

## BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Capa de Paula Martins

**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 107, Outubro – Dezembro 2007

**Redacção e Administração**  
Av. da República, 37 – 4.º  
1050-187 LISBOA  
Tel.: 217 934 637  
Fax: 217 952 349  
bquimica@ist.utl.pt  
www.spq.pt

**Editor**  
Jorge Morgado

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

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

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

**Grafismo**  
Paula Martins

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

**Tiragem**  
2.000 exemplares

**Preço avulso**  
€ 12,50  
Assinatura anual – quatro números  
€ 45,00  
(Continente, Açores e Madeira)  
Distribuição Gratuita aos sócios da SPQ

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

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

Publicação subsidiada pela

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

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

## EDITORIAL 2

### NOTICIÁRIO SPQ

Informação do CD da SPQ	3
8º Encontro da Divisão de Catálise e Materiais Porosos da SPQ	5
7ª Conferência de Química Inorgânica (7ConfQI)	5
Prémios Nobel 2007	6
Gerhard Ertl - Prémio Nobel da Química 2007	6
Assembleia Geral da EuCheMS	7

### LIVROS E MULTIMÉDIA

O Fascínio de Ser Professor	9
<i>Regina Gouveia</i>	
Catálise Heterogénea	10
<i>Joaquim Luís Faria</i>	

### QUÍMICA E ENSINO

Porquê "Alceno", "Alcino" e "Alquilo" em Lugar de "Alqueno", "Alquino" e "Alcilo"?	11
<i>Bernardo Jerosch Herold</i>	
Portugal Elementar	15
<i>António Joaquín Franco-Mariscal e Maria José Cano-Iglesias</i>	
O Modelo do Duplo Quarteto de Linnett	17
<i>Mário Valente e Helena Moreira</i>	
A Utilização da Calculadora Gráfica no Estudo do Equilíbrio Ácido/Base	20
<i>Mário Valente e Helena Moreira</i>	
Experiência de Aprendizagem	23
<i>Maria Goreti</i>	
O Gelo é Salgado?	24
<i>Mário Nuno Berberan e Santos</i>	

### OLHARES QUIRAIS

No Centenário da Morte de Mendeleev: A Dicotomia Cósmica na sua Tabela Periódica	25
<i>A.M. Amorim da Costa</i>	

### ARTIGOS

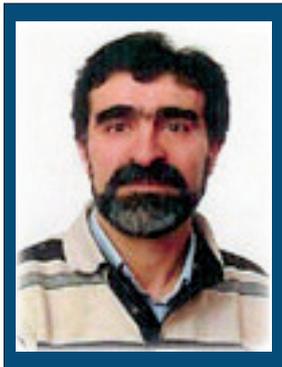
Calixarenos. I. Obtenção e Propriedades	31
<i>Paula M. Marcos e Sandra Félix</i>	
Mandei Vir os Ácidos, as Bases e os Sais ... - Aplicações da Microscopia Química	41
<i>Clementina Teixeira</i>	
Métricas da Química Verde - A Produtividade Atómica	47
<i>Adélio A.S.C. Machado</i>	

### FOLHAS DE QUÍMICA

A Ciência da Medição - I	57
<i>M. Filomena Camões</i>	

### DESTAQUES 61

### AGENDA 64



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

Antes de mais, desejo sinceramente que as festividades deste final de 2007 tenham sido vividas de forma alegre, já que, apesar de este editorial estar a ser escrito em vésperas de Natal, apenas vos chegará no início de 2008.

Com o iniciar de um novo ano, é tempo de efectuar um balanço a 2007 e de planejar 2008.

Como tema de reflexão neste início de 2008, gostava de propor a análise dos resultados do estudo PISA2006 que avaliou os conhecimentos e competências científicas dos nossos alunos de 15 anos, e que englobou 57 países (OCDE e países parceiros). Neste estudo, que abrange o desempenho dos alunos em Ciências, Leitura e Matemática, participaram 5109 alunos de 173 escolas (155 públicas e 18 privadas), desde o 7º ao 11º anos de escolaridade.

Os resultados deste estudo (precedido de dois estudos anteriores – PISA2000 e PISA 2003) podem ser encontrados em:

[www.educacao.te.pt/images/downloads/relatorio\\_PISA\\_2006\\_gave.pdf](http://www.educacao.te.pt/images/downloads/relatorio_PISA_2006_gave.pdf)  
 e mostram as já infelizmente habituais fragilidades.

De entre as várias conclusões deste estudo, gostava de referir as seguintes: i) houve poucas alterações desde o estudo PISA2000; ii) em termos gerais situamo-nos abaixo da média (e na cauda) da lista dos países da OCDE; iii) o desempenho dos nossos alunos em literacia científica é semelhante ao de outros países mediterrânicos, como Grécia, Itália e Israel; iv) o impacto da origem sócio-económica e cultural dos alunos no seu desempenho é superior à média da OCDE.

Estes resultados levam-nos a reflectir sobre o estado actual do ensino básico e secundário (forma, condições, avaliação), sobre as repercussões que estes resultados a nível do secundário têm, neces-

sariamente, a nível do ensino superior (acesso e competências profissionais adquiridas) e ainda sobre o papel da Escola e dos pais na formação dos alunos.

Já referi anteriormente que concordo inteiramente com os esforços que estão a ser feitos pelo Ministério da Educação para reduzir o abandono escolar. Contudo, não estaremos, em particular a nível do ensino básico e secundário, a caminhar para uma Escola que pretende nivelar a formação e avaliação pelo “menor factor comum”? Não estaremos, com o actual sistema, a limitar a progressão dos alunos mais capazes e motivados? Será que o maior impacto da origem sócio-económica dos alunos no seu desempenho não reflecte a incapacidade actual da Escola em dar, só por si, a formação necessária? E, atendendo ao panorama económico-social nacional, não revela este resultado afinal o tão discutido divórcio entre os pais/encarregados de educação (na sua generalidade) e a Escola?

Para complementar esta minha sugestão de reflexão para 2008, gostava de vos propor a leitura de um artigo de opinião de Esther Mucznik publicado no jornal Público em 6 de Dezembro passado. Segundo a autora, a situação de mal-estar que se vive nas nossas escolas reflecte a situação paradoxal de uma progressiva perda da importância social dos professores (e da eliminação das elites) e uma crescente expectativa de que a Escola deve permitir/assegurar o sucesso profissional dos alunos. Contudo, esta expectativa não é acompanhada de uma necessária consciencialização da responsabilidade colectiva (e em particular dos pais/encarregados de educação) para que tal objectivo possa vir a ser concretizado.

Depois de partilhar convosco estas pequenas “inquietações”, gostava de realçar, neste último número de 2007 do QUÍMICA, três artigos. Um deles é dedicado aos calixarenos, abordando a sua síntese e o reflexo que as suas modificações moleculares têm nas suas propriedades e aplicações. O segundo artigo dá continuidade a um artigo publicado no número anterior do QUÍMICA, mostrando a aplicação da microscopia química como ferramenta para acompanhar os processos de cristalização, neste caso cloreto de sódio, e reacções ácido-base. Combinam-se, nesta contribuição, aspectos lúdicos e interessantes da química. O terceiro artigo, “Métricas da Química Verde”, aborda as vias de quantificação dos processos químicos em termos da sua contribuição para um desenvolvimento sustentável, na perspectiva de uma utilização eficiente de matérias-primas e da minimização dos resíduos. Gostava ainda de realçar a existência de um significativo número de contribuições na secção “Química e Ensino”.

**Boa leitura e reflexão!**

**Desejo-vos um excelente 2008!**

## INFORMAÇÃO DO CD DA SPQ

O Conselho Directivo (CD) da SPQ reuniu no passado dia 8 de Dezembro de 2007 nas instalações do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, com uma ordem de trabalhos bastante longa, com 14 pontos, abarcando as diversas componentes da vida da Sociedade – e reflectindo, aliás, a amplitude da sua actividade actual:

- 1 – Situação Geral da Sociedade
- 2 – Funcionamento da Sede
- 3 – Situação Financeira
- 4 – Sócios
- 5 – Delegações Regionais
- 6 – Divisões e Grupos
- 7 – Encontros da SPQ
- 8 – Presença na Internet
- 9 – Publicações nacionais e internacionais
- 10 – Olimpíadas da Química
- 11 – Prémios
- 12 – Química em Portugal
- 13 – Relações Internacionais
- 14 - Orçamento e Plano 2008 / Previsão 2009

A título ilustrativo, o ponto 2 incluía duas alíneas, relativas à distribuição de tarefas entre os funcionários da SPQ e à mudança da Sede em 2008, enquanto o ponto 12 previa 8 tópicos, desde as relações com o Ministério da Educação (exames nacionais e avaliação dos manuais escolares), passando pelas actividades do Programa Atracção Química e indo até à proposta da IUPAC para declarar 2011 como Ano Internacional da Química.

Infelizmente, a reunião iniciou-se tardiamente (devido a um inoportuno atraso dos comboios Lisboa-Aveiro) e foi necessário concentrar a discussão nos pontos mais importantes e urgentes. As questões de menor urgência ficaram agendadas para uma reunião a realizar no início de 2008.

Como deliberações mais relevantes e de impacto imediato junto dos sócios, salientam-se as seguintes, já oportunamente divulgadas através da “newsletter” por correio electrónico que a SPQ envia aos seus sócios sempre que as notícias o justificam<sup>1</sup>:

### CRIAÇÃO DO GRUPO DE QUÍMICA TERAPÊUTICA

Foi aprovada por unanimidade a proposta de criação do Grupo de Química Terapêutica e formalizada a inscrição da SPQ como membro da *European Federation of Medicinal Chemistry* (EFMC). O primeiro congresso do Grupo está previsto para Novembro de 2008.



### CRIAÇÃO DO GRUPO DE QUÍMICOS JOVENS

Foi aprovada por unanimidade a criação do Grupo de Químicos Jovens, que deverá realizar o seu primeiro congresso em finais de 2008.

Através deste Grupo a SPQ passará também a fazer parte da *European Young Chemists Network* da *EuCheMS* (EYCN).



### ALTERAÇÃO DAS REGRAS DE INSCRIÇÃO NA SPQ

O estatuto de “Sócio estudante” foi alargado, passando a incluir os estudantes até ao 2º Ciclo universitário.

Tendo em conta o crescimento da estrutura da SPQ, foi aprovado alterar de 3 para 6 o número de Divisões ou Grupos a que um sócio pode estar inscrito gratuitamente (brevemente activo na “área de sócio”).

A SPQ conta actualmente com 8 Divisões e 10 Grupos:

#### Divisões

*Catálise e Materiais Porosos*  
*Ciências da Vida*  
*Ensino e Divulgação da Química*  
*Química Alimentar*  
*Química Analítica*  
*Química Inorgânica*  
*Química Orgânica*  
*Química-Física*

#### Grupos

*Colóides, Polímeros e Interfaces*  
*Cromatografia*  
*Fotoquímica*

De acordo com o artigo 31º dos Estatutos da SPQ, o “Conselho Directivo é constituído por: a) Presidente; b) Vice-presidente; c) Secretário-Geral; d) Dois Secretários-Gerais Adjuntos; e) Tesoureiro; f) Presidentes de todas as Delegações Regionais”. Este Conselho tem um número de competências alargadas, enumeradas no artigo 33º e especificadas em alguns outros ao longo dos Estatutos. Algumas destas competências são tradicionalmente delegadas à Comissão Executiva, nos termos do mesmo artigo 33º, como, por exemplo, a admissão de sócios efectivos (art. 5º), os descontos para sócios nas realizações da sociedade (art. 9º) e a elaboração do Relatório e Contas anual (art. 33º - h). São competências tradicionalmente não-delegadas “a criação ou extinção de Divisões ou Grupos” (art. 33º - m) e “a definição das quotas mínimas anuais” (art. 7º).

<sup>1</sup> Evidentemente, só os sócios com endereço de ‘email’ actualizado estão a receber esta informação. O endereço pode ser actualizado directamente na “área de sócio” do portal SPQ ou enviando a informação para a Sede (sede@spq.pt).

