104** (1992) 287.

21. A.D. French, N.R. Bertoniere, O.A. Battista, J. A. Cuculo, D.G. Gray - "Cellulose" in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 4th Edn., VCH Publishers, New York, (1993), Vol. 3, p. 476.
22. O.A. Battista, "Microcrystalline Cellulose", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Eds.: H.F. Mark, N.G. Gaylord, N.M. Bikales, Wiley, New York, 1965, Vol. 3, p. 285.
23. T. Vo-Dinh, "Room-Temperature Phosphorimetry for Chemical Analysis", Wiley, New York, 1984.
24. a) E.M. Schulman, C. Walling - *Science*, **178** (1972) 53. b) E.M. Schulman, C. Walling - *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 902. c) E.M. Schulman, R.T. Parker - *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 1932.
25. a) T. Vo-Dinh, E.L. Yen, J.D. Winefordner - *Anal. Chem.*, **48** (1976) 1186 b) D.L. McAlease, R.B. Dunlap - *Anal. Chem.*, **56** (1984) 2244.
26. J. Murtagh, J.K. Thomas - *Chem. Phys. Lett.*, **148** (1988) 445.
27. a) L.F. Vieira Ferreira, M.R. Freixo, A.R. Garcia, F. Wilkinson - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (1992) 15. b) L.F. Vieira Ferreira, A.R. Garcia, M.R. Freixo, S.M.B. Costa - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 1937.
28. L.F. Vieira Ferreira, P.V. Cabral, P. Almeida, A.S. Oliveira, M.J. Reis, A.M. Botelho do Rego - *Macromolecules*, **30** (1998) 3936.
29. a) L.F. Vieira Ferreira, M.J. Lemos, M.J. Reis, A.M. Botelho do Rego, Resultados não publicados. b) M.J. Lemos, L.F. Vieira Ferreira - "Photophysical properties of Rhodamine dyes adsorbed onto wet and dry microcrystalline cellulose" in *Eurolights II - Light on Organized Molecular Systems*, Hengelhof, Belgium, 1995, p. 90.
30. a) L.F. Vieira Ferreira, J.C. Netto-Ferreira, I.V. Khmelinskii, A.R. Garcia, S.M.B. Costa - *Langmuir*, **11** (1995) 231. b) L.R. Ilharco, A.R. Garcia, J. Lopes da Silva, L.F. Vieira Ferreira - *Langmuir*, **13** (1997) 4126. d) L.F. Vieira Ferreira, J.C. Netto-Ferreira, S.M.B. Costa - *Spectrochim. Acta A*, **51** (1995) 1385. e) J.C. Netto-Ferreira, L.F. Vieira Ferreira, S.M.B. Costa - *Quim. Nova*, **19** (1996) 1217. f) L.R. Ilharco, A.R. Garcia, J. Lopes da Silva, M.J. Lemos, L.F. Vieira Ferreira - *Langmuir*, **13** (1997) 3787.
31. a) L.F. Vieira Ferreira, M.J. Lemos, V. Wintgens, J.C. Netto-Ferreira, *Quim. Nova*, **00** (1998) 000. b) L.F. Vieira Ferreira, M.J. Lemos, V. Wintgens, J.C. Netto-Ferreira - *Spectrochim. Acta A*, **00** (1998) 000.
32. F. Wilkinson, P.A. Leicester, L.F. Vieira Ferreira, V.M.M. Freire - *Photochem. Photobiol.*, **54** (1991) 599.
33. a) L.F. Vieira Ferreira, A.S. Oliveira, I.V. Khmelinskii, S.M.B. Costa - *J. Luminesc.*, **60&61** (1994) 485; b) F. Wilkinson, D.R. Worrall, L.F. Vieira Ferreira - *Spectrochim. Acta A*, **48** (1992) 135.
34. L.F. Vieira Ferreira, J.C. Netto-Ferreira, A.S. Oliveira, S.M.B. Costa - *Bolet. Soc. Port. Quím.*, **60** (1996) 50.
35. a) A.S. Oliveira, L.F. Vieira Ferreira, F. Wilkinson, D.R. Worrall - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) 4809. b) L.F. Vieira Ferreira, A.S. Oliveira, F. Wilkinson, D.R. Worrall - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) 1217. c) L.F. Vieira Ferreira, A.S. Oliveira, K.H. Henbest, F. Wilkinson, D.R. Worrall - *RAL CLF Annual Report*, (1997) 143. d) A.S. Oliveira, P. Almeida, L.F. Vieira Ferreira - *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **64** (1999) 000.
36. a) A.M. Botelho do Rego, L. Penedo Pereira, M.J. Reis, A.S. Oliveira, L.F. Vieira Ferreira - *Langmuir*, **13** (1997) 6787. b) A.M. Botelho do Rego - *Bolet. Soc. Port. Quím.*, **48** (1993) 28.
37. H.E.A. Kramer - *Chimia*, **40** (1986) 160.
38. N.S. Allen - *Rev. Prog. Col.*, **17** (1987) 61.
39. L.M.G. Jansen, I.P. Wilkes, D.C. Greenhill, F. Wilkinson - *J. Soc. Dyes Col.*, **114** (1998) 327.
40. L.R. Snyder, J.W. Ward - *J. Phys. Chem.*, **70** (1966) 3941.
41. N.J. Turro - *Tetrahedron*, **43** (1987) 1589.
42. W.J. Leigh, L. Johnston, "Handbook of Organic Photochemistry", Scaiano, J. C., Ed.; CRC Press, Boca Raton, 1989, Vol. 2, Cap. 22, p. 401, e referências aí citadas.
43. Aldrich Technical Information Bulletin, Number AL-144.
44. J. Nawrocki - *J. Chromatography*, **779** (1997) 29.
45. K.K. Unger, "Porous Silica", Elsevier, Amsterdam, 1979; R. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York (1979).
46. P. Van de Voort, I. Gillis-D'Hamers, E.F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1992) 3751; I. Gillis-D'Hamers, I. Cornelissens, K.C. Vrancken, P. Van de Voort, E.F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (1992) 723.
47. a) E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith - *Nature*, **271** (1978) 512. b) G.M.W. Shultz-Sibbel, D.T. Gjerde, C.D. Chriswell, J.S. Fritz, W.E. Coleman - *Talanta*, **29** (1982) 447. c) G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson - *Nature*, **272** (1978) 437.
48. D.M. Bilby, N.B. Milestone, L.P. Aldridge - *Nature*, **280** (1979) 664.
49. W. Wendlandt, H.G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy", J. Wiley, New York, 1966.
50. P. Kubelka, F. Munk - *Z. Tech. Phys.*, **12** (1931) 593.
51. G.P. Kelly, P.A. Leicester, F. Wilkinson, D.R. Worrall, L.F. Vieira Ferreira, R. Chittock, W. Toner - *Spectrochim. Acta A*, **46** (1990) 975.
52. D. Oelkrug, W. Honnen, C.J. Willsher, F. Wilkinson - *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **81** (1987) 2081.
53. a) P.P. Levin, L.F. Vieira Ferreira, S.M.B. Costa - *Chem. Phys. Lett.*, **173** (1990) 277; b) P.P. Levin, L.F. Vieira Ferreira, S.M.B. Costa, I.V. Katalnikov - *Chem. Phys. Lett.*, **193** (1992) 461; c) P.P. Levin, L.F. Vieira Ferreira, S.M.B. Costa - *Langmuir*, **9** (1993) 1001; d) P.P. Levin, S.M.B. Costa, L.F. Vieira Ferreira - *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 15171.
54. L.M. Ilharco - *Bol. Soc. Port. Quím.*, **69** (1998) 34.
55. N. Câmara de Lucas, J.C. Netto-Ferreira, J. Andraos, J. Luszytk, B.D. Wagner, J.C. Scaiano - *Tetrahedron Lett.*, **38** (1997) 5147.
56. F. Wilkinson, L.F. Vieira Ferreira - *J. Luminesc.*, **40&41** (1988) 704.
57. M. Gabriela Lagorio, L.E. Dicerio, M. I. Litter, H. San Roman - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94** (1998) 419.
58. L.F. Vieira Ferreira, S.M.B. Costa, E.J. Pereira - *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.* - **55** (1991) 361; b) L.F. Vieira Ferreira, S.M.B. Costa - *J. Luminesc.*, **48&49** (1991) 135.

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

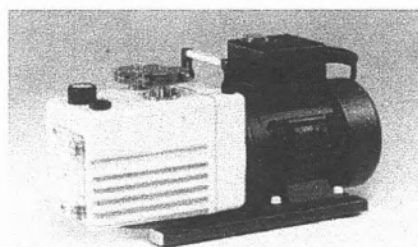


Sistemas de deposição térmica e de Sputtering
Detectores de fugas
Manipuladores de amostras



Bombas de membrana
Bombas rotativas a óleo
Bombas difusoras
Bombas Turbomoleculares
Bombas Roots
Bombas químicas secas
Bombas iónicas

Válvulas, vedantes, flanges, óleos e "greases" .