Glúcidos

História da Química

Química Industrial

Química Terapêutica / Medicinal Chemistry

Químicos Jovens

Radicais Livres

Ressonância Magnética

## QUOTAS PARA 2008

Foi deliberado actualizar as quotas para 38 Euros em 2008 (23 Euros para estudantes até ao 2º ciclo universitário), para garantir o necessário equilíbrio orçamental da Sociedade. Recorda-se que o valor da quota permanecia sem alteração desde o ano de 2002. Em compensação, aumentou-se a oferta de benefícios aos sócios (de que são exemplo o acesso gratuito ao "Ciênciapt.net" e os descontos "Texas Instruments") e houve consideráveis investimentos na melhoria do funcionamento da Sociedade.

## ORÇAMENTO PARA 2008

Foi aprovado por unanimidade o orçamento da Sociedade para 2008, que prevê despesas e proveitos de 120.000 Euros. O orçamento foi construído com base nas contas de 2007 e nas expectativas de evolução para 2008, garantindo o necessário equilíbrio financeiro. A verba de "Projectos e Melhoramentos", que permite ao Conselho Executivo enfrentar situações pontuais ao longo do ano, funciona também como uma salvaguarda para uma eventual quebra de receitas. De referir que os subsídios de entidades estatais – cuja fatia mais significativa se destina a apoiar as Olimpíadas de Química – têm um peso inferior a 22% das receitas da SPQ.

Uma baixa percentagem da componente de subsídios estatais é normalmente considerada desejável como garantia de independência das sociedades científicas.

A este orçamento acresce um "orçamento extraordinário" respeitante ao processo de mudança de instalações da Sede, que se efectuará em 2008.

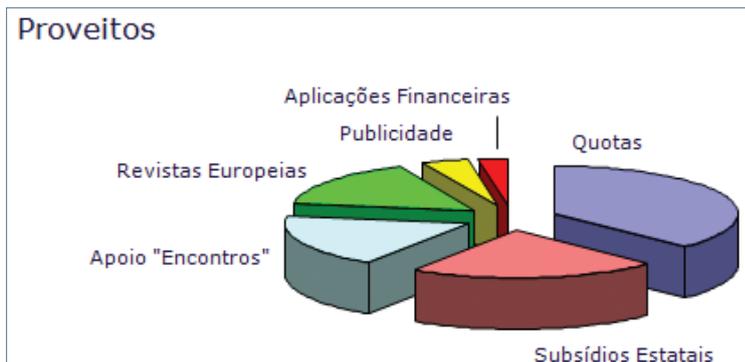
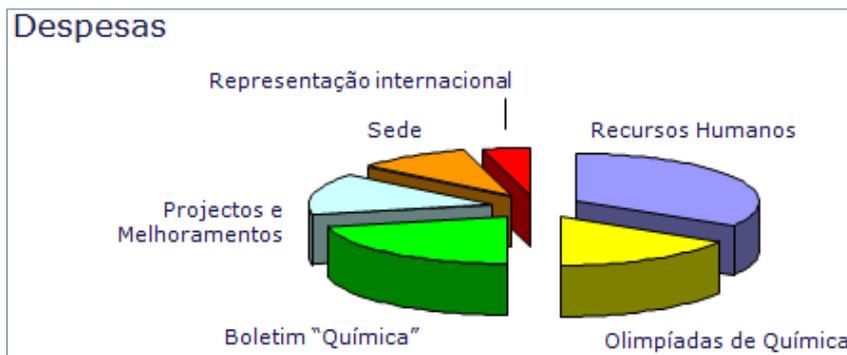
Os limites do orçamento extraordinário são definidos pela indemnização negociada com o comprador

do prédio e pelas verbas reservadas para esse efeito em anos anteriores.

Sociedade Portuguesa de Química - Orçamento 2008			
Despesas	Euros	Proveitos	Euros
Sede <sup>(a)</sup>	12.000	Quotas	45.000
Recursos Humanos <sup>(b)</sup>	40.000	Revistas Europeias <sup>(f)</sup>	19.000
Boletim "Química"	26.000	Publicidade	5.000
Olimpíadas de Química	20.000 <sup>(c)</sup>	Subsídios Estatais <sup>(g)</sup>	26.000
Representação Internacional <sup>(d)</sup>	5.000	Aplicações Financeiras	3.000
Projectos e Melhoramentos <sup>(e)</sup>	17.000	Apoio "Encontros" <sup>(h)</sup>	22.000
<i>Total</i>	<i>120.000</i>	<i>Total</i>	<i>120.000</i>

### Notas:

- (a) Instalações, despesas de funcionamento e expediente;
- (b) Inclui dois funcionários e contrato com empresa de contabilidade;
- (c) Excluindo despesas já assumidas pelas universidades participantes;
- (d) Quotas e viagens indispensáveis (IUPAC, EuCheMS, EuChemSoc, EFMC);
- (e) Valor máximo, a gerir pela Direcção na melhoria da actividade e visibilidade da SPQ;
- (f) Dividendos da participação da SPQ na sociedade editorial EuChemSoc;
- (g) Ministério da Educação (Olimpíadas), Ministério da Ciência (Funcionamento);
- (h) Contribuições para despesas da Sede com divulgação/gestão/secretariado dos Encontros.



## 8º ENCONTRO DA DIVISÃO DE CATÁLISE E MATERIAIS POROSOS DA SPQ

O 8º Encontro Nacional de Catálise e Materiais Porosos (8ENCMP) da Sociedade Portuguesa de Química decorreu em Lamego, de 21 a 23 de Setembro de 2007. A Comissão Organizadora do Encontro foi constituída por docentes e colaboradores do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, e presidida pela Professora Mariette Pereira.

O programa científico incluiu quatro conferências plenárias e quatro comunicações convidadas, 16 comunicações orais e 56 comunicações em poster, e terminou com um debate sobre Perspectivas para a Catálise. Estas actividades foram complementadas com um rico e variado programa social, incluindo um passeio de barco no rio Douro, que proporcionou amplas oportunidades para contactos e discussões informais. O sucesso deste Encontro é comprovado pelo elevado número de participantes nacionais e estrangeiros, cerca de 130. Durante o Encontro foi ainda atribuído um prémio simbólico, oferecido pela Universidade de Coimbra, aos investigadores nacionais que em 2005 foram

seleccionados como candidatos da DCMP ao prémio FisoCat 2005.

No final do Encontro realizou-se a reunião da Divisão de Catálise e Materiais Porosos da Sociedade Portuguesa de Química, tendo como objectivo eleger os corpos directivos para o biénio 2007-2009 e as correspondentes representações internacionais:

- Presidente da Divisão de Catálise e Materiais Porosos: Joaquim Faria (FEUP)
- Representante na FEZA (Federação das Associações Europeias de Zeólitos): Filipa Ribeiro (IST)
- Representantes na IACS (Associação Internacional das Sociedades de Catálise): Joaquim Faria (FEUP) e Isabel Fonseca (UNL)
- Representantes na EFCATS (Federação Europeia das Sociedades de Catálise): Fernando Ramôa Ribeiro (IST) e Joaquim Faria (FEUP)
- Representantes na FisoCat (Federação Ibero-Americana de Sociedades de Catálise): Mariette Pereira (UC) e

Joaquim Faria (FEUP)

Foram ainda prestadas informações sobre prémios internacionais e sobre o IX Congresso Europacat.

O prémio FisoCat para investigadores júnior e sénior será atribuído durante o XXI Simpósio Ibero-Americano de Catálise (<http://www.sicat2008.es/>), que se realiza em Málaga de 22 a 27 de Junho de 2008. Os interessados neste prémio devem candidatar-se até 15 de Janeiro de 2008.

O prémio FEZA (<http://www.feza-online.org/fezaprice.html>) será atribuído ao melhor trabalho de Doutoramento na área dos zeólitos durante a 4ª Conferência Internacional FEZA (<http://www.congres.upmc.fr/feza2008/>), que se realiza em Paris de 2 a 6 de Setembro de 2008.

O IX Congresso Europacat vai realizar-se em Salamanca em 2009, e será organizado conjuntamente pela Sociedade Espanhola de Catálise e pela Sociedade Portuguesa de Química.

J.L. Figueiredo

## 7ª CONFERÊNCIA DE QUÍMICA INORGÂNICA (7CONFQI)

Realizou-se nos dias 30 de Novembro e 1 de Dezembro a 7ª Conferência de Química Inorgânica, numa organização presidida pela Profª Cristina Freire do Departamento de Química da FCUP. Este encontro, que decorreu no Hotel Centenário em Fátima, contou com cerca de 80 participantes. O programa científico incluiu 6 Plenárias, 17 comunicações orais e 72 comunicações em poster.

Os temas das várias contribuições incluíram quer aspectos mais “puros”, de síntese e caracterização de novos compostos e de cálculos teóricos, quer o desenvolvimento de novos materiais funcionais em áreas de interface, no-

meadamente, nas áreas do magnetismo, óptica e biologia/medicina.

É de salientar que a última sessão do dia 30 de Novembro foi dedicada ao Prof. Alberto Romão Dias. Houve intervenções de antigos alunos e colaboradores que deram o seu testemunho da dimensão humana e científica do Prof. Romão Dias. Houve depois um conjunto de 3 apresentações orais de colaboradores que integram o CQE-IST que abordaram as várias facetas da actividade científica desenvolvida no seio do grupo de investigação liderado pelo “Chefe”. Foi, no final desta sessão, apresentada uma petição para ser entregue ao Conselho

Directivo da SPQ para que se institua um Prémio Prof. Alberto Romão Dias na área da Química Inorgânica.

No final do encontro foi eleito o Prof. Tito Trindade da Universidade de Aveiro como novo presidente da Divisão de Química Inorgânica da SPQ para o biénio 2007-2009, assumindo a responsabilidade de organizar a 8ª Conferência de Química Inorgânica.

J.M.

## PRÉMIOS NOBEL 2007

No Outono passado foram anunciados, como habitualmente, os galardoados com os prémios Nobel.

O prémio Nobel da Física de 2007 foi atribuído a Albert Fert da Universidade de Paris-Sul e a Peter Grünberg do *Jülich Research Centre* na Alemanha pela descoberta da magnetorresistência gigante (GMR). Este efeito resulta da interacção do spin dos electrões com campos magnéticos exteriores. Na presença de um campo magnético, os spins dos electrões podem alinhar-se paralela ou antiparalelamente. Os electrões podem passar de um material para outro facilmente se os spins dos electrões nos dois materiais estiverem alinhados paralelamente. Se, pelo contrário, a sua orientação colectiva num material for antiparalela com a orientação dos spins dos electrões no outro material, então surge uma resistência eléctrica enorme (gigante!). O desenvolvimento de materiais onde este efeito de GMR é observado permitiu o fabrico de dispositivos muito sensíveis a campos magnéticos. Este efeito é usado para armazenamento de dados nos discos rígidos e nos MP3, por exemplo.

O prémio Nobel da Medicina ou Fisiologia de 2007 foi atribuído a três biólogos: Mario Capecchi (*University of Utah*, em *Salt Lake City*, EUA), Martin Evans (*Cardiff University*, no País de Gales, Reino Unido) e Oliver Smithies (*University of North Carolina, Chapel Hill*, EUA). O prémio foi atribuído pelo desenvolvimento de uma técnica que permite aos biólogos identificar facilmente a função dos genes. Pode assim estabelecer-se o papel desempenhado por genes específicos no desenvolvimento de determinadas doenças.

O prémio Nobel da Química 2007 foi atribuído a Gerhard Ertl, conforme se detalha na notícia abaixo.

Mais informações podem ser obtidas em: <http://nobelprize.org/>

J.M.