Medidores/controladores de vácuo:
- Piezoeléctricos, Piranis, Pennings,
Capacitivos (Baratron) e Ion gauges.
Medidores/controladores de Fluxo e Massa.

LIOFILIZADORES

OUTROS EQUIPAMENTOS

Balanças Analíticas. Banhos de Ultrasons. Banhos Termostáticos. Recirculadores. Geradores de Gases. Manoredutores. Fluxímetros. Manoredutores e Reguladores de Pressão. Compressores Silenciosos. Compressores Secos. Válvulas, Tubos e Conexões para Fluidos.

Em defesa da memória†

JORGE CALADO*

1. RAZÃO DUM TÍTULO

Tal como quase todas as boas ideias, este título não é original. Vem dum dos meus livros de cabeceira, **A Defence of Poetry** (1821; publicado, 1840) do poeta romântico inglês, Percy Bysshe Shelley (1792-1822) - Figura 1. O ensaio de Shelley não era propriamente uma mera defesa da poesia - pelo menos no sentido em que hoje entendemos o que é a poesia - tal como esta palestra não é apenas um ensaio sobre a memória. Shelley trata das duas classes de actividade mental - a Razão e a Imaginação. A primeira é a "enumeração de quantidades já conhecidas"; a segunda, a "percepção do valor dessas quantidades, tanto separadamente como no seu conjunto". E acrescenta: "A Razão respeita as diferenças, e a Imaginação as semelhanças das coisas. A Razão está para a Imaginação como o instrumento para o agente, o corpo para o espírito, a sombra para a substância" (os sublinhados são meus). O meu argumento é que a memória é o instrumento de detecção das semelhanças, isto é, a memória é a chave ou porta da Imaginação. Para os desmemoriados, nada

é igual, tudo é diferente. A criação e a imaginação constroem-se com base nas parecências.

Shelley fala de poesia como a "expressão da Imaginação", mas o seu raciocínio também se aplica à ciência. De facto, ele chega mesmo a afirmar que a "poesia inclui toda a ciência" e que "toda a ciência se deve reportar à poesia". Para mim, esta última asserção representa um critério de verdade científica, no sentido einsteiniano (a velha história de que a equação tem de ser bonita, para estar certa). Shelley acha que a função da faculdade poética é dupla: "por um lado, cria novos materiais de conhecimento, poder e prazer; por outro, engendra na mente um desejo de os reproduzir e organizar de acordo com um certo ritmo e ordem, que bem podem ser chamados o belo e o bom".

Para Shelley, "um Poema é a própria imagem da vida expressa na sua verdade universal". Por outras palavras, uma equação universal é um Poema. Tal como o poeta de Shelley, o cientista é um profeta e um legislador mundial. Pois "não só observa intensamente o presente tal como ele é, e descobre as leis segundo as quais as coisas

presentes devem ser ordenadas, mas adivinha o futuro no presente, e os seus pensamentos são os germes da flor e fruto da última hora". Isto soa a capacidade preditora da ciência. Mas será que a ciência prevê? Voltarei a este ponto mais adiante.

Shelley discute ainda a afirmação de que "o exercício da imaginação é mais delicioso" mas que "o da razão é mais útil", uma dicotomia que em tempos mais recentes tem sido atribuída ao binário da arte e ciência. Mas acaba por estabelecer que "a verdadeira Utilidade está na produção e garantia desse prazer". Lord Byron (1788-1824), que discutia estas coisas com Shelley, chamou à Poesia um "fluir da lava da emoção". Para os românticos, a poesia (criação) funcionava como um motor de combustão interna com a concomitante produção de entropia.

2. O PALÁCIO DA MEMÓRIA

Metaforicamente falando, a memória é o músculo da imaginação que se exercita decorando. Não venho fazer uma teoria da memória. Venho, sim, fazer a apologia da memorização, do "saber de cor". É um exercício que tem de ser praticado na devida altura, na juventude, quando o corpo se treina e a mente se afina. Depois, é demasiado tarde. Até porque Shelley viu claramente que "a mente em criação é um carvão a apagar-se" com a Imaginação a ser ateadada por ventos inconstantes e a morte fria como destino final. (A energia descamba inevitavelmente em entropia, ou melhor, no produto TS da temperatura pela entropia - o desespero do caos.) Quando a "composição (criação) começa, a inspiração já está em declínio" e o resultado "é provavelmente uma sombra pálida da concepção original".

Para o bem e para o mal, dou o meu exemplo. Fui daquelas crianças que, embora tivessem aprendido a ler sozinhas aos 4 ou 5 anos, tiveram também imensa dificuldade em aprender a tabuada de cor. Para minha vergonha ainda guardo essa



Fig. 1. - ONSLOW FORD, Shelley Memorial (1893), University College, Oxford

velha brochura da Instrução Primária - a Tabuada - capa vermelha um tanto sebosa pelo manuseamento aturado. Hoje estou grato aos meus Pais por me terem várias vezes humilhado publicamente por não saber a tabuada de cor. Mas tive bons mestres. Mais tarde, no liceu, fui obrigado, bem contra vontade, a decorar nacos de prosa, poemas, estâncias a fio de **Os Lusíadas** (que Shelley cita em **A Defence of Poetry**, ao lado do **Orlando furioso** de Tasso e da **Faerie Queene** de Spenser). Talvez por isso não me tenha esquecido que **Os Lusíadas** têm X Cantos... Queixava-me de que o professor não seguia nem dava o programa, pois tudo se resumia a decorar literatura e a dividir orações. Ao menos dava-nos a possibilidade de escolher e eu, não sei bem porquê, escolhia quase sempre Padre António Vieira (1608-1697). (Eram os tempos da famosa colecção de Clássicos Sá da Costa.) Passei então a escrever ao estilo de Vieira, salvo seja, e permanece, ainda hoje, o gosto pela adjectivação. Decorava coisas como o interminável **Sermão de Santo António aos Peixes** (sempre fui um fã do Santo António, mas isso é outra história...). Mais tarde viria a deliciar-me com a canção de Gustav Mahler (1860-1911), "Des Antonius von Padua Fischpredigt" onde os peixes vêm ouvir fielmente o Santo mas não fazem caso do que ele diz (um pouco como os nossos alunos hoje em dia...).

Outro sermão de Vieira que decorei - bem mais curto, aliás - foi **O Estatuário**: "Arranca o estatuário uma pedra dessas montanhas, tosca, bruta, dura, informe". Lembro-me também que só percebi o que esta frase de abertura em catadupa queria dizer quando vi, em Roma, a estatuária de Miguelângelo (1476-1564), ou melhor de seu nome Michelangiolo, para o abortado túmulo do incrível Papa Júlio II. Refiro-me, em especial, aos cativos ou escravos, semi-acabados, o corpo a emergir do mármore, tal como o espírito se solta do corpo ou a arte surge do caos. É o processo



Fig. 2. - MICHELANGIOLO, *Cativo*.

da pedra a tornar-se imortal, a metamorfose de Carrara em Michelangiolo - Figura 2. É, na linguagem de Shelley, a Imaginação a transcender a Razão, e aqui se vê um sopro de vida tão mágico como o dedo de Deus a tocar o de Adão - o sopro de Deus - no tecto da Capela Sistina. E foi isto, também, que uns

anos mais tarde me levou a comprar uma edição italiana dos Poemas (**Rime**) de Michelangiolo, num exemplar que tinha pertencido ao Poeta Laureado do Reino Unido, John Masefield (1878-1967). A Imaginação é como as cerejas e procede por associações.

Que tem isto a ver com a ciência em geral, ou a química em particular? Não tem nada e tem tudo. Estou convencido de que a minha quase obsessão por exercitar a memória, decorando datas (nascimento e morte de Wagner e Verdi, Mozart e Monteverdi), decorando rios e serras, ou hoje as estações do Metro de Tóquio (Shinjuku, Yoyogi, Harajuku, Shibuya) e criando mnemónicas foi um treino essencial para o reconhecimento de estruturas e o espezitar da Imaginação. No liceu decorei os logaritmos dos nove dígitos, muito útil na época antes das calculadoras (AC) quando não tinha a régua de cálculo à mão. Como estudante de química, senti que a estrutura maior era a Tabela Periódica, e por isso tratei de a aprender de cor. Os grupos principais, tipo halogéneos, gases inertes ou metais alcalinos eram fáceis. As dificuldades estavam nas séries, por exemplo dos metais de transição ou dos lantanídeos. Vou revelar um segredo: inspirado por uma nota do *Journal of Chemical Education*, de-

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
São	Timóteo	Viveu	Crendo	Muito	Fervor!	Como	Não	Conseg!	Zara!
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
York	Zurique	Nápoles	Moscovo	Tém	Ruas	Recias	Para	Agir	Cuidado!
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Oiá	Hoje	Talvez	Vivendo	Recia!	Os	Irmãos	Peter	Aufram	Hg

Fig 3. - A TABELA PERIÓDICA: As séries difíceis

envolvi lenga-lengas sem nexos para as aprender, género "São Tomás Viveu Crendo Muito Fervorosamente Como Não Conseguiu Zaratustra" (por outros símbolos, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn); ou ainda, "York, Zurique, Nápoles e Moscovo Têm Ruas Rectas Para Agir Cuidadosamente" - Figura 3. E percebi as regras, daí saber, também de cor, quase todos os números atómicos e os números de massa.

São processos ingénuos e primitivos de espevitar a memória. Só muito mais tarde travei conhecimento com os fabulosos palácios de memória, essas construções barrocas mentais de génios como o Padre Matteo Ricci que vingou na China depois de ter passado por Goa e Macau. Ricci (1552-1610) era aparentemente capaz de escolher ao acaso 500 ideogramas chineses e de os repetir de trás para a frente. Francesco Panigarola, que possivelmente ensinou Ricci em Macerata, dava-se ao luxo de vaguear por 100 000 (sim, cem mil) imagens, cada uma memorizada no seu espaço próprio.

Ricci ensinou aos chineses as regras fundamentais da construção da sede da memória: cada lugar ou divisão devia ser espaçoso, mas não tão atafalhado de imagens que se corresse o risco de perder alguma (uma praça em dia de mercado ou uma escola cheia de estudantes não seriam imagens apropriadas); a luz devia ser clara e uniforme, mas sem encandear: os espaços tinham de estar secos e limpos; deviam ser escolhidos ao nível do chão ou um pouco acima, e não estar pendurados numa trave ou empoleirados no telhado. O olho mental devia poder deslizar confortavelmente numa imagem para outra, de modo que a distância entre elas nunca deveria ser inferior a três pés ou superior a seis.

O propósito destas construções mentais era fornecer espaços onde pudessem ser armazenados os milhares de conceitos que formam o conhecimento e experiência humana. Já S. Tomás de Aquino (1225-1274) tinha referido a importância das "se-

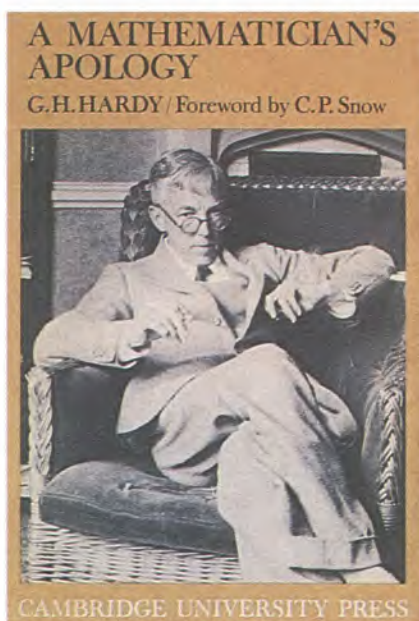


Fig. 4. - G. H. HARDY, *A Mathematician's Apology*.

melhanças corporais" (isto é, imagens de memória em forma corporal) para evitar que "coisas espirituais e subtis" escapassem da alma. O corpo é o suporte do espírito, e este pode ser concebido à imagem e semelhança daquele.

3. OS LIVROS DE CABECEIRA

A Defence of Poetry é um livro curto - pouco mais do que doze mil palavras. Quase todos os livros verdadeiramente importantes são pequenos (a observação não é minha, mas sim de Peter Medawar, um Nobel da Medicina e Fisiologia em 1960.) Convido-vos a fazer este exercício - seleccionar os vossos livros de cabeceira, pequenos. Os romances japoneses também são pequenos. A minha lista (dez títulos numa ordem arbitrária) aí vai:

SHELLEY, *A Defence of Poetry*
SHAKESPEARE, *Sonetos*
AQUILINO RIBEIRO, *O Malhadinhos*

G. H. HARDY, *A Mathematician's Apology*

P. MEDAWAR, *Advice to a Young Scientist*

W. HEISENBERG, *Física Nuclear*

F. CRAMER, *Caos e Ordem*

PRIMO LEVI, *A Tabela Periódica*

PUCHKINE, *A Dama de Espadas*

F. PESSOA, *Mensagem*

Algumas notas: (i) Aquilino foi, creio, o primeiro grande escritor português que eu li (o segundo foi Almeida Garrett, o terceiro Júlio Dinis e o quarto Eça de Queirós - tudo antes dos meus dez anos). De Aquilino li primeiro *O Romance da Raposa* (1924) que ele escreveu para o filho, também Aquilino (e primeiro Presidente da Câmara de Lisboa democrática no pós - 25 de Abril); devia ter eu uns 5-6 anos, e lembro-me de me deliciar com os sons das palavras que eu não entendia e que repetia em voz alta, assim descobrindo uma nova forma de música - "pintalegreta", "lambisqueira", "peripatético", etc; (ii) Hardy, o grande matemático inglês, foi - é - um dos meus heróis, e não apenas por ter sido 'fellow' do meu colégio de Oxford (New College) - Figura 4. No liceu estudei por um dos seus livros, o famoso *A Course of Pure Mathematics* (1908), então na 10ª edição. (iii) *A Física Nuclear* de Heisenberg (na edição inglesa) foi outro dos meus livros de liceu, e fundamental nas minhas opções de estudante e de carreira (a reforma curricular do Instituto Superior Técnico tinha introduzido uma boa cadeira de Física Atómica logo no 1º ano). (iv) O meu desgosto de nunca ter aprendido russo está relacionado com a frustração de saber que Puchkine é intraduzível. Como aconteceu a outros, cheguei a Puchkine por via da ópera: Mussorgsky, Tchaikovsky, Rimsky-Korsakov. *A Dama de Espadas* é uma novela tão condensada, que coube numa 30 páginas. Tchaikovsky ainda condensou mais, e numa ópera de mais de 2H 45M tudo se resume a meia dúzia de compassos ansiosos, de partir a alma. (v) Escolhi o *Conselho A Um*



Fig. 5. - ROBERT MOTHERWELL, *Elegy to the Spanish Republic (1957-61)*, Museum of Modern Art, Nova Iorque

Jovem Cientista de Medawar, mas qualquer outro dos seus livros também podia integrar a lista. (vi) Quanto à **Mensagem**, aprendi com o meu Pai quase todos os poemas de cor, em especial o último, "Nevoeiro". Não o cito, para obrigar os mais desmemoriados a irem lê-lo outra vez; apenas noto que é por causa de coisas como esta que dizem que não sou patriota...

Noto agora, à data da revisão deste texto para publicação no *Boletim da S.P.Q.*, que elaborei esta lista um ano antes da febre das listas - os melhores livros, as melhores pinturas, as melhores peças de teatro, os maiores músicos, etc - que assolou o mundo anglo-saxónico em 1998. É a febre do fim-do-século. E se é verdade que a escolha do **Ulysses** de James Joyce ou do **Waiting for Godot** de Samuel Beckett não parecem levantar grande controvérsia, já a escolha de Aretha Franklin como cantora do século é de causar engulhos.

4. BREVE EXCURSÃO À REPÚBLICA ESPANHOLA

Como disse Shelley, a Imaginação diz respeito às **semelhanças** entre as coisas, e a nossa missão, como professores, está em despertar a imaginação dos estudantes. Para detectar semelhanças, é preciso memória. ONDE É QUE EU JÁ VI ISTO? é, para um cientista, uma das mais belas perguntas que se podem fazer. Dou-vos um exemplo - o duma série de pintura de Robert Motherwell, intituladas *Elegy to the Spanish Republic* - Figura 5. Porque é que a pintura tem este título? **What is it about?** (Devo dizer que tentar compreender a arte moderna é um excelente exercício para tentar explicar a física moderna, da Distribuição de Maxwell-Boltzmann ao Princípio da Incerteza, ao conceito de Orbital. Deus escreve direito por linhas tortas ou, como dizia o Hamlet, "by *indirections find direction out*") Na obra-prima de Motherwell vejo a estrutura dum composto orgânico ramificado, mas

detecto também as tensões entre a recta e as curvas; vejo os braços angustiados e estendidos das figuras da Guernica, vejo o luto (e como faz lembrar algumas belas imagens do fotensaio de W. Eugene Smith, **Spanish Village**, 1951), ou os testículos e o falo do touro. Será que eu veria isto tudo na pintura se ela tivesse outro título. Claro que não. Mas o meu argumento é que ela não podia ter outro título.