GERHARD ERTL

### PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA 2007



Conta o actual Editor-Chefe do *Journal of Physical Chemistry* (JPC), George C. Schatz, que quando em 2004 o JPC publicou um número especial dedicado à obra de Gerhard Ertl (*Gerhard Ertl Festschrift, Vol. 108, Nr.38*), o então Editor-Chefe, Mostafa El-Sayed, afirmou: “Este tipo ainda um dia ganha o Prémio Nobel!”. Felizmente não se enganou...<sup>1</sup> Três anos depois, no dia do seu 71º aniversário, Gerhard Ertl recebeu como presente especial a notícia de que lhe tinha sido atribuído o *Prémio Nobel da Química 2007* pelos seus estudos pioneiros sobre processos químicos em superfícies sólidas, nomeadamente processos fundamentais em interfaces gás-sólido.

Ertl é professor emérito do *Fritz Haber Institute* da *Max Planck Society*, em Berlim, e é o primeiro cientista de superfícies a receber o Nobel da Química desde o lendário Irving Langmuir (1932). Nas palavras de Catherine T. Hunt, presidente da *American Chemical Society*, “este prémio reconhece um domínio da Química que recebe geralmente pouca atenção pública e que no entanto transformou as nossas vidas de inúmeras formas”.<sup>2</sup>

Gerhard Ertl doutorou-se em 1965, com 29 anos, na Universidade Técnica de Munique, sob a orientação do Prof. Heinz Gerischer. A sua Tese de Doutoramento intitulou-se “Sobre a cinética

da oxidação catalítica do hidrogénio em monocristais de Germânio”.

Foi-lhe atribuído um dos primeiros aparelhos comerciais de difracção de electrões de baixa energia (LEED-UHV) fabricados na Alemanha, o que lhe permitiu introduzir no país o campo hoje conhecido como *Ciência de Superfícies*. Os seus artigos considerados pioneiros sobre interacções moleculares em superfícies metálicas foram publicados em 1967, na revista *Surface Science*. Com 31 anos fez a agregação (*habilitation*) e aceitou a posição de Professor de Química-Física da Universidade de Hannover e o cargo de Director do Instituto de Química-Física e Electroquímica da Universidade Técnica de Hannover, onde iniciou o seu grupo de investigação. Entre 1973 e 1986 foi Professor de Química-Física da Universidade Ludwig-Maximilians de Munique. Entretanto foi Professor Convidado do Caltech, Pasadena (1976/77), da Universidade de Wisconsin em Milwaukee (1979) e da Universidade da Califórnia, Berkeley (1981/82). Em 1985 deixou Munique, para se tornar Director do *Fritz-Haber Institute* de Berlim e Professor da Universidade Técnica e da Universidade Livre de Berlim. Todo o grupo de investigação o acompanhou. Foi professor honorário das três universidades de Berlim (Técnica, Livre e Humboldt). Em 1998 partilhou o *Prémio Wolf em Química* com Gabor Somorjai, da Universidade da Califórnia, Berkeley, pela contribuição extraordinária no campo da ciência de superfícies. Reformou-se em 2004, mas continua a actividade científica.

Gerhard Ertl realiza investigação fundamental em condições de ultra-alto-vácuo, sendo reconhecido pela elegância e brilhante concepção das experiências que concebe. Nos anos 80, o seu grupo construiu um microscópio de efeito de túnel (STM) para observar a reconstrução das superfícies sob a influência de adsorvidos e desenvolveu um espectrómetro de fotoelectrão de UV (UPS). O seu

trabalho permitiu elucidar muito do que hoje se sabe sobre estrutura e reactividade de moléculas orgânicas e organometálicas em superfícies metálicas, e tem implicações industriais e ambientais: esclareceu o processo de adsorção e desadsorção dissociativa de hidrogénio em superfícies de monocristais de metais catalíticos como platina, paládio, níquel e ruténio, e a oxidação de monóxido de carbono em diversas superfícies. Em paralelo com as experiências de índole fundamental em substratos modelo, Ertl manteve interesse na catálise real. O seu trabalho sobre o mecanismo da reacção de formação de amónia a partir de hidrogénio e azoto, recorrendo a catalisadores à base de ferro e de ruténio, resultou

numa contribuição importante para a síntese da amónia pelo processo de Haber-Bosch, utilizado para produzir fertilizantes artificiais a partir do azoto atmosférico usando uma superfície de ferro como catalisador.

Publicou mais de 670 artigos em revistas com elevado impacto na comunidade científica, e, em colaboração com Helmut Knözinger, Ferdi Schüth e Jens Weitkamp, foi editor do *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, uma enciclopédia de referência sobre catálise heterogénea em cinco volumes.

Gerhard Ertl orientou mais de 100 estudantes de doutoramento e inúmeros de pós-doutoramento, vindos de

todo o mundo, muitos hoje reconhecidos no domínio da ciência de superfícies. É conhecida a recomendação que habitualmente fazia aos seus alunos: “Tentar sempre resolver cada problema até ao fim. É muito importante ser paciente!”.

## NOTAS

<sup>1</sup> George C. Schatz e Donna Minton, “Congratulations to Nobel Laureate Gerhard Ertl”, mensagem da *American Chemical Society*, 18 de Outubro, 2007.

<sup>2</sup> *Chemical & Engineering News*, 10 de Outubro, 2007

Laura Ilharco  
DEQB-IST

## ASSEMBLEIA GERAL DA EuCHEMS

Este ano a Assembleia Geral (AG) da Associação Europeia de Ciências Químicas e Moleculares (EuCheMS) teve lugar em Frankfurt, nos dias 4 e 5 de Outubro de 2007, a convite da GDCh (Sociedade Alemã de Química).

AAG contou com a presença de cerca de 70 pessoas, entre as quais representantes das diversas sociedades membros, os responsáveis pelas divisões e grupos de trabalho (GT) da EuCheMS, a Direcção e personalidades convidadas.

A iniciar a sessão, o Prof. D. Jahn, Presidente da GDCh, deu as boas vindas aos presentes, no auditório de DECHEMA (Sociedade de Engenharia Química e Biotecnologia), referindo a actualidade e a urgência do trabalho das Sociedades de Química na construção da imagem dos químicos, e na captação de novos talentos. Referiu também que o trabalho e a colaboração internacional são, neste domínio, essenciais. Em seguida, o Presidente da EuCheMS agradeceu à GDCh e à DECHEMA a hospitalidade relativa a esta reunião. Deu as boas vindas a todos e em particular aos cinco representantes de Sociedades de Química Americanas, e ao Presidente da So-

cidade Europeia de Física, convidados.

Entre as decisões tomadas nesta reunião realçam-se:

- i) Eleição, por unanimidade, do Prof. Luís Oro, antigo Presidente da Real Sociedad Española de Química, para Presidente da EuCheMS;
- ii) Integração da Sociedade Química Catalã como sociedade sócia da EuCheMS;
- iii) Aprovação do Grupo de Trabalho em Química Orgânica bem como a sua passagem a Divisão, por cumprir o requisito mínimo de representantes de sociedades membros. O Prof. Jay Siegel, responsável por esta iniciativa, fez uma curta apresentação, referindo que há 23 participantes, dos quais 16 puderam estar presentes na 1ª reunião em Zurique em Agosto. Apresentou o programa de trabalhos que incluirá diversos congressos e acções em prol de jovens cientistas, bem como intervenções no domínio da Ética;
- iv) O GT de Química Inorgânica, de que é responsável o Prof. Katsaros, passou também a Divisão;
- v) Criação de um GT em Química Verde e Sustentável;

vi) Aprovação, por unanimidade, de uma declaração de compromisso de promoção do desenvolvimento sustentável;

vii) Aprovação, por unanimidade, do relatório de contas de 2006;

viii) Eleição, por proposta do Presidente da Assembleia Geral, dos representantes da Roménia (Corneliu Radu) e da Sociedade Flamenga de Química (Roger Dommissie) como revisores para as contas anuais da EuCheMS, cujas funções serão as de participar numa reunião em Londres, com o Tesoureiro, para reverem os elementos financeiros. As despesas de deslocação do tesoureiro e revisores, caso não possam ser pagas pelas sociedades membros, serão pagas pela EuCheMS;

ix) Aprovação, com duas abstenções, do orçamento de 2008, apresentado pelo signatário, na sua qualidade de tesoureiro. Foi decidido que as sociedades que não honraram os seus compromissos fossem prevenidas uma última vez de que se não os honrarem, será proposta à AG 2008 a sua expulsão.

x) Aprovação, por unanimidade, da minuta da acta da AG de 2006 que

decorreu em Moscovo, e da minuta da acta da AG Extraordinária realizada em Bruxelas em Abril (essencialmente para admissão de duas novas sociedades, uma Espanhola e outra do Montenegro).

Durante esta reunião decorreram também actividades de vários grupos de trabalho. Pietro Tundo apresentou as conclusões do grupo A, sobre química sustentável, que reforçam a necessidade de formação em química e divulgação do desempenho dos químicos. Sobre as conclusões do segundo grupo, química e sociedade, o Prof. De Angelis referiu a necessidade de reforçar a imagem da química e dos químicos junto da sociedade, mesmo a partir das tenras idades na educação (10-12 anos), incluindo a preparação dos formadores que hoje em dia não têm a qualidade suficiente, e a necessidade de que a química seja considerada como a base de vida e não o exclusivo de unidades de transformação longínquas. Foi ainda referido que todos os anos deveria haver uma semana de química organizada pelas sociedades sócias durante a mesma semana em cada país. O grupo 3 que tratou das prioridades EuCheMS chegou a conclusões reportadas pelo Prof. W. Koch. A EuCheMS deve vir a tornar-se financeiramente forte, e por exemplo deve encontrar meios de receber verbas dos seus congressos. Outra prioridade é, à semelhança da conclusão do grupo anterior, contribuir para o reforço da imagem da química, incluindo a melhoria dos formadores. Em seguida Richard Pike reportou as conclusões do último grupo de trabalho, nas quais sobressai a necessidade de uniformizar pelo aumento de qualidade a preparação que as Universidades Europeias conferem aos seus graduados.

Nesta AG foram feitas ainda várias apresentações. Nomedamente:

- i) Em primeiro lugar interveio a Presidente da *American Chemical Society* (ACS), Katie Hunt, que expôs com pormenor a prioridade actual da química sustentável na ACS, e o papel que entende que as Sociedades de Química devem assumir;
- ii) Emmanuel Boudard da CCE falou sobre o desenvolvimento da ini-

ciativa ERA, e o objectivo Europeu de conseguir assumir a liderança do conhecimento, referindo em pormenor as diversas novas possibilidades de desenvolvimento de carreiras em I&D, ERAMORE, ERA LINK, VISA;

- iii) Glen Vaughan, autor do 'Brussels News' que a EuCheMS tem vindo a publicar, falou sobre as prioridades e as necessidades de actuação em prol da química, junto das autoridades europeias;
- iv) O presidente-Eleito da RSC, David Garner apresentou a ISE (*Initiative for Science In Europe*), explicando os seu objectivos e prioridades, bem como a participação da EuCheMS;
- v) Por último interveio o Presidente da Sociedade Europeia de Física ([www.eps.org](http://www.eps.org)), que apresentou essa sociedade e mencionou a colaboração com a EuCheMS. Falou também acerca da importância de assegurar uma representação em Bruxelas, dizendo que poderia eventualmente aprender com a EuCheMS mas referindo ligações ao Comissário. Falou também da ERA e da formação na Europa, que urge generalizar uniformizando esta última e dinamizando a primeira. Referiu a necessidade de integrar melhor as instituições que financiam investigação nos estados membros, e que também a colaboração com a indústria está ainda aquém daquilo que seria razoável almejar, razão pela qual a sua Sociedade considera a sua incrementação uma prioridade. Referiu que seria desejável encontrar mecanismos de financiamento de organizações tais como a EPS e a EuCheMS. Seria necessário criar um repositório Europeu dos materiais provenientes de congressos. Terminou enaltecendo a colaboração com a EuCheMS para benefício mútuo, que urge formalizar, nomeadamente a possibilidade de alargar aos seus sócios a disponibilidade do Brussels News;
- vi) Foi apresentado o 2º Congresso Europeu de química, dos pontos de vista organizativo e científico: [www.euchems-torino2008.it/site/torino.asp](http://www.euchems-torino2008.it/site/torino.asp)
- vii) A GDCh fez uma breve apresentação sobre o estado dos trabalhos de preparação do 3º Congresso Europeu de Química;
- viii) Foram apresentadas ainda a CEFIC/Suschem, o programa

Euro-bachelor e o Euromaster financiado pela Comissão, e a actividade COST de Química foi apresentada em seguida por Dietrich Shinzler (CMST).