5. ONDE ESTÁ A MECÂNICA ESTATÍSTICA?

Um professor de física do Instituto Superior Técnico, António da Silveira, começava as aulas de dúvidas com uma advertência: NO QUESTIONS ABOUT FUNDAMENTALS! Por outro lado, David Tudor disse a um estudante do famigerado Black Mountain College, "If you don't know, why do you ask?". O diálogo e a discussão só são possíveis numa base comum de assunções. Quando um estudante me diz que não entende um assunto complexo, eu respondo que o que ele ou ela não compreende é o simples. Coisas como o espaço ou o tempo, a estrutura do átomo, a pressão de vapor ou as temperaturas absolutas negativas. De facto, como dizia o Santo Agosti-

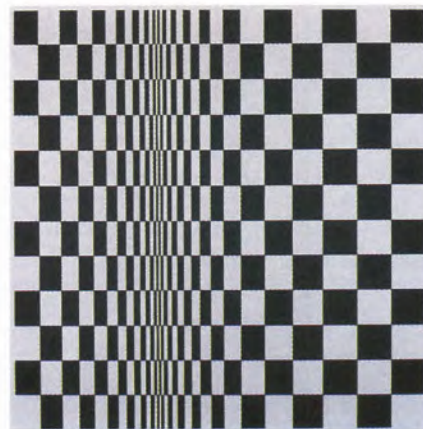


Fig. 6 - BRIDGET RILEY, *Movement in squares*, 1961, Arts Council of Great Britain

no, a gente não entende aquilo que quer saber, só entende o que não nos interessa. Se não me perguntas, eu sei; se me perguntas, eu já não sei. E, a propósito, as **Confissões** de Santo Agostinho talvez devessem figurar na lista dos meus livros importantes. Mas não é um livro pequeno...



Fig. 7. - SIMON RODIA, Watts Towers, 1921-54

Volto a Shelley e à sua defesa da Poesia que nos "*compele a sentir aquilo de que nos apercebemos, e a imaginar aquilo que sabemos. Cria de novo o universo, depois de ele ter sido aniquilado nas nossas mentes pela repetição constante de impressões embotadas pela reiteração*". E volto, uma vez mais, a notar que esta é a linguagem da ciência. A arte e a ciência começam e acabam com a percepção. Arte e ciência são ambas actos de revelação. Como dizia Emerson, "*o olho é o primeiro círculo*".

Vou buscar outro exemplo à pintura, desta vez à obra duma pintora inglesa muito na moda nos anos 60, Bridget Riley. Qualquer obra

serve, por exemplo o **Movement in squares**, de 1961 - Figura 6.

Há qualquer coisa de clínico na superfície imaculada das suas pinturas. De certo modo, trata-se de superfícies anónimas, preparadas por assistentes sob a supervisão da pintora. (Estranho, já que qualquer manifestação de puritanismo é imprópria dos anos 60.) Mas o que me interessa - o que interessa a um químico-físico - é a influência nítida do conceito da digitalização, da linguagem binária do 0, 1 (na pontilização e na alternância do branco e preto).

A digitalização ou a linguagem binária do sim-não afectam outras obras fulcrais dos anos 1960s como o **Blow-Up** (1968) de Michelangelo Antonioni ou o edifício do World Trade Center em Nova Iorque; a opção por um par de torres - em vez do orgulho solitário de arranha-céus tradicionais como o Empire State Building - persistiu até aos nossos dias, com as Petrona Towers em Kuala Lumpur. Subjacente à pintura de Riley está uma concepção atómico-molecular da matéria, também visível no impressionismo e, mais ainda, no pontilismo de Seurat; há ainda uma dinâmica que vem do fu-

turismo italiano. Por outras palavras, trata-se de Mecânica Estatística feita pintura. E, a propósito, como exercício de lucubração, onde estão os equivalentes da Mecânica Estatística na mais sólida e estável de todas as artes - a arquitectura? Estão em obras como o **Palácio Ideal** (começado em 1879) de Ferdinand 'Facteur' Cheval em Hauterives (a cerca de 60 km de Lyon) ou nas casas e igrejas de Gaudí em Barcelona; estão ainda nas Watts Towers (1921-54) de Simon Rodia, em Los Angeles - Figura 7.

A arte de Riley é também uma pintura próxima da música (de acordo com Motherwell, a pintura moderna aproximava-se cada vez mais da música), talvez de Stravinski, de quem ela admirava **The Poetics of Music**.

Tal como sucedera a Ucello com a perspectiva e a Picasso com o cubismo, também Riley atacou os modos normais de percepção. Riley preocupa-se com a expressão física de estados de tranquilidade psíquica, ou de tensão e desequilíbrio. Os elementos com que trabalha são a forma, a densidade (no sentido da densidade numérica ou número de

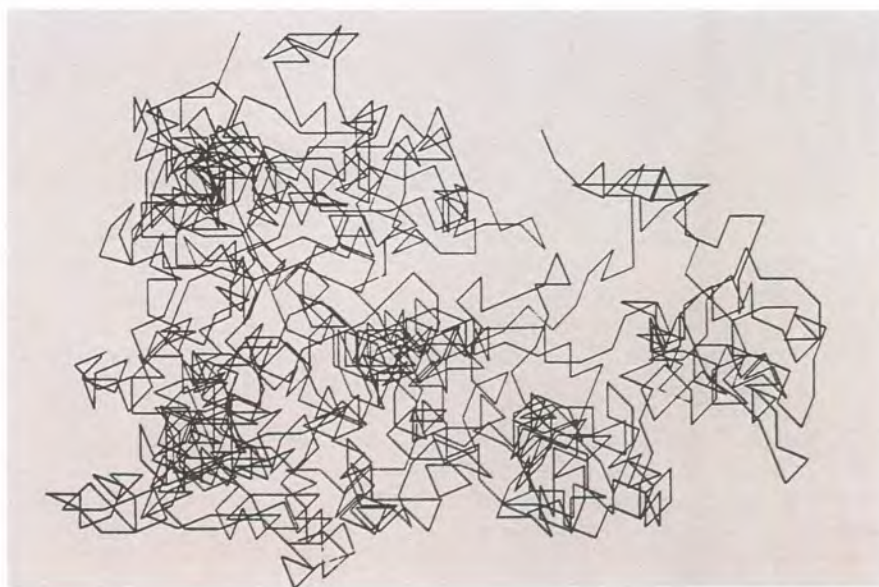


Fig. 8. - VITZ, Long random walk, 1966

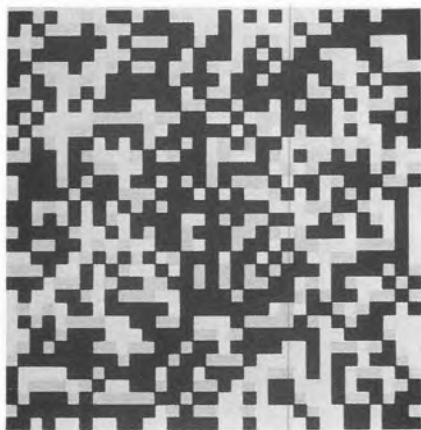


Fig. 9. - BÉLA JULESZ, Random-dot stereogram, 1971

partículas por unidade de volume da já evocada mecânica estatística), a velocidade-direcção, em último recurso, a côr. É uma pintura que envolve o espaço, não o espaço da tela mas sim o espaço bem mais dramático que separa o quadro do seu observador. Aproximamo-nos e afastamo-nos da tela para experimentar os efeitos de percepção, tal como uma partícula a explorar um campo de forças. Desde Michael Faraday que não se via nada como isto...

6. PERCEPÇÃO E MEMÓRIA

Para terminar, alguns exemplos de ciência e arte que exploram os mecanismos da percepção e memória. Vou buscá-los ao aleatório, ao caos e à desordem. O interesse por estes temas atravessa o século XX, com dois fortes picos: um no princípio do século e outro, mais elaborado, nos anos 50-60. O primeiro está ligado aos estudos do movimento browniano (Einstein) e o segundo à teoria da informação. Foram estes desenvolvimentos que permitiram aos psicólogos perceptuais usar, de maneira sistemática, processos estatísticos aleatórios para a construção de estímulos visuais. O líder desta área foi Fred Attneave que introdu-

ziu as formas aleatórias em estudos perceptuais. Por exemplo, Paul Vitz, professor de psicologia na New York University, usou trajectórias aleatórias tipo 'random walk' em experiências sobre a preferência em função da complexidade do estímulo.

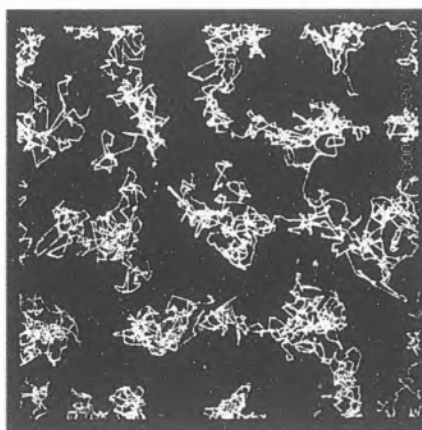


Fig. 10. - ALDER e WAINWRIGHT, Percursos de 32 partículas depois de 3000 colisões (estado fluido)

Na Figura 8, segue-se um segmento de recta que pode ser prolongado em cada uma de 8 direcções aleatórias; ao fim de 1000 passos o aspecto é o seguinte (há reflexão no limite da esquadria). Os equivalentes poéticos encontram-se em Stéphane Mallarmé (que uma vez disse que um poema era só palavras), e equivalentes musicais em Pierre Boulez. Oiça-se o **Pli selon pli**, 1957-1962 (**Improvisation I**, "Le vierge, le vivace et le bel aujourd'hui") onde a altura dos sons parece ser imprevisível (tal como o movimento browniano).