As apresentações referidas encontram-se disponíveis em <http://www.euchems.org/GovernanceStructure/2007EuCheMSGAsp>.

O Presidente informou a AG acerca dos resultados das reuniões da Comissão Executiva. Referiu em particular a revitalização da ProChemE (veja-se, por exemplo, <http://www.rsc.org/Education/Qualifications/EurChem.asp>), a condição e duração dos mandatos dos Membros da Comissão Executiva criação de um *Standing Committee on Strategy and Finance*, a qual foi aprovada por unanimidade.

Em seguida mencionou também a Criação do EuCheMS *Networking Scheme*, que estende os privilégios (p.ex. inscrição mais barata em Congressos) dos sócios aos das outras sociedades membros, de acordo com aquilo que já é praticado pelas sociedades italiana, alemã e inglesa.

No final, o Presidente agradeceu ao Prof. Naray Szabo, seu antecessor e deu as boas vindas ao Prof. Oro, e em seguida encerrou a sessão, agradecendo mais uma vez às sociedades que receberam esta AG e em particular ao Prof. Koch, secretário-geral da GDCh.

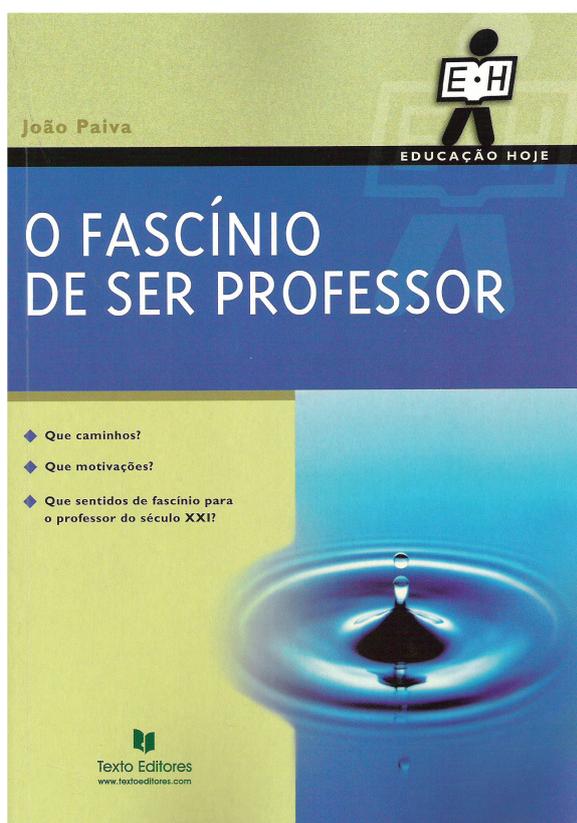
O signatário dispõe de informação pormenorizada sobre a maior parte dos assuntos tratados, que poderá disponibilizar aos interessados que o contactem por correio electrónico.

José Empis

Representante da SPQ na EuCheMS  
e Tesoureiro da EuCheMS

[jempis@ist.utl.pt](mailto:jempis@ist.utl.pt)

## O FASCÍNIO DE SER PROFESSOR



António Gedeão, em “Poema da Selva” diz-nos:

*(...) Andar no mundo  
é como atravessar o continente negro  
do berço à contracosta.  
Vai -se crescendo e andando.  
Sonhando enquanto é tempo (...)*

João Paiva sonha com uma escola diferente e, para o conseguir, apresenta uma “fórmula” traduzida na frase: “O fascínio é o eixo que faz mover a escola e, assim, anima o mundo”.

É precisamente com esta frase que termina o seu livro “O fascínio de ser professor” editado em 2007 pela Texto Editores.

Mas para que os leitores não criem falsas expectativas vai deixando no ar algumas advertências que, por vezes, se entrelaçam.

Não se trata de um livro de receitas, é o próprio autor quem no-lo diz.

*(...) não tenho comigo receitas para resolver os complexos problemas da*

*educação. Mas o meu “não baixar braços” dirige-se, com insistência, senão mesmo teimosia, a enfatizar o fascínio de ser professor (...).*

Também não se trata de um livro académico. E cito novamente o autor.

*“(...) relato aqui a minha experiência, refiro a minha sensibilidade, as minhas dúvidas, até as minhas inconsistências, e as minhas convicções e sentidos de urgência para a educação. Não sou, contudo, categórico, nem acho, obviamente, que ser-se professor é necessariamente “ir por aqui” (...).*

No entanto, João Paiva vai deixando aqui e ali alertas extraordinariamente importantes, como por exemplo:

*(...) nivelar por baixo, como se tem vindo a fazer na escola portuguesa é sempre um mau princípio (...)*

*(...) criem-se alternativas mas “deixar andar” não pode nunca ser o caminho, seja em nome de que sucesso for (...)*

*(...) um ensino de ciências sem experimentação é como o ensino da lite-*

*ratura sem livros (...)*

*(...) pedagogicamente é tão frágil pensar sem fazer como fazer sem pensar (...)*

*(...) sou entusiasta do uso das TIC mas arrepio-me quando alguém tende a confundir tal apologia com o desprivilégio da experimentação (...)*

*(...) a um professor fica sempre melhor perguntar que afirmar. Afirmar o que pode ser conquistado pelo aluno é tentação a combater (...).*

*(...) a grande arma contra a indisciplina ainda é o diálogo (...)*

*(...) podem mudar todos os decretos-lei e oferecerem-se óptimas condições logísticas e infra-estruturais, mas faltando o entusiasmo dos professores, falta a alma da escola e a educação esmorecerá como plantas sem água (...)*

O recurso a metáforas, uma linguagem simples, ilustrações do seu filho Afonso, simultaneamente ingénuas e esclarecedoras, tornam agradável a leitura deste livro.

Mas não se trata apenas de um livro que se lê com agrado. Num conjunto de vinte secções, de títulos sugestivos (por exemplo razão/afectos, ajuda/autonomia, autoridade/diálogo) João Paiva apresenta sob a forma de uma dicotomia, não necessariamente um antagonismo, um conjunto de reflexões sobre vários temas que atravessam a função do professor em geral e do professor de Química em particular.

Em síntese, trata-se de um livro útil para qualquer professor e, direi mesmo, indispensável para aqueles que estão a iniciar a carreira, sejam ou não professores de Química. A uns e a outros deixo, como que em forma de mensagem, a palavra do autor.

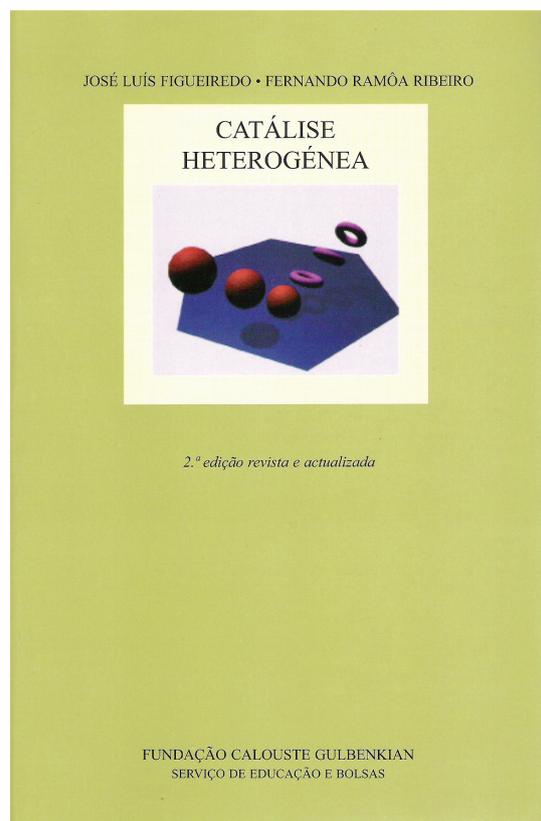
*(...) Estar na escola, como professor, é um privilégio não só para ensinar, mas para aprender e para perceber melhor o mundo em que vivemos. Por isso importa sempre recomeçar (...).*

Regina Gouveia

Professora aposentada de Físico-Químicas no Ensino Secundário  
gouveias@tvtel.pt

## CATÁLISE HETEROGÉNEA

POR JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO E FERNANDO RAMÔA RIBEIRO



Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007,  
548 pág. €21,00 ISBN 978-972-31-1204-7

Decorridos cerca de 20 anos sobre a primeira publicação, eis que surge agora a segunda edição revista e actualizada deste popular livro de texto sobre catálise heterogénea. Esta nova edição acrescenta à anterior dois novos capítulos e muito material novo, contemplando os mais recentes desenvolvimentos nesta área. Tem o mérito de ser uma obra escrita de raiz em português que aborda de maneira detalhada e ao mesmo tempo pedagógica uma matéria de natureza absolutamente fundamental e sobre a qual não abundam os textos na língua materna. Tal como referido na introdução a catálise (heterogénea) tem uma importância tremenda na economia dos países desenvolvidos, sendo utilizada em mais de 80% dos processos de indústria química. Por isso a investigação e desenvolvimento de novos catalisadores é actualmente um tópico de grande inte-

resse e actividade, ao qual os novos currículos de Química e Engenharia Química não podem fugir.

A organização dos capítulos é bastante linear, permitindo aos estudantes de graduação assimilarem de forma estruturada conceitos novos, logo contribuindo para a solidez da sua formação. A sua utilidade estende-se para além da aprendizagem universitária, já que pelo seu carácter descritivo constitui um compêndio de referência para reavivar conceitos, relembrar definições ou confirmar noções que a nossa memória vai esbatendo com o passar dos anos.

O livro inicia-se com um capítulo introdutório sobre a catálise heterogénea, revisto e expandido relativamente à edição original, como aliás foram também os capítulos subsequentes. Seguem-se os capítulos dedicados

à cinética dos processos catalíticos (Cap. 2), à preparação (Cap. 3) e caracterização (Cap. 4) de catalisadores. A actividade e selectividade (Cap. 5), difusão e reacção (Cap. 6) e desactivação de catalisadores (Cap. 7) são abordadas no seguimento. A aplicação industrial, embora sempre presente, é examinada explicitamente (se bem que de forma algo breve) no capítulo dedicado aos reactores catalíticos heterogéneos (Cap.8). Seguem-se os dois novos capítulos, um sobre zeólitos (Cap.9) e outro sobre uma metodologia para a sua caracterização (Cap.10) que, dada a especificidade para estes materiais, merece destaque do capítulo geral de caracterização anteriormente referido.

O livro termina com um anexo (Cap.11) em que estão coligidos vários exemplos e exercícios ilustrativos das matérias apresentadas e com uma lista de bibliografia complementar (Cap.12). As referências mais importantes para cada uma das matérias foram já incluídas no próprio texto e encontram-se em número suficiente. Contudo a sua identificação beneficiaria do agrupamento no fundo da página, ou no fim de cada capítulo.

A preferência dada à qualidade do texto em detrimento do arranjo e da qualidade gráfica limitou o resultado final de alguns esquemas e figuras. O resultado é sóbrio sem ser enfadonho e assim evita o excesso visual tão comum em algumas publicações recentes. Neste manual universitário, são sem dúvida o texto e o conteúdo que contam e, por isso, ele constitui uma ferramenta de estudo e de consulta, imprescindível e valiosa, para os alunos de graduação e pós graduação dispostos a entrar no mundo da catálise heterogénea.

Joaquim Luís Faria

Departamento de Engenharia Química,  
Faculdade de Engenharia  
da Universidade do Porto  
jlfaria@fe.up.pt

## PORQUÊ “ALCENO”, “ALCINO” E “ALQUILO” EM LUGAR DE “ALQUENO”, “ALQUINO” E “ALCILO”?

BERNARDO JEROSCH HEROLD\*

Quando se traduziu para português o *Guia IUPAC para a Nomenclatura dos Compostos Orgânicos* [1], houve a preocupação de redigir um “Prefácio dos Tradutores”, em que se procurou explicar as razões das opções tomadas, quando havia várias alternativas possíveis de adaptar nomes ingleses à língua portuguesa. Com isso pretendeu-se demonstrar que essas preferências não correspondiam a meros tiques pessoais dos tradutores, mas ao resultado de reflexões sobre os numerosos comentários enviados por colegas que tiveram acesso ao primeiro projecto de texto, que inclusivamente esteve acessível, durante alguns meses, no sítio electrónico da Sociedade Portuguesa de Química.

Um problema que nunca surgiu, durante esse fecundo período de consulta e discussão, foi a opção a favor de “alceno”, “alcino” e “alquilo” como tradução dos termos ingleses “alkene”, “alkyne” e “alkyl”. Uma das razões foi os termos “alkene” e “alkyne” não aparecerem sequer no original inglês,<sup>1</sup> embora apareça o termo “alkyl”. Pareceu aos tradutores, nessa altura, que havia um consenso generalizado sobre essas opções, por exemplo nas traduções de livros de texto editadas pela Fundação Calouste Gulbenkian e várias publicações anteriores sobre nomenclatura química portuguesa. Rómulo de Carvalho, já em 1950, tinha traduzido os termos “alcène” e “alcyne” da versão francesa das regras da Conferência Internacional de Liège em 1930 [2] como “alceno” e “alcino” [3,4].

Embora, durante os anos 1960, tenham sido usadas por alguns (em que me incluo) em Portugal esporadicamente, as expressões “alqueno” e “alquino”, as mesmas pessoas, passado pouco tempo, adoptaram as

expressões “alceno” e “alcino”, depois de terem discutido este assunto com vários colegas da mesma área. Os argumentos usados durante essas discussões, feitas em privado, não foram, no entanto publicados, pelo que caíram no esquecimento.<sup>2</sup>

O termo em relação ao qual não se registavam divergências entre químicos portugueses, desde há muitas décadas, foi o de “alquilo”.

Os textos de Química Orgânica mais importantes publicados em português, tanto em Portugal como no Brasil, bem como os documentos em português sobre Nomenclatura da Química Orgânica [3,4] seguiram a recomendação de Rómulo de Carvalho quanto a “alcenos” e “alcinos” e, além disso, usaram também o termo “alquilo”, salvo no Brasil, onde se usa o género feminino (“alquila”, “metila”, etc.) contrariamente a uma recomendação feita, e bem aceite em Portugal, por Ferreira da Silva [5], já em 1905.

Um assunto que aparentemente já estava então “enterrado” parece, no entanto, ter ressuscitado recentemente com uma nova geração de doutorados em universidades britânicas e de químicos de língua materna inglesa imigrados. Ouve-se e lê-se agora de novo com uma certa frequência “alquenos” e “alquinos” foneticamente mais próximos dos “alkenes” e “alkynes” ingleses. Numa conversa recente com um colega, em que expliquei as razões por que se deu sempre preferência a “alcenos” e “alcinos”, este surpreendeu-me com a pergunta pela razão de então não se dizer também “alcilos” em vez de “alquilos”. Embora tivesse dado imediatamente uma explicação, resolvi verificar se a minha resposta estava certa, o que me levou a estudar um pouco mais a fundo a história da Nomenclatura da Química Orgânica sob este aspecto particular (e acabar por confirmar os

factos em que me baseara) [6,7].

Para relatar a evolução desta terminologia, é preciso recuar primeiro até à Conferência Internacional de Liège de 1930 [2]. O representante francês na Conferência Internacional de Liège em 1930 foi Victor Grignard (1871 – 1935, prémio Nobel 1912) que, em muitos aspectos, saiu vencido pelos seus colegas doutras nacionalidades, com peso maior dos americanos e ingleses (e à última hora também dum representante da Alemanha que após a primeira Guerra Mundial tinha sido afastada) [8]. Note-se que não houve nenhum representante português nem brasileiro.

O grande *Traité de Chimie Organique*, publicado a partir de 1935 em 23 tomos, coordenado por Victor Grignard [9], contém num dos primeiros capítulos as regras de Liège, seguidas de numerosos comentários às mesmas, alguns muito críticos, de Grignard [10].

Foram essas as primeiras regras internacionais de nomenclatura em que aparecem os nomes de classe em francês “alcane”, “alcène” e “alcyne”, posteriormente traduzidas por “alkane”, “alkene” e “alkyne” para inglês.

Num capítulo anterior do Tratado de Grignard, assinado por R. Locquin [11], é explicado como apareceu o termo “alcane”, “que les récentes Commissions de la Nomenclature préconisent” (refere-se obviamente à de Liège de 1930). A terminação “ane” já tinha sido usada para designar hidrocarbonetos saturados pelas regras de nomenclatura de Genebra de 1892, e tem a sua origem numa recomendação de Cahours, mais tarde endossada por Kolbe e, mais tarde ainda, por Hofmann em 1866 (que além desta terminação propôs, em inglês, “ene” e “ine” para os nomes de hidrocarbonetos etilénicos e acetilénicos respectivamente, tendo Liège alterado “ine”

\* Instituto Superior Técnico  
Universidade Técnica de Lisboa  
herold@ist.utl.pt

para “yne” para evitar a confusão com as desinências dos nomes de aminas).<sup>3</sup>

Quanto à sílaba “alc-”, Locquin explica: “elle implique l'idée de «radical alcoolique» ou «alcoylé»”. Nos 23 volumes do Tratado de Grignard, designam-se os radicais ou grupos alquilo sempre por “alcoyle”. Isso é feito com tanta teimosia [12] que, quando um dos autores, ousa usar “alkyle” (indício que já havia divergências entre os vários autores do Tratado de Grignard), logo aparece a errata mandando ler “alcoyle”.

Nas regras de Liège, redigidas em francês, no entanto, nunca aparece nenhuma referência explícita a radicais alquilo, e portanto também não aparece sequer a palavra “alcoyle”.

A designação genérica de grupos ou radicais alquilo, embora estes termos tivessem já muitos anos de uso, só aparece em regras da IUPAC em 1957. Estas, bem como todas as publicadas desde essa data, foram redigidas apenas em inglês, que passou a ser a única língua oficial da IUPAC. O termo inglês usado nestas regras é “alkyl”.

O representante francês na Comissão de Nomenclatura de Compostos Orgânicos da IUPAC, N. Lozac'h, publica em 1967, como monografia complementar VI do Tratado de Grignard um livro sobre Nomenclatura de Química Orgânica, em que traduz e adapta as regras da IUPAC de 1957 e 1965 [13].

Neste livro Lozac'h mantém os termos “alcane”, “alcène” e “alcyne”, de acordo com o Tratado de Grignard, do qual este volume constitui um suplemento.

Quanto ao termo que Lozac'h usa para designar os grupos ou radicais derivados de hidrocarbonetos saturados, deixa de lhes dar o nome de “alcoyle”, que tinha sido derivado de “radical alcoolique”, e passa a adoptar o termo quase homófono de “alkyle”. A razão alegada para esta alteração foi a de poder reservar o sufixo “-oyle” (inglês e alemão “-oyl”, português “-oílo”) para os nomes dos grupos acilo tal como,

por exemplo, em “propanoílo” (francês “propanoyle”, inglês “propanoyl”), “butanoílo”, etc. derivados de “ácido propanoico” (“acide propanoique”, “propanoic acid”), etc. Esta regra permitiu conservar, por exemplo, o mais que centenário nome do radical benzoílo (“Benzoyl” em alemão, segundo F. Wöhler em 1832), derivado do ácido benzóico por remoção dum grupo OH, tal como o radical propanoílo é obtido por remoção do grupo OH do ácido propanoico, etc. O termo francês “alkyle” foi assim uma importação do inglês “alkyl”. Esse, por sua vez, foi introduzido na terminologia inglesa por via do termo alemão “Alkyl”, onde o termo “Alkoyl” inspirado no francês “alcoyle” nunca criou raízes, pela mesma razão que levou Lozac'h, pasadas várias décadas, a abandonar a designação “alcoyle”, isto é a intenção de reservar o sufixo “-oyle” aos acilos. Em alemão era forçoso escrever este termo com “k”, por o termo ter sido derivado, paralelamente ao francês, de “Alkohol” que, em alemão, se escreve com “k”. Em inglês teria sido admissível criar o termo “alcy” em lugar de “alkyl”, já que “alcohol” se escreve em inglês com “c”, mas a opção não foi essa.

O que se deve fazer então em português em relação aos nomes das classes de hidrocarbonetos saturados e insaturados, bem como aos dos radicais deles derivados?

Parece-me que a origem na palavra “álcool” da sílaba “alc-” e da letra “c” em “alcano”, “alceno” e “alcino” não deve ser escamoteada. Os nomes dos álcoois metílico, etílico, etc. antecederam em muitas décadas os nomes mais tarde derivados para os hidrocarbonetos metano, etano, etc. Os nomes dos radicais metilo, etilo, etc. também foram derivados dos nomes dos álcoois e também antecederam, tanto os nomes dos hidrocarbonetos terminados em “-ano”, “-eno” e “-ino”, como a própria teoria estrutural de Couper e Kekulé. Com certeza que nunca deve ter sido sequer considerado como hipótese escrever em português, quer “alkano”, quer “alquano”. Os nomes sistemáticos de classe para os hidrocarbonetos etilénicos e acetilénicos são derivados do nome “alcano”, de acordo com a mesma re-

gra que se usa para derivar o nome de cada hidrocarboneto individualmente, por exemplo “decano” dar “deceno” e “decino”. Esta circunstância também contribui para uma maior lógica da terminologia.

Em conclusão, não há razão nenhuma para alterar a proposta dos termos portugueses “alcano” “alceno” e “alcino” formulada por Rómulo de Carvalho em 1950 [3], codificando aliás apenas uma prática preexistente. Uma alteração para “alqueno” e “alquino” só se justifica para quem tiver gosto em enriquecer o vocabulário científico português com sinónimos supérfluos e em fazer gala em deixar transparecer que fala tão bem inglês que, até ao falar português, isso se nota.

E agora, como se deve responder à pergunta que foi inicialmente feita “e então porquê não usar “alcilo” em vez de “alquilo”? Aí tem de se recorrer a uma regra fundamental da nomenclatura química, a frase com que começam as regras de Liège de 1930 [3]:

“On apportera le moins de changements possible à la terminologie universellement adoptée”.

Essa frase condensa a experiência recolhida entre a Conferência de Genebra de 1892 e a de Liège de 1930: Não basta erigir um edifício logicamente perfeito que ninguém quer usar, é preciso ter uma atitude mais humilde e fazer as adaptações mínimas necessárias a terminologias bem enraizadas na comunidade química que já possuem uma certa lógica interna, de forma a torná-las o mais universalmente aplicáveis quanto possível. Tal como K. Loening resumiu lapidariamente: “codifying existing practices” [14].

Adoptar em português “alcilo” em lugar de “alquilo” seria introduzir uma alteração dum termo em relação ao qual nunca tinha havido divergências.

Como não se vai obviamente propor para português a grafia “alkilo”, achamos que se deve deixar “alquilo” como já está consagrado, tal como “alcano”, “alceno” e “alcino”. Enquanto existe uma dicotomia entre o vasto

conjunto de línguas românicas em que se usa com ligeiras variações ortográficas “alceno” e “alcino” e o conjunto de línguas germânicas em que se usam palavras que são pequenas variações de “alkene” e “alkyne”, nos termos correspondentes ao alquilo essa dicotomia não existe, usando-se apenas diversas ortografias para o fonema “k”. Seria pouco sensato inventar nesta altura uma palavra nova “alcilo” em português, sem paralelo na pronúncia e escrita dos termos correspondentes em nenhuma língua.