Fred Attneave usou igualmente polígonos estrelados aleatórios em estudos de percepção. O curioso é que estas formas apareceram independentemente e na mesma altura na obra de pintores tão diversos como Kandinsky e Matisse. Igualmente as estruturas ('pattern') de pontos ou quadrados aleatórios que Attneave concebeu nos anos 50 (por exemplo, uma lista de números ale-

atórios determinava, na base do par-ímpar, uma de duas cores possíveis numa quadrícula) tiveram sucessores na obra gráfica de artistas como Béla Julesz - Figura 9. Uma tal obsessão quadriculada lembra o rigor cartesiano das pinturas de Mondrian. Julesz, nos EUA, usou o computador para gerar uma série de números aleatórios; François Morellet em França usou a lista telefónica para o mesmo efeito, e assim criou a sua **Distribuição aleatória de 40 000 quadrados, 50% branco, 50% preto** (1961). Parece tudo muito infantil - a maldição que pesa sobre a arte moderna - ou dadaísta, e é. (Tal como o nome indica, DADA antes de ser um movimento foi um balbuciar de bé-bés). E que dizer dos primeiros cálculos de Dinâmica Molecular para a fusão, efectuados por Berni Alder e Thomas Wainwright em 1959? - Figura 10. Podia ser uma experiência de psicologia de Attneave ou Vitz ou um quadro de Jackson Pollock. É, afinal, um dos trabalhos seminais de Química-Física.

Se não tivesse memória, se não tivesse retido todos estes factos singulares e díspares, não os poderia correlacionar. A ciência, que mais do que Razão é Imaginação, é a arte das associações universais. Por outro lado, a maior parte dos fenómenos interessantes (e importantes) são evolutivos. Há bifurcações, pontos de fulguração. Os fenómenos adquirem uma história, uma memória. A ciência deixou de ser previsível mas é explicável, *a posteriori*. Mas para recordar o passado é preciso memória. Mas isso é outra história - não a história da memória, mas a memória da história.

† Adaptado duma palestra proferida na Sociedade Portuguesa de Química, Lisboa, a 3 de Junho de 1997.

* Centro de Química Estrutural, IST, 1049-001 Lisboa

UNITY IS STRENGTH:



WILEY-VCH
1999
12 issues per year
ISSN 1434-1948

Order Your Free Sample Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49/(0) 62 01/606-172

- Please send me a free sample copy and price information
- And the personal subscription rates for members of the owner societies. I am a member of:

Title/Name:

Company/Firm:

Address:

Post/ZIP Code:

Country:

European Journal of Inorganic Chemistry publishes full papers, microreviews, and short communications from the entire spectrum of inorganic and organo-metallic chemistry formerly contained in the journals on the right. The microreviews introduce you to a specific area of an author's research through a detailed overview of a selected topic.

Available online

A Special Online Offer for 1999 Subscribers

Subscribe at the Full Rate and receive full text online access – Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details

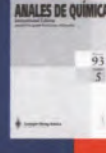
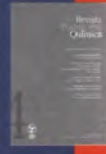
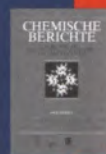
Grown out of these journals

European Journal of Inorganic Chemistry is owned and supported by the following Societies:

- Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (Belgium)
- Société Royale de Chimie (Belgium)
- Société Française de Chimie (France)
- Gesellschaft Deutscher Chemiker (Germany)
- Association of Greek Chemists (Greece)
- Società Chimica Italiana (Italy)
- Sociedade Portuguesa de Química (Portugal)
- Real Sociedad Española de Química (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)



WILEY-VCH



Ramalho Ortigão e a Química

Admitimos aqui (QUÍMICA - 71) a hipótese de nos ocuparmos de mais algumas incursões de Ramalho Ortigão nos domínios da Química.

É esse o objectivo desta Antologia.

A água, melhor, "as águas" (veremos adiante o significado e a importância deste plural) foram uma preocupação destacada na obra deste escritor.

Em "As Praias de Portugal - Guia do Banhista e do Viajante" Ramalho, ao dirigir-se a uma eventual leitora e fazendo o panegírico do mar, afirma: "Tudo aquilo de que precisa o teu abatido organismo a tua imaginação o teu carácter a tua alma, o mar possui para to dar. Ele tem o fosfato de cal" (sic) "para os teus ossos, o iodo para os teus tecidos, o bromureto" (sic) "para os teus nervos, o grande calor para o teu sangue descorado e arrefecido."

Em "Banhos de Caldas e Águas Minerais" (livro que de resto precedeu o anteriormente citado e de que Química já transcreveu, no nº 58, um curioso excerto), são tecidas várias considerações em torno da actuação das águas minerais sobre o organismo humano.

Para salientar a importância da acção externa, isto é, por simples imersão prolongada, refere-se a acção letal de soluções a 1% de estricnina ou nicotina, indicando-se os tempos capazes de provocar a morte, num e outro caso.

Passando à acção interna, debruça-se Ramalho exaustivamente sobre todas as termas então em funcionamento no País indicando a acção de cada uma das águas e referindo para algumas a respectiva composição qualitativa e quantitativa com indicação de "teores de resíduos, de silicatos, cloruretos" (sic) "sais calcários e magnesianos, análise sulfidrimétrica, comportamento perante papéis reagentes", etc.

Estes dados técnicos são amenizados por sensatos conselhos aos aquistas, por magistrais descrições de paisagens de caçadas - nomeadamente ao javali na serra do Gerez - e de condições de viagem e instalação.

Essa condições iam do maior primitivismo ao maior requinte que, na época, se podia pretender.

Não resistimos à tentação de transcrever um período relativo às condições primitivas vividas durante algumas caçadas:

"Dormia-se geralmente em palheiros sobre um feixe de colmo, ou nas mesmas estrebarias, enrolado num cobrejão, a um canto da manjedoura ao bafo morno do cavalo que levantava tranquilamente a sua ração, ouvindo-se assobiar o vento da serra pelas fendas do muro".

Quanto ao maior requinte, apenas uns dados do seu custo: a diária no Grande Hotel de Vidago podia variar entre os 1200 e os 2250 reis nesse recuado ano de 1875.

Mas é ainda em "As Farpas" (vol II da ed. de 1888) que o irresistível humor cáustico de Ramalho se revela novamente a propósito das águas.

Em cartas publicadas no "Diário de Notícias", monsenhor Pinto de Campos tinha descrito a sua viagem a Roma e as suas impressões dessa cidade. Por fim anunciara a interrupção dessa correspondência uma vez que se deslocaria, para tratamento e repouso, durante 15 dias, a "Viareggio celebrada por Lord Byron", conforme palavras da última carta.

Ramalho, começando por transcrever monsenhor Gaume, faz notar: "... a boa sociedade ... logo que a estação chega, vai passar, nas terras de águas, parte do verão. Águas de mar - águas de Vichy, águas de Barrèges, de Neris ... de Baden; águas purgativas, sulfúricas, ferrugi-

nosas, conhecem-nas todas, estimam-nas todas.

A todas concorrem e recorrem; sòmente a mais salutar de todas as águas, a água benta, não é conhecida, nem procurada, nem empregada".

Depois de enumerar os males que, segundo Gaume, a água benta cura, figurando em terceiro lugar "toda a espécie de doença". Ramalho pergunta, dirigindo-se a Monsenhor Pinto de Campos: "V.Ex.^a acredita na água benta monsenhor? Sim ou não? Se não acredita, peço-lhe que mo diga. Se acredita, para que vai V.Ex.^a tomar banhos à praia de Viareggio que nenhum papa aconselha e que, de mais a mais, o ímpio Lord Byron celebra?

Se lhe repugnava, por qualquer motivo, a água benta vulgar, porque não procurou V.Ex.^a a água benta aperfeiçoada pelos jesuítas chamada de S.to Inácio? ... Assim aperfeiçoada, a água benta é soberana ... para curar a peste ... as chagas incuráveis ... a cegueira, a surdez, a paralisia, o reumatismo, a gôta, a lepra, a caspa, a heresia, os calos, etc. ... porque não aproveitou a água de Lurdes (traitement facile à suivre même en voyage) ... porque não aderiu à água de La Salette ... etc.?"