## NOTAS

<sup>1</sup> A razão de, no original inglês destas regras, não aparecerem os termos “alkene” e “alkyne” resulta do facto de, ao dar um nome a um composto em que existe uma ligação dupla ou tripla entre dois átomos de carbono, não se considerar essa característica estrutural como um “grupo funcional”, mas antes como uma “insaturação” num “hidrocarboneto parental”. Enquanto os grupos funcionais são designados por prefixos ou sufixos adicionados ao nome do hidrocarboneto parental, de acordo com um conjunto de regras, a designação da “insaturação” obedece a outro conjunto de regras. Neste último caso “-ano”, “-eno” e “-ino” (em inglês “-ane”, “-ene” e “-yne”) não são sufixos, mas terminações ou desinências (“endings” em inglês) variáveis conforme a ausência ou presença de insaturação no “hidrocarboneto parental” e, quando existe, conforme a sua espécie. Isso não invalida que, em sentido lato, não se possa continuar a chamar noutros contextos “grupo funcional” ao conjunto de dois átomos de carbono unidos por uma ligação dupla ou tripla.

<sup>2</sup> Essas discussões tiveram lugar por volta de 1965. Envolveram os Professores

António Andrade de Gouveia, Manuel Alves da Silva, Kurt Jacobsohn, Renato Leal e Bernardo Herold. Foram feitas a pedido do primeiro, para que houvesse o mínimo de divergências de terminologia e nomenclatura nas traduções que estavam a ser feitas no âmbito do plano de edições da Fundação Calouste Gulbenkian.

<sup>3</sup> Embora em português, a letra “y” não fizesse parte do alfabeto, foi possível evitar uma confusão pelo facto de se ter atribuído, tal como em francês, italiano e espanhol, o género masculino aos hidrocarbonetos (desinência “ino” para os alcinos) e o género feminino às aminas (desinência “ina”, por exemplo para o nome da classe funcional das aminas, e isso mesmo em nomes triviais de alcalóides, como “cocaina”, “morfina”, “quinina”, etc.). Ver Ferreira da Silva em ref.<sup>a</sup> 5.

## REFERÊNCIAS

- [1] *Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos, Tradução Portuguesa nas Variantes Europeia e Brasileira*, Tradução de A. C. Fernandes, B. Herold, H. Maia, A. P. Rauter, J. A. R. Rodrigues, Lidel – Edições Técnicas, Lda. Lisboa, 2002 (R. Panico, W. H. Powell, J.-C. Richer, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds Recommendations 1993*, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1993).
- [2] P. E. Verkade, “La révision récente de la Nomenclature des Combinaisons organiques”, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **51** (1932) 185-202.
- [3] Ver bibliografia citada no “Prefácio dos Tradutores” na ref.<sup>a</sup> 1
- [4] B. J. Herold, *Two centuries of Portuguese chemical nomenclature* in I. Malaquias, E. Homburg, M. E. Callapez (Editors), *Proceedings of the 5th International Conference on History of Chemistry, “Chemistry, Technology and Society”* Estoril & Lisboa 6-10 September 2005, Sociedade Portuguesa de Química, Aveiro (2006) 589-597.
- [5] A. J. Ferreira da Silva, “Notas sobre a nomenclatura química portuguesa dos elementos, compostos e funções químicas”, *Revista Portuguesa de Química Pura e Aplicada*, **1ª série**, **1** (1905) 501-502 (Hidrocarbonetos e radicaes hidrocarbonados), **1ª série**, **2** (1906) 64-66 (Aminas, Alcalóides).
- [6] P. E. Verkade, *A History of the Nomenclature of Organic Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht for Delft University Press, 1985.
- [7] *Historique* in N. Lozac’h, *La Nomenclature en Chimie Organique*, Masson, Paris (1967) 3.
- [8] R. Fennell, *History of IUPAC 1919 – 1987*, Blackwell Science, Oxford 1994.
- [9] V. Grignard (Director), P. Baud (Secrétaire-Géral), *Traité de Chimie Organique*, Masson, Paris *Tome I*, 1935; *Tome XXIII*, 1954.
- [10] V. Grignard, *Nomenclature*, ref. 9, *Tome I*, pg. 1073-1108.
- [11] R. Locquin, *Etablissement des Formules, Fonctions et Radicaux, Groupements Fonctionnels*, *Séries Homologues*, ref. 9, *Tome I*, pg. 439, 589.
- [12] Ver ref. 9, *Tome I*, pg. 163 e 1145.
- [13] N. Lozac’h, *Monographies de Chimie Organique*, Vol. VI, *La Nomenclature en Chimie Organique*, Masson, Paris 1967.
- [14] K. Loening, *Organic Nomenclature: The Geneva Conference and the Second Fifty Years*, in M. V. Kisakürek, *Organic Chemistry: Its Language and its State of the Art*, VHCA, Basel, VCH, Weinheim (1993) 35-45.

## PRÉMIO FISO CAT PARA JOVENS INVESTIGADORES 2008

### PREÂMBULO

Na reunião da Assembleia de FisoCat – Federação de Sociedades Ibero-americanas de Catálise, realizada durante o XIX Simpósio Ibero-americano de Catálise, em 2004 foi criado um prémio com o objectivo de distinguir o trabalho em Catálise de um jovem investigador da área Ibero-americana. Cada Sociedade de Catálise, representada no FisoCat deverá nomear um candidato até ao final de 2007 e, posteriormente, o Conselho Directivo de FisoCat apreciará todas as candidaturas e decidirá quem é o vencedor. O prémio será atribuído durante o XXI Simpósio Ibero-americano de Catálise, que se realiza em Málaga de 22 a 27 de Junho de 2008. Sendo a Divisão de Catálise e Materiais Porosos da SPQ a representante portuguesa no FisoCat, esta institui o presente concurso com o objectivo de seleccionar o jovem investigador Português que irá candidatar-se ao Prémio FisoCat para Jovens Investigadores em 2008.

### ÂMBITO

O concurso está aberto a investigadores com idade inferior a 40 anos e cuja conclusão do Doutoramento tenha ocorrido até 1 de Janeiro de 2006. Este concurso visa avaliar trabalhos ao nível de doutoramento na área de catálise, incluindo diversos aspectos tais como caracterização, reacção, preparação, síntese, engenharia das reacções, mecanismos e modelos. A apreciação do júri será limitada à análise dos 2 artigos, resultantes do trabalho de doutoramento e publicados até 31 de Dezembro de 2007, que o candidato considere serem de maior relevo. Os vencedores de anteriores edições não se poderão candidatar à presente selecção.

### DOCUMENTOS A ENTREGAR E PRAZO DE CANDIDATURA

Os candidatos devem entregar:

1) carta de apresentação com endereço actualizado e contacto elec-

trónico válido; 2) cópias dos 2 artigos em questão publicados até 31 de Dezembro de 2007; 3) *curriculum vitae*; 4) declaração do orientador confirmando que os artigos resultaram do trabalho de doutoramento do candidato.

Todos os documentos devem ser enviados electronicamente até às 17h00 do dia 15 de Janeiro de 2008 ao Presidente da Divisão de Catálise e Materiais Porosos da SPQ (jlfaria@fe.up.pt).

### COMPOSIÇÃO DO JÚRI

O júri é composto pelo actual Presidente da DCMP e pelos Presidentes anteriores.

### SELECÇÃO E DIVULGAÇÃO DO RESULTADO

A decisão do júri não é passível de recurso e será divulgada pelos canais usuais da SPQ. Todos os concorrentes serão notificados individualmente da decisão tomada.

## XXI ENCONTRO NACIONAL DA SPQ

Na sequência dos anteriores, será realizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), de 11 a 13 de Junho de 2008, o XXI ENCONTRO NACIONAL da Sociedade Portuguesa de Química.

Na era actual de eminente globalização, o desenvolvimento científico-tecnológico e a inovação constituem as pedras basillares para uma sociedade centrada na ciência e na alta tecnologia. Será pois debaixo do tema aglutinador “QUÍMICA & INOVAÇÃO” que nos propomos discutir os novos desafios colocados pelo avanço do conhecimento científico em todas as suas intersecções com a Química – inovação na indústria química e desenvolvimento de novos produtos, novas tecnologias, novos processos; inovação no ensino da química e da engenharia química; inovação nas interfaces da química com as restantes ciências.

Tirando partido da natureza interdisciplinar da química pretende-se organizar um encontro actual baseado num programa dinâmico que incluirá Sessões Plenárias, Sessões Temáticas Paralelas, Apresentação de *Posters*, *Workshops* e Mesas Redondas. Não faltarão ainda ocasiões para a troca de ideias e discussões informais, durante o programa social que acompanhará todo o evento.

Durante o ENCONTRO NACIONAL será atribuído o Prémio Ferreira da Silva e a Medalha Vicente Seabra. O Prémio é concedido a um químico português que, pela obra científica produzida em Portugal, tenha contribuído significativamente para o avanço da Química, em qualquer das suas áreas. A Medalha, instituída pela Sociedade Portuguesa de Química em 2002 e atribuída pela 1ª vez em 2004, destina-se a premiar a alta qua-

lidade, originalidade e autonomia do trabalho de investigação em Química desenvolvido em Portugal por um jovem investigador.

A submissão de resumos e a inscrição de participantes será feita electronicamente através de um portal dedicado que pode ser acedido através da página *web* da SPQ ou da FEUP. Este portal será constantemente actualizado com toda a informação sobre o XXI ENCONTRO NACIONAL SPQ.



QUÍMICA & INOVAÇÃO  
11 a 13 de Junho de 2008 - FEUP

## PORTUGAL ELEMENTAR

ANTONIO JOAQUÍN FRANCO-MARISCAL,\*<sup>1</sup> MARÍA JOSÉ CANO-IGLESIAS<sup>2</sup>

Este trabalho apresenta uma actividade de Química inovadora e simples para estudantes do Ensino Secundário que permite descobrir o nome dos distritos e das regiões autónomas de Portugal partindo dos símbolos químicos dos elementos da Tabela Periódica.

**Palavras chave:** ensino secundário, inovação educativa, elementos químicos, símbolos químicos, Portugal

A actividade consiste em identificar o nome de cada distrito ou região autónoma de Portugal no mapa da figura abaixo partindo do conjunto de elementos químicos que se apresentam como pista. Para tal segue os seguintes passos:

- Primeiro identifica os símbolos correspondentes aos elementos

químicos que aparecem associados a cada distrito. Em caso de dúvida podes consultar uma Tabela Periódica.

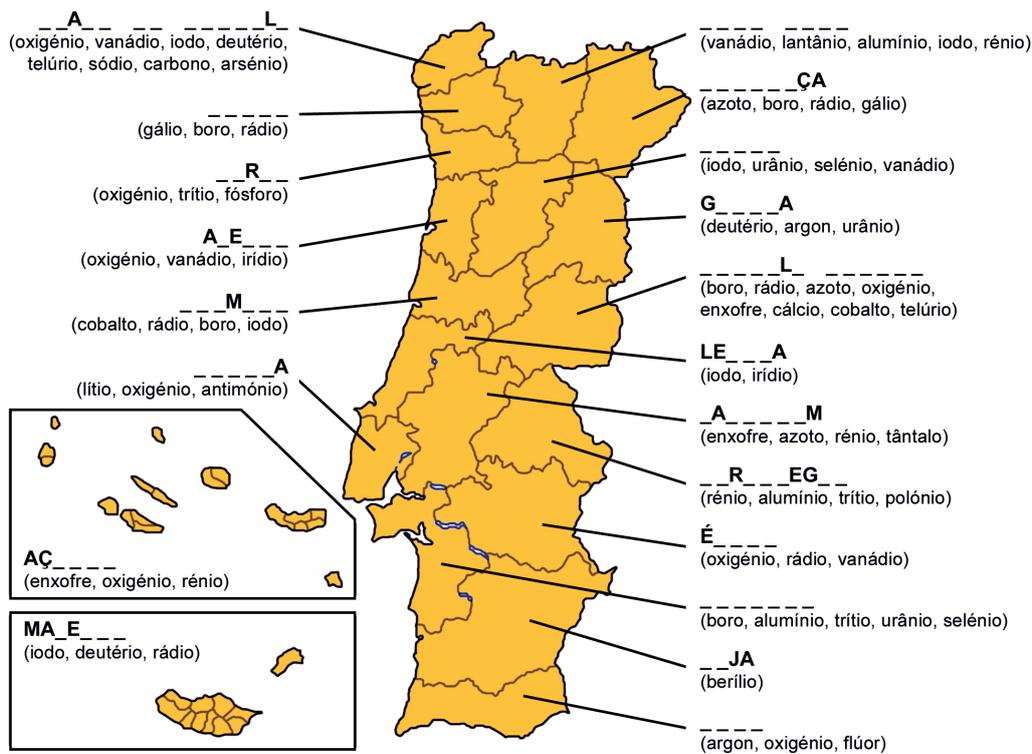
- Uma vez identificados, coloca esses símbolos nos espaços disponíveis ordenando-os de forma a obter o nome de cada distrito ou região. Nalguns casos, para ajudar,

colocaram-se algumas das letras que formam esses nomes.

Confirma, com o exemplo que se segue, como resolver esta actividade.

**RESOLVE A ACTIVIDADE E RECORDA A GEOGRAFIA DE PORTUGAL!**

\_\_ R \_\_ G \_\_ (fósforo, oxigénio, trítio, urânio, alumínio) é um país situado no sudoeste da \_\_ R \_\_ (oxigénio, protactínio, európio), na zona Ocidental da Península Ibérica. É limitado a norte e a leste pelo reino de \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ A (hidrogénio, azoto, einsténio, protactínio) e a sul e oeste pelo Oceano \_\_ L Â \_\_ (astato, cobalto, azoto, titânio). Então, PORTUGAL é um país da EuROPa que é limitado a norte e a este por EsPaNHA e a sul e oeste pelo Oceano AtlÂNTiCo.



### AGRADECIMENTOS

\*<sup>1</sup> Instituto de Educación Secundaria Javier de Uriarte, Rota, Cádiz, Espanha - antoniojoaquin.franco@uca.es

<sup>2</sup> Escuela Superior de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial, Universidad de Cádiz, Cádiz, Espanha

Os autores agradecem ao Editor a ajuda prestada de forma desinteressada na tradução do artigo para Português.



## O MODELO DO DUPLO QUARTETO DE LINNETT

MÁRIO VALENTE,\* HELENA MOREIRA

*O modelo de estrutura electrónica de valência mais usado a um nível introdutório é o do octeto de Lewis, mas como modelo simples que é, apresenta bastantes limitações. Em 1960, Linnett propôs um modelo que permite obviar as limitações do modelo de Lewis, conjugando-se muito bem com a noção moderna de domínio electrónico, de Gillespie. Neste artigo pretende-se relembrar este modelo, hoje pouco conhecido, através da apresentação de alguns exemplos pertinentes.*

### INTRODUÇÃO

O modelo de distribuição electrónica de valência mais usado ao nível inicial de instrução em química é, indiscutivelmente, o do octeto de Lewis, de 1916. Como modelo simples que é, apresenta algumas limitações, não permitindo, por exemplo, inferir directamente sobre a geometria molecular, nem explicar o paramagnetismo do dióxido de carbono ou o carácter intermédio da ordem de ligação das ligações no trióxido de azoto (ozono), ou ainda a diferença entre as energias de dissociação da ligação C=O ao passar do dióxido de carbono para as cetonas. É importante notar que este modelo é anterior à descoberta de uma propriedade fundamental dos electrões: o seu *spin* (1925).

Em 1960 John Wilfried Linnett apresentou um modelo de estrutura electrónica [1-3], baseado no princípio de Pauli, que usou para explicar a geometria de distribuição dos electrões de valência em moléculas, o que lhe permitiu racionalizar a sua geometria molecular. Esse modelo é baseado, não no octeto de Lewis, mas num duplo quarteto electrónico, em que os electrões de cada quarteto possuem um determinado estado de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ).

Linnett reconhece [2] que num octeto de valência se verificam duas correlações electrónicas fundamentais, isto é, duas razões pelas quais a posição de um electrão não é independente da posição de todos os outros electrões, e que são apresentadas em seguida:

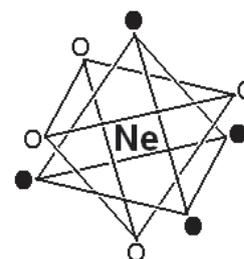
- A correlação de carga** - devida à repulsão interelectrónica electrostática, que tende a manter todos os electrões o mais afastado possível entre si, e
- A correlação de *spin*** - que obriga a que um electrão que apresente um dado *spin* se mantenha o mais afastado possível dos outros electrões com igual *spin* (sendo, comparativamente, pouco sensível à posição dos electrões de *spin* diferente).

A correlação de *spin* aparece como consequência do *princípio de Pauli*. Segundo Linnett [1,2] (e actualmente, Gillespie [4-6]), a interpretação qualitativa deste princípio aponta para a conclusão de que electrões com o mesmo *spin* sentem uma repulsão muito acrescida entre si, quando comparada com a que sentem electrões de *spins* opostos. Assim, quatro electrões de igual *spin* posicionar-se-ão com maior probabilidade nos vértices de um tetraédro imaginário, centrado no cerne do átomo, já que essa é a disposição geométrica que os mantém o mais afastados entre si, mas equidistantes do núcleo.

A formação de pares electrónicos próximos (de carácter ligante ou não ligante) força, portanto, a que estes sejam compostos por electrões de diferentes *spins*. De facto, Gillespie lembra [5] que se só se verificasse a correlação de carga não haveria sequer razão para a eventual formação de pares electrónicos próximos.

Num octeto de valência de um átomo isolado, por exemplo o do néon, os dois quartetos de electrões de *spins* contrários adoptam preferencialmente uma distribuição espacial (Fig. 1) na qual, não só cada electrão está o mais

afastado possível dos electrões de igual *spin* (correlação de *spin*), como também está afastado dos outros electrões (correlação de carga): os dois tetraedros interpenetram-se.

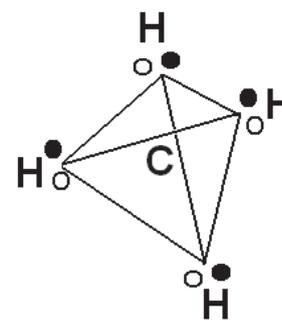


**Figura 1** O duplo quarteto de valência de Linnett, constituído por quatro electrões de valência de um spin (●) e quatro electrões de valência do outro spin (○), formando dois tetraedros centrados no cerne do átomo de néon

Apresentam-se, de seguida, exemplos de geometrias de distribuição electrónica de valência (GDEV), segundo o modelo de Linnett, para algumas moléculas seleccionadas.

### QUATRO HIDROCARBONETOS SIMPLES

O metano apresenta uma geometria molecular tetraédrica (Fig. 2) devido à disposição dos quartetos electrónicos de valência que coincidem aproximadamente, originando quatro pares electrónicos próximos, de carácter ligante, entre o carbono e os quatro hidrogénios periféricos.



**Figura 2** A GDEV para a molécula de metano

\* Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, 4200-497 Porto - Portugal  
madmage1@yahoo.com

Para o etano a GDEV (Fig. 3) é semelhante à apresentada para o metano, com a diferença de que um par de electrões de carácter ligante é partilhado por dois carbonos. Este par ligante permite uma rotação fácil em torno do eixo que passa pelos dois carbonos, possibilitando a adopção de conformações.

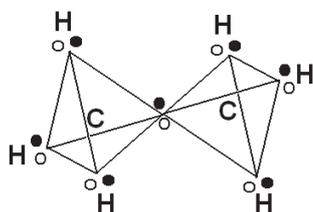


Figura 3 A GDEV para a molécula de etano

No caso do eteno (Fig. 4), há dois pares de electrões de carácter ligante a unir os carbonos e quatro pares de electrões de carácter ligante a unir os quatro hidrogénios aos dois carbonos. Devido aos quatro pares electrónicos ligantes entre os hidrogénios e os carbonos, este composto apresenta uma conformação bastante fixa em torno da ligação carbono - carbono.

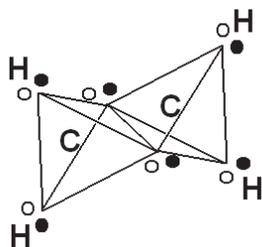


Figura 4 A GDEV para a molécula de eteno

Para o etino (Fig. 5) verifica-se a partilha de seis electrões de carácter ligante entre os carbonos. Neste caso, é de salientar o facto de os dois grupos de três electrões de spins diferentes poderem assumir posições de equilíbrio não coincidentes em pares electrónicos próximos, o que estabiliza a ligação carbono - carbono, na medida em que diminui a repulsão electrostática.

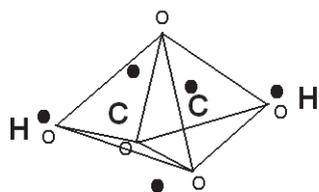


Figura 5 A GDEV para a molécula de etino

Como acima se referiu, estas GDEV estão de acordo com a noção de domínio electrónico de Gillespie [4], na qual o volume (ou espaço) entre os carbonos no etano, no eteno e no etino contém, respectivamente, 2, 4 e 6 electrões, correspondendo a uma ligação simples, a uma ligação dupla e a uma ligação tripla.

## O DIOXIGÉNIO

A representação da distribuição electrónica de valência para as moléculas acima referidas usando a notação de Lewis é trivial. No entanto, a aplicação desta notação ao dioxigénio é enganadoramente simples já que não permite explicar o seu paramagnetismo (devido à presença de dois electrões desemparelhados). Esta propriedade do dioxigénio também não pôde ser explicada pela Teoria da Ligação de Valência e a sua racionalização teve de esperar pela Teoria das Orbitais Moleculares, constituindo um dos seus grandes sucessos. Contudo, Linnett [1] apresentou uma alternativa mais simples relativamente à visão da Teoria das Orbitais Moleculares, ao propor a GDEV apresentada na Fig. 6.

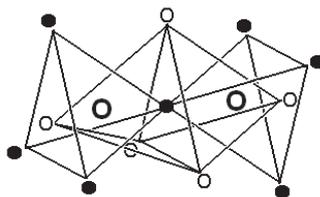


Figura 6 A GDEV para a molécula de dioxigénio

Da contagem dos electrões reconhece-se um desequilíbrio de sete electrões de um *spin* (●) para cinco electrões do outro *spin* (○), que explica o paramagnetismo apresentado por esta molécula.

Esta representação para a GDEV do dioxigénio permite reconhecer um domínio electrónico contendo quatro electrões de carácter ligante, que corresponde formalmente a uma ligação dupla.

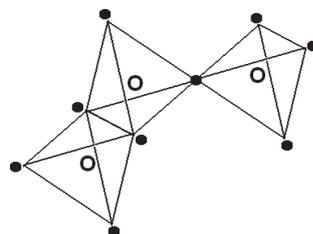


Figura 7 A GDEV para a molécula de trioxigénio. Os dois sistemas de *spin* estão aqui representados em separado para comodidade de visualização

## O TRIOXIGÉNIO (OZONO)

É usualmente necessário invocar o conceito de ressonância para conseguir a representação do trioxigénio mas Linnett propôs, para esta molécula, a distribuição electrónica de valência apresentada na Fig. 7 (abaixo).

Nesta representação encontram-se três electrões de carácter ligante entre cada par de oxigénios, constituindo dois domínios electrónicos que correspondem formalmente à ordem de ligação intermédia (1,5) que é usualmente associada a esta molécula, sem recurso ao conceito de ressonância.