Se mor. Pinto de Campos, o esforçado paladino da Cúria Romana e do clericalismo, não acredita na água de N.^a S.^a de Lurdes, nem na água benta simples, nem na água benta composta ... e se prefere ir simplesmente tomar uns 15 banhos a Viareggio quem é que há-de tomar as águas santas, não farão o favor de me dizer?"

E termina por estabelecer um paralelo com os vendedores ambulantes de coco, em Paris, que "passam uma tarde inteira a apregoar o côco como a mais saudável como a mais deliciosa das bebidas. Depois, quando ... se lhes seca a boca, eles pegam no dinheiro que os outros lhes deram pelo côco e vão ao armazém da esquina empregar esse dinheiro em vinho. Tão sòmente os mercadores de côco, quando vão ao armazém da esquina, não o publicam no Diário de Notícias".

Ainda em "As Farpas" (Vol V da ed. de 1888) e sempre preocupado com águas: "Acha-se ainda na Alfândega - dizem - uma partida de água de N.^a S.^a de Lurdes, perante a qual, como produto sujeito às leis do imposto, hesita a opinião dos classificadores de géneros importados.

Admitindo que a água de N.^a S.^a de Lurdes tenha operado, como se afirma, a cura de uma paralítica, é claro que tal água não pode deixar de ser considerada senão como - droga.

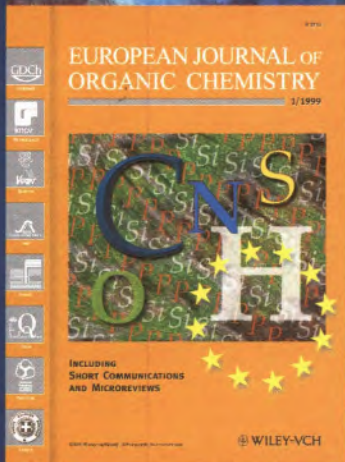
Droga medicinal, a água de N.^a S.^a de Lurdes, abre um capítulo novo nos sistemas hidroterapêuticos.

Este capítulo precisa de ser ratificado pela observação científica. Para tal, importa estabelecer, nos hospitais, uma enfermaria especial, uma enfermaria de doentes incuráveis, para o ensaio do novo sistema.

Como agente terapêutico cremos que a água de N.^a S.^a de Lurdes não pode, decentemente, esquivar-se a esta prova".

Como vemos, os passos de Ramalho nos domínios da Química foram numerosos mas muitas vezes titubeantes e incapazes de evitar alguns tropeções. Tal enquadra-se, talvez, no seu "ar de dandismo volúvelmente enciclopédico" de que o acusam A. J. Saraiva e Óscar Lopes. Mas, para além disso e da busca de quaisquer outras relações com a Química, não podemos deixar de admirar o poder descritivo e colorido da sua prosa bem patentes em "A Holanda" e as suas críticas, por vezes fortemente mordazes.

Raul Torcato Barroca



WILEY-VCH
1999
12 issues per year
ISSN 1434-193X

UNITY IS STRENGTH:

European Journal of Organic Chemistry publishes full papers, microreviews, and short communications from the entire spectrum of synthetic organic and bio-organic chemistry, and the chemistry of natural products, formerly contained in the journals on the right. The microreviews introduce you to a specific area of an author's research through a detailed overview of a selected topic.

Available online

A Special Online Offer for 1999 Subscribers

Subscribe at the Full Rate and receive full text online access – Visit Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) for complete details

Grown out of these journals

European Journal of Organic Chemistry is owned and supported by the following Societies:

- Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (Belgium)
- Société Royale de Chimie (Belgium)
- Société Française de Chimie (France)
- Gesellschaft Deutscher Chemiker (Germany)
- Association of Greek Chemists (Greece)
- Società Chimica Italiana (Italy)
- Sociedade Portuguesa de Química (Portugal)
- Real Sociedad Española de Química (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)

Order Your Free Sample Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49/(0) 62 01/606-172

- Please send me a free sample copy and price information
- And the personal subscription rates for members of the owner societies. I am a member of:

Title/Name:

Company/Firm:

Address:

Post/ZIP Code:

Country:



WILEY-VCH

Comentário sobre Analytical Chemistry

ed. R.Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer

Wiley-VCH, Weinheim-D-1998

O livro surge associado ao conceito de Eurocurrículum desenvolvido na Divisão de Química Analítica da Federação Europeia de Sociedades de Química (DAC/FECS), como consequência lógica de um aturado trabalho de sondagem efectuado junto de instituições universitárias europeias.

Propondo-se responder à pergunta "o que incluir num curso pré-graduado de Química Analítica e a que nível", pretende também dar corpo à interpretação da definição de Química Analítica, que a própria DAC produziu, "A Química Analítica é uma disciplina científica que desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias, para obter informação sobre a composição e a natureza da matéria, no espaço e no tempo" [R. Kellner, Education of

Analytical Chemists in Europe, *Anal. Chem.* 1994, **66**, 98 A].

Afirmando-se desempenhar um papel único universitário, está organizado em 16 Capítulos e 7 Anexos em que, ao longo de mais de 900 páginas, 30 autores, reputados Químicos Analistas de mundialmente reconhecida competência científica e pedagógica, apresentam de forma clara, compreensiva e actualizada, com ilustrações q.b., os contributos das respectivas especializações científicas.

É uma óptima referência bibliográfica de que qualquer Químico, Analista e não só, poderá beneficiar, dada a cobertura abrangente, quase enciclopédica, de temas tão diversificados, todos eles essenciais e marcantes do mundo que é a Química Analítica. Daqui se compreende a di-

ficuldade na coordenação e harmonização de tão vasto leque de contribuições, particularmente se atendermos a que dois dos editores (R. Kellner e H. Widmer) faleceram na fase final da sua colaboração. Verifica-se algum desequilíbrio, nomeadamente no que toca a quantidade e qualidade de questões e problemas de fim de capítulo. Não se pode também dizer que seja o livro introdutório mais aliciente para um aluno pré-graduado, nem que consiga ser explorado na íntegra em todo um curso pré-graduado universitário. Referência importante sem dúvida, ele continuará a sê-la, sobretudo a nível pós-graduado. Aí sentimos que ocupa um lugar dianteiro.

Ao preço de 11 950\$00 é um investimento vantajoso para Químicos Analistas e Bibliotecas de Ciência.



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE O
PAGAMENTO DAS
SUAS QUOTAS**

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	5 500\$00
Sócio Estudante	3 000\$00
Sócio Casal	8 500\$00

A. HANNA



A1. Medidor Portátil para Análise da Água: Mede Turvação, pH, Cloro, Bromo, Ferro, Iodo e Ácido Cianúrico

Na vasta gama de produtos Hanna Instruments, encontra-se este medidor portátil para análise da água, especialmente vocacionado para águas de abastecimento público, capaz de medir os parâmetros mais importantes de uma forma rápida e eficaz.

Efectuar medições no terreno - Turvação, pH, Cloro Livre e Total, Bromo, Iodo, Ferro e Ácido Cianúrico - com resultados equivalentes aos obtidos no laboratório e em poucos segundos, com o C102 passou a ser uma tarefa simples.

Para efectuar medições de turvação, o operador pode seleccionar o factor de calibração pré-programado calibrando assim o instrumento com as amostras e medindo a sua concentração ou absorvância relativa.

A memória do C102 permite armazenar até 25 valores de amostras medidas, juntamente com a hora e a data. A presença do "relógio" interno permite recuperar em qualquer momento os dados da última calibração, em conformidade com as normas GLP, garantindo o bom desempenho do instrumento e confiança nos resultados.

A alta tecnologia presente no C102 tornou possível a realização de um instrumento verdadeiramente portátil, com uma relação preço/qualidade insuperável e altamente competitiva.



A2. HI 964400 Medidor de Oxigénio Dissolvido de Bancada

Actualmente, efectuar medições com alto grau de precisão e registar dados, são duas exigências

fundamentais nos laboratórios. A resposta a estas exigências é o novo instrumento da Hanna, o HI 964400: um medidor de oxigénio dissolvido, de bancada, com microprocessador, registo de dados e interface RS232C. Com o HI 964400 as medições são directas, em ppm ou em %, o mostrador é largo (o que facilita a leitura), a calibração é automática para o oxigénio dissolvido e a temperatura (demorando apenas alguns segundos) e o instrumento reconhece automaticamente o valor de calibração.

O HI 964400 tem capacidade para registar até 8000 amostras divididas em 99 lotes e ainda a possibilidade de transferir dados para um computador através do interface RS232C.

Este instrumento está em conformidade com as directivas CE, o que garante maior segurança para o utilizador e maior precisão nas leituras efectuadas. O HI 964400 é sem dúvida uma boa escolha para qualquer laboratório que necessite de controlar oxigénio dissolvido.



A3. C100 - O instrumento ideal para laboratório

O C100 da Hanna Instruments, é um dos instrumentos mais versáteis no mercado, medindo até 36 dos parâmetros mais importantes para determinação da qualidade da água. Como outros instrumentos desta série, o C100 funciona durante horas com uma pilha comum de 9V. Para além disto pode funcionar continuamente com voltagem de 12-20 VDC. Este instrumento é fácil de utilizar: no painel frontal estão indicados todos os parâmetros por ordem numérica e o mostrador indica essa numeração como referência durante o teste, o que facilita o processo. Considerando que o C100 mede várias dezenas de parâmetros e que pode ser calibrado em poucos segundos, o seu preço é bastante acessível.

A4. HI 955201/02 Termómetro de alta Resolução com Impressora e gama de -200 a +850 °C

A Hanna Instruments desenvolveu o HI 955201, termómetro com um canal ou o HI 955202 com dois canais, para satisfazer a necessidade crescente de efectuar medições de



temperatura e imprimir dados nas gamas mais altas sem comprometer a resolução.

Estes termómetros possuem uma resolução de 0.1 °C na gama de 200.0 a 850.0 °C, e ainda impressora incorporada para imprimir os dados instantaneamente ou em intervalos de tempo. Isto significa que o instrumento pode imprimir as leituras sem necessidade de supervisão por parte do utilizador.

A5. pHel - A vantagem de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional

A maior parte dos problemas dos medidores de bolso são causados pelo facto dos eléctrodos serem pequenos e limitados em termos de desempenho. Por este motivo a Hanna Instruments introduziu no mercado o pHel!

Trata-se de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional de dupla junção, o qual permite efectuar medições precisas com leituras estáveis, facilmente visualizadas no mostrador.

De salientar o modelo pHelI com corpo em vidro, resistente a temperaturas até 80°C e pressão até 3 bar. Disponível também o modelo com corpo plástico (pHel), resistente a temperaturas até 70°C e pressão até 1.5 bar.



A6. HI 931002 Simulador, amperómetro e Calibrador versátil de 4-20mA, em um instrumento

O HI 931002 da Hanna Instruments é um simulador portátil com capacidade para controlar e ajustar 4-20 mA em qualquer medidor de processo com ou sem gerador de voltagem.

O HI 931002 pode medir a corrente que entra, fornecer alimentação e simular uma saída de 4-20mA para calibrar o seu instrumento de processo. O

mostrador largo visualiza com claridade as leituras. O utilizador pode seleccionar entre a função de medição e a função de execução através do botão situado no painel frontal, e através de dois discos pode ajustar a corrente.

B. LABOCONTROLE

B1. IKA - Catálogo 98/99

O novo catálogo IKA encontra-se disponível.

Contém informações sobre 18 grupos de produtos: agitadores magnéticos, placas de aquecimento, agitadores mecânicos, homogenizadores, moínhos, etc.

Inclui fotocópias, texto, especificações e preços.

Peça-nos o catálogo.

C. LABORTEQUE



C1. Novo sistema para estudos Electroquímicos, RADIOMETER

A Radiometer Analytical acrescentou a sua gama Voltalab com o novo sistema Voltalab 31. Concebido para análise Electroquímica, combina a capacidade de um potenciostato 100 V / 1 A com a flexibilidade do software em ambiente Windows'.

As técnicas disponíveis incluem Pausa, Potencial de circuito aberto, Cronoamperometria, Cronopotenciometria, Voltamétricas, Técnicas de Impulsos, F.A.S.T. e Técnicas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica. Para total flexibilidade estas técnicas podem ser acopladas em blocos, formando unidades de repetição.

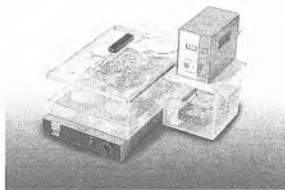
O sistema permite ainda a compensação da queda Óhmica por feed-back positivo, com determinação automática ou manual.



C2. Novas Centrífugas Centurion

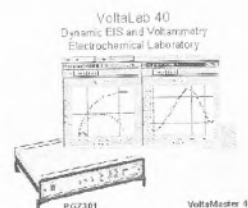
A Centurion Scientific, introduziu nas suas centrífugas a nova tecnologia dos motores de indução, caracterizados por necessitarem de reduzida assistência. Deste

modo, é possível reduzir custos de manutenção, mantendo uma elevada qualidade. A gama é agora composta por centrífugas desde 6 000 a 14 000 rpm, com rotores angulares e basculantes com capacidade para tubos desde 0,4 ml a 100 ml. Estão também disponíveis modelos com refrigeração desde -4 a 40 °C.



C3. Sistema para digestões enzimáticas, Velp Científica

O sistema é composto por agitador magnético Multistirrer, tanque para água em acrílico transparente e termostato de precisão. Permite a digestão simultânea de 6 frascos de 400 ml, sendo a velocidade de agitação regulável de 50 a 850 rpm. A temperatura pode ser controlada desde a ambiente até 60 °C.



C4. A Radiometer apresenta o novo sistema Voltlab 40. ...a imaginação é o limite...

Sistema integrado, que permite, sem necessidades de abertura do circuito ou mudança de software, a combinação das técnicas de Impedância Electroquímica com as de Voltametria, tornando-se um equipamento fundamental para estudos de corrosão, cinéticos, estados transientes, superfícies, etc. Oferece a possibilidade de realizar experiências em Impedância desde 100 kHz a 1 mHz, em conjunto com as técnicas DC convencionais, permitindo varrimentos até 10 V/s, com uma resolução temporal de 1 ms. Um input A/D sincronizado com a aquisição de corrente e potencial, permite correlacionar valores externos com os dados electroquímicos (p. ex., fotoelectroquímica). O software multifunções, em ambiente Windows foi concebido de forma a facilitar a sua utilização e inclui técnicas fundamentais, tais como Pausa, OCP, Cronopotenciometria e Cronoamperometria, Voltametria Linear e Cíclica e Espectroscopia de Impedância Potenciostática. Nas

técnicas avançadas tem-se, Resistência de Polarização, Corrosão Galvânica e Voltametria Estacionária.

É ainda de referir, como inovação, que este é o primeiro sistema a permitir a compensação da Queda Ohmica através da Impedância Electroquímica.

D. SOQUÍMICA

D1. Soquilab

Soquilab - Laboratório Metrológico e de Ensaios, dedicado ao apoio a laboratórios de análises químicas, é acreditado pelo IPQ de acordo com a norma NP EN 45001 desde Setembro de 1993. O seu âmbito, na área de **calibração**, abrange os seguintes grupos de equipamentos:

- Equipamento de pesagem.
- Espectrofotómetros (UV-VIS e de Absorção Atómica).
- Titulares, Buretas Automáticas, Medidores de pH e de Conductividade.

O seu âmbito, na área de **ensaio**s de características, abrange os seguintes grupos de equipamento:

- Espectrofotómetros (UV-VIS, Absorção atómica e Infravermelhos).
- Cromatógrafos gasosos.

D2. Heidolph Elektro ISO 9001

Agitadores de Movimento Orbital.

- Agitadores de Movimento circular e de vai-vem.
- Agitadores Magnéticos com e sem aquecimento.
- Placas de Aquecimento.
- Evaporadores rotativos.
- Bombas peristálticas.

D3. Thermo Environmental Instrumentos

Equipamentos para monitorização, em tempo real, da qualidade do ar:

- Analisadores para Ar Ambiente e Gases de Emissão
- Óxido de Azoto (NO^x)
- Dióxido de Enxofre (SO₂)
- Monóxido de Carbono (CO)
- Dióxido de Carbono (CO₂)
- Ozono (O₃)
- Gás Sulfídrico (H₂S)
- Amónia
- Sistemas combinados.

D4. Grant - ISO 9002

Fabricante de equipamento de temperatura controlada para laboratório, data loggers, registadores e monitorização ambiental para aplicações industriais e investigação.

Banhos de água universais; banhos de ebulição; banhos com agitação, banhos de alta precisão com bomba de circulação, sistemas de arrefecimento, termostatos de imersão, circulado-

PARA INFORMAÇÕES MAIS DETALHADAS SOBRE OS NOVOS PRODUTOS RECORTE AS FICHAS QUE LHE INTERESSAREM E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA

HANNA INSTRUMENTS

Árvore Industrial, lote 10, Lugar de Varziela, 4480 VILA DO CONDE
Tels. (02) 637184 - Fax (02) 637185

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- A.1
- A.2
- A.3
- A.4
- A.5
- A.6

LABOCONTROLE

Equipamentos Científicos e de Laboratório, Lda.
Largo Prof. Fernando Fonseca, 5 B - 2795 LINDA-A-VELHA
Tel: 01 4143148-4151429-4197945 - Fax: 01 4151430
E-mail: labocon@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- B.1

LABORTEQUE

Comércio de Equipamentos Laboratoriais, Lda.
Rua das Chagas 20 1º E, 1200 Lisboa
Tel: 01 3421758, Fax: 01 3423185
E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- C.1
- C.2
- C.3
- C.4

SOQUÍMICA

Soc. de Representações de Química, Lda.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15 - 1500 LISBOA
Tel. (01) 716 51 60 - Fax (01) 7716 51 69

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- D.1
- D.2
- D.3
- D.4
- D.5

STV

Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda.
Casal da Serra, lote 103 - loja Esq. - 2625 PÓVOA STA. IRIA
Tel. (01) 956 30 07 - Fax (01) 956 29 97

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- E.1
- E.2
- E.3
- E.4

Nome _____

Morada _____

Telefone _____ Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____ Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____ Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____ Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____ Fax _____

res, blocos de aquecimento, banhos de ultrasons e banhos para calibração.