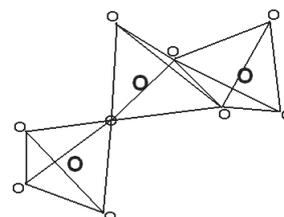
O oxigénio central apresenta um par próximo de electrões de carácter não ligante, o que confere à molécula a sua geometria angular [7].

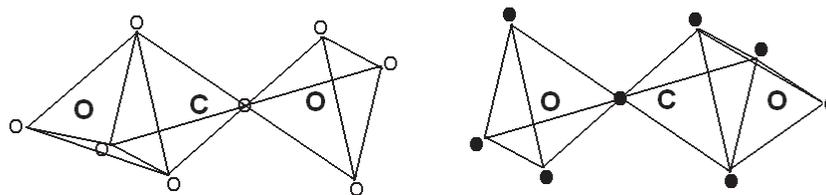
## A LIGAÇÃO DUPLA CARBONO-OXIGÉNIO

As energias médias de dissociação apresentam usualmente valores próximos para os mesmos tipos de ligação entre os mesmos átomos. No entanto, a ligação dupla carbono - oxigénio, no dióxido de carbono, apresenta uma energia de dissociação [8] de 804 kJ/mol, bastante mais elevada que a energia média de dissociação da ligação dupla carbono - oxigénio em cetonas [8], cujo valor é de 729 kJ/mol.

No dióxido de carbono a GDEV (Fig. 8) envolve a partilha de quatro electrões entre o carbono e cada oxigénio.

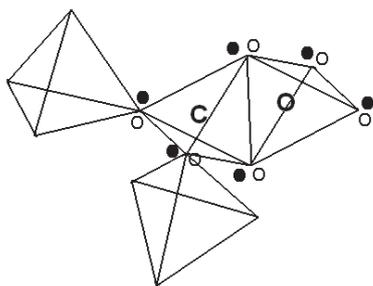
O afastamento interelectrónico permitido pela adopção desta GDEV, na qual os dois sistemas de *spin* são independentes, traduz-se numa estabilização considerável da ligação carbono - oxigénio, pois não há a obrigatoriedade da formação de pares electrónicos próximos.





**Figura 8** A GDEV para a molécula de dióxido de carbono. Os dois sistemas de *spin* representam-se em separado para comodidade de visualização

Isto já não é possível no caso da ligação carbono - oxigénio, nas cetonas, na medida em que, para permitir a ligação do carbono do grupo carbonilo a dois outros átomos a correspondente GDEV (Fig. 9) a formação de seis pares próximos de electrões é forçada, com a conseqüente desestabilização por repulsão electrostática.



**Figura 9** A GDEV para o grupo carbonilo em cetonas

## CONCLUSÃO

O modelo do duplo quarteto de Linnett permite explicar de forma muito simples algumas propriedades moleculares como a geometria molecular, o paramagnetismo do dióxido de carbono, o carácter intermédio da ligação na molécula de trióxido de carbono e a considerável diferença entre a energia de dissociação da ligação carbono-oxigénio no dióxido de carbono e em cetonas. Consideramos que as ideias de Linnett merecem maior divulgação e destaque na história da ligação química.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Green e J.W. Linnett, *Journal of the Chemical Society* (1960) 4959-4965.
- [2] J.W. Linnett, *Journal of the Chemical Society* (1961) 2643-2653.
- [3] W.F. Luder, *The Electron-Repulsion Theory of The Chemical Bond*, Reinhold, Nova Iorque, 1967.
- [4] R.J. Gillespie e E.A. Robinson, *Chemical Society Reviews* **34** (2005) 396-407.
- [5] R.J. Gillespie, J.N. Spencer e R.S. Moog, *Journal of Chemical Education* **73** (1996) 622-627.
- [6] R.J. Gillespie e E.A. Robinson, *Angewandte Chemie International Edition in English* **35** (1996) 495-514.
- [7] M. Valente e H. Moreira, *Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química)* **102** (2006) 25-27.
- [8] R.T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, Nova Iorque, 1971.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### PROGRESSOS NA LUTA CONTRA A DOENÇA DE PARKINSON

A doença de Parkinson é uma doença neurodegenerativa causada por um distúrbio nas vias dopaminérgicas que fazem a ligação entre a substância nigra e o gânglio basal, acompanhada por uma diminuição dos níveis do neurotransmissor dopamina. Esta patologia pode ser medicada com fármacos que conduzam a um aumento dos níveis de dopamina no cérebro. A dopamina não pode ser usada directamente, porque não passa a barreira hemato-encefálica (BHE), recorrendo-se por isso ao uso de precursores. São igualmente utilizados anticolinérgicos, que restabelecem o equilíbrio entre acetilcolina e dopamina, perturbado nesta patologia, e essencialmente ajudam a reduzir o tremor e a rigidez muscular.

Não obstante a existência de uma panóplia de medicamentos que mi-

noram os sintomas que acompanham a doença, não existe cura para a doença de Parkinson.

Um artigo publicado em Outubro na *Acta Neuropathologica* poderá abrir o caminho para novas e mais eficazes terapêuticas para o tratamento de um dos mais comuns e debilitantes distúrbios neurológicos. No artigo «Aggregation of  $\alpha$ -synuclein by DOPAL, the monoamine oxidase metabolite of dopamine», investigadores da *Saint Louis University School of Medicine* descrevem a descoberta da substância chave que causa a patologia.

«Pela primeira vez, identificámos o composto que despoleta os eventos no cérebro que causam a desordem. Acreditamos que estas descobertas podem ser utilizadas no desenvolvimento de terapias que de facto parem ou retardem o processo» declarou William J. Burke, o neurologista responsável pelo trabalho.

O composto em questão é um metabolito da dopamina conhecido como DOPAL (3,4- dihidroxifenil acetaldeído) e os cientistas descobriram que é esta molécula a responsável pela agregação da proteína alfa-sinucleína, o que por sua vez provoca a morte dos neurónios dopaminérgicos e leva à doença de Parkinson.

Há muito que se sabe que a alfa-sinucleína - presente na maioria das células do cérebro e cuja função não é inteiramente conhecida, pensando-se que possa estar associada à protecção contra certos tipos de *stress* - está envolvida na patologia mas não se sabia exactamente o que provocava a aglomeração da proteína. A descoberta de que é o DOPAL que despoleta esta agregação pode levar ao desenvolvimento de terapias neuroprotectoras que evitem a morte dos neurónios dopaminérgicos.

P.S.

## A UTILIZAÇÃO DA CALCULADORA GRÁFICA NO ESTUDO DO EQUILÍBRIO ÁCIDO/BASE

MÁRIO VALENTE,\* HELENA MOREIRA

Neste artigo exploram-se as potencialidades gráficas e de programação que as calculadoras gráficas, de uso obrigatório no ensino secundário, possuem. Essas potencialidades são aqui aplicadas ao estudo do equilíbrio ácido/base. Assim, são apresentados três pequenos programas que permitem visualizar graficamente as concentrações relativas das espécies envolvidas nas sucessivas protólises de ácidos mono, di e tripróticos, em função do pH do meio. É também apresentado um exemplo prático da sua utilização.

### INTRODUÇÃO

Os programas das disciplinas de Física e Química A (nível 2) do 11º ano (ou 12º ano) e Química do 12º ano de escolaridade [1] incluem o estudo do equilíbrio químico em geral e do equilíbrio ácido/base em particular. Assim, e tendo em conta a utilização obrigatória de calculadoras gráficas no ensino secundário, considerou-se de interesse a elaboração de três pequenos programas que permitissem uma fácil visualização da variação das concentrações relativas das espécies envolvidas nas protólises de ácidos mono, di e tripróticos, em função do pH do meio.

Os equilíbrios de protólise são traduzidos pelas equações químicas no quadro abaixo.

Da substituição das expressões das constantes de equilíbrio na expressão do balanço de massa total correspondente ao tipo de ácido:

$$[H_n A]_{\text{Total}} = \sum_{i=0}^n [H_i A^{(n-i)-}]$$

seguida de rearranjo, resultam as funções:

a) para um ácido monoprotónico

$$\frac{[HA]}{[HA]_{\text{Total}}} = \left( \frac{K_a}{[H_3O^+]} + 1 \right)^{-1}$$

e

$$\frac{[A^-]}{[HA]_{\text{Total}}} = \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} \right)^{-1}$$

b) para um ácido diprotónico

$$\frac{[H_2A]}{[H_2A]_{\text{Total}}} = \left( \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + 1 \right)^{-1}$$

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]_{\text{Total}}} = \left( \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} + 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} \right)^{-1}$$

$$\frac{[A^{2-}]}{[H_2A]_{\text{Total}}} = \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)^{-1}$$

e

c) e para um ácido triprótico

$$\frac{[H_3A]}{[H_3A]_{\text{Total}}} = \left( \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}}{[H_3O^+]^3} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + 1 \right)^{-1}$$

$$\frac{[H_2A^-]}{[H_3A]_{\text{Total}}} = \left( \frac{K_{a2} \cdot K_{a3}}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} + 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} \right)^{-1}$$

$$\frac{[HA^{2-}]}{[H_3A]_{\text{Total}}} = \left( \frac{K_{a3}}{[H_3O^+]} + 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)^{-1}$$

$$\frac{[A^{3-}]}{[H_3A]_{\text{Total}}} = \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} \right)^{-1}$$

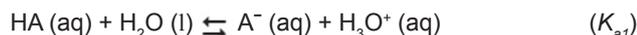
que traduzem as variações das concentrações relativas das várias espécies envolvidas nas sucessivas protólises, em função da concentração do meio em catião hidrónio ( $H_3O^+$ ).

### PROGRAMAÇÃO DA MÁQUINA DE CALCULAR

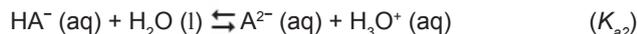
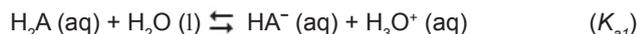
Nos três programas a seguir apresentados é usada a linguagem própria das calculadoras gráficas Texas. No entanto, estes programas podem ser facilmente convertidos para as linguagens características de outras máquinas como, por exemplo, as calculadoras gráficas CASIO.

No caso dos ácidos monoprotónicos o programa começa por requerer a introdução do valor da constante de acidez,  $K_{a1}$ , para de seguida criar duas funções ( $Y_1$  e  $Y_2$ ) que correspondem às variações as razões  $[HA]/[HA]_{\text{total}}$  e  $[A^-]/[HA]_{\text{total}}$ , em função do valor de pH do meio (usando a conversão:  $[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}}$ ). Por fim, o programa executa a representação gráfica das funções criadas.

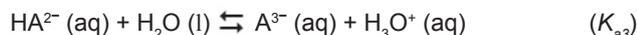
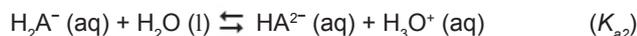
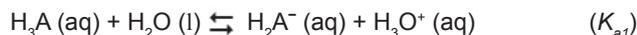
a) para um ácido monoprotónico (HA):



b) para um ácido diprotónico ( $H_2A$ ):



c) e para um ácido triprótico ( $H_3A$ ):



\* Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, 4200-497 Porto, Portugal  
madmage1@yahoo.com

```

: Prompt A
: " ( A / 10^( - X ) + 1 ) ^ - 1 " -> Y_1
: " ( 1 + 10^( - X ) / A ) ^ - 1 " -> Y_2
: DispGraph

```

É importante definir a janela de visualização para que a representação gráfica gerada permita uma leitura com mais sentido. Para o efeito, sugerem-se os seguintes valores a introduzir na página **window**:  $Xmin=0$ ;  $Xmax=14$ ;  $Xscl=1$ ;  $Ymin=-0,2$ ;  $Ymax=1$ ;  $Yscl=1$ ;  $Xres=1$ .

Para ácidos dipróticos o programa inicia por requerer a introdução dos valores das constantes de acidez