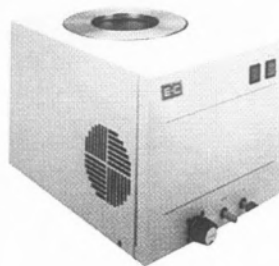
D5. Brookfield ISO 9002 VISCOSÍMETROS E REÓMETROS

Viscosímetros analógicos e digitais para baixas, média e alta viscosidades. VISCOSÍMETROS CONE/PLATE CAP1000 - Cone plate com velocidade fixa 750 RPM 50 HZ.

E. STV

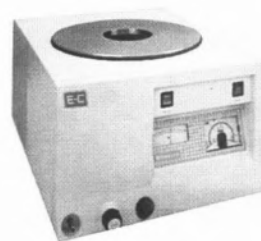
E1. Liofilizadores

A **E-C Apparatus** apresenta a linha "Modulyo" com três unidades básicas e capacidades desde alguns microlitros até 20 litros. Cada uma destas unidades pode ser usada com uma vasta gama de acessórios e manifolds de acordo com as diferentes aplicações de liofilização. Como vantagem destas unidades importa referir a sua construção robusta e de elevada qualidade. Todas as partes em contacto com os vapores são em aço inoxidável, com uma elevada eficiência de condensação, devido à grande superfície de condensação relativamente à capacidade de gelo.



E2. Micromodulyo™

Unidade compacta de baixo custo e pequenas dimensões mas, podendo efectuar os métodos comuns de liofilização com grande "performance" até -50 °C. Possui válvula de dreno. Pode ser usado com uma trapa fria.



E3. Modulyo™

Ideal para trabalho médio de bancada. Apresenta capacidade de gelo até 5 litros e potência de

refrigeração 1/3 hp atingindo os -55 °C. Vem equipado com medidor de vácuo, indicador de temperatura e válvula de dreno. Pode funcionar como condensador ou como uma trapa de solventes.

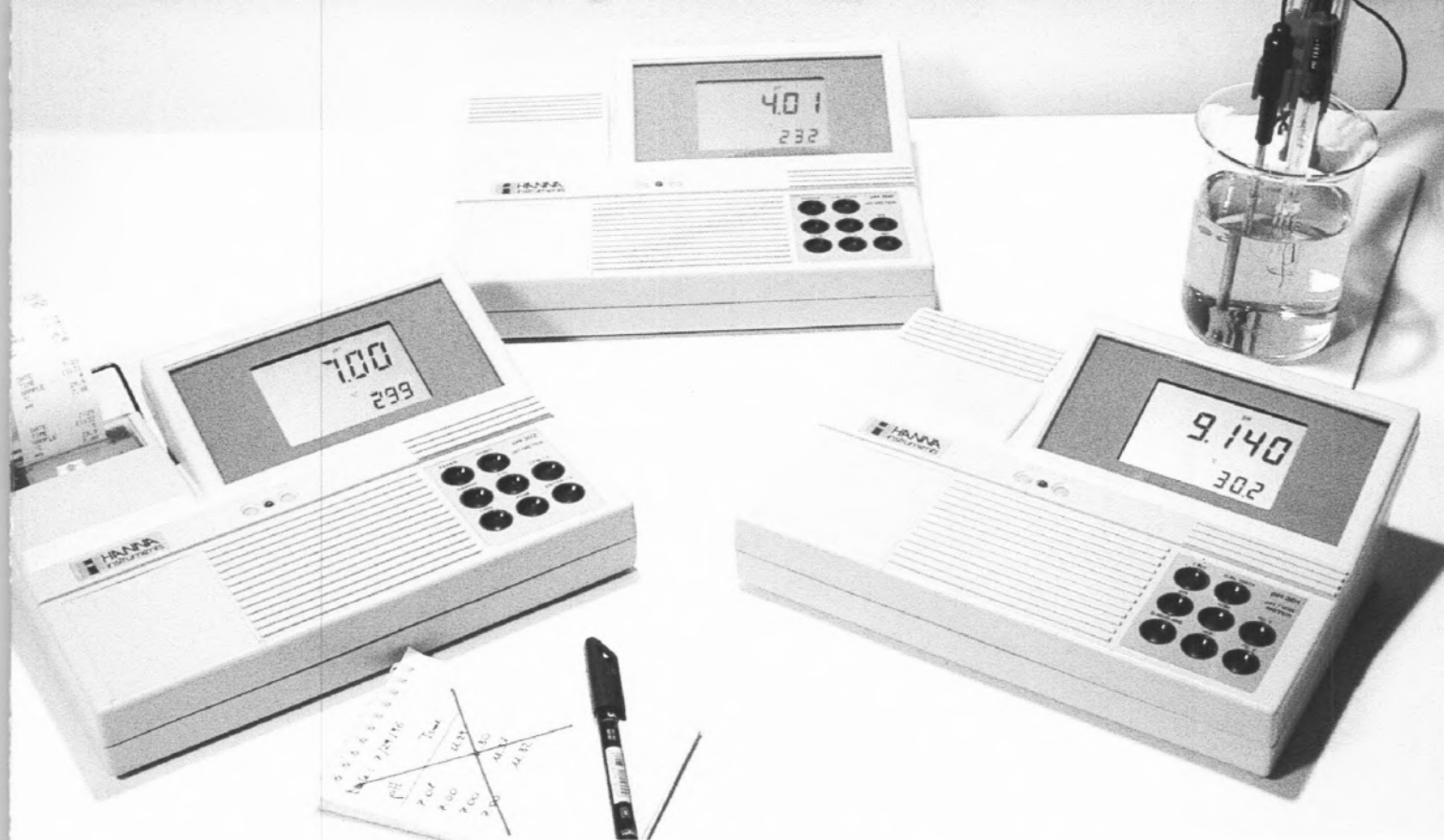
A unidade MODULYO está concebida para liofilização de preparações biológicas e farmacêuticas mas pode ser usada em outras aplicações de vácuo tais como evaporação (sublimação) e destilação.



E4. Supermodulyo™

Unidade compacta de alta capacidade de condensação, com capacidade de gelo até 20 litros. A potência de refrigeração do sistema é de 3/4 hp e a temperatura atinge os -55 °C. Limpeza e acesso do condensador na horizontal, sendo visível a formação de gelo. Está equipado com manípulo de remoção de gelo. Possui sistema de descongelação automática através de gás quente. É fornecido com bomba de alto vácuo integrada no equipamento, e cuja capacidade é de 12m³ h⁻¹. Também pode ser usado como condensador ou como uma trapa fria de elevada capacidade.

O Supermodulyo cobre uma vasta gama de aplicações. Desde unidades multi-usos num laboratório central, até pequenas instalações industriais piloto. Para aumento da sua capacidade pode ser montada uma cabine na unidade base. A bomba de vácuo inclui o filtro de vapores de óleo e o Kit de retorno de óleo. A porta frontal permite fácil acesso tanto aos drenos, como à bomba e à válvula de admissão de ar, permitindo facilmente ver o nível de óleo e actuar no lastro da bomba de vácuo. A indicação do vácuo é feita através de uma Pirani. A indicação da temperatura é feita através de um termopar.



MEDIDORES DE pH DE ALTA TECNOLOGIA FÁCEIS DE USAR E ECONÓMICOS

pH 300

Medidor de pH/mV/°C de bancada

pH 301

Medidor de pH/mV/iões/°C de bancada

pH 302

Medidor de pH/mV/°C de bancada
com impressora

De acordo com as GLP

From

HANNA
instruments
ISO 9000 CERTIFIED

... of course

Dos 700 funcionários do grupo Hanna,
130 estão ao seu serviço em Portugal.

**PARA MAIS INFORMAÇÕES CONTACTE O NOSSO REVENDEDOR HANNA OU
HANNAPRO EM VILA DO CONDE ATRAVÉS DO TEL. 052 637 184 / FAX 052 637 185**

Sodium and Potassium Hydroxide High Purity Pellets

EKA PELLETS

EKA CHEMICALS


AKZO NOBEL

Agentes exclusivos:

SOCIEDADE IMBRASEX LDA, Calçada do Carmo, N.º 6 – 4.º Dto., 1200 LISBOA

Telefone: 342.06.58/342.48.61 • Telefax: 346.48.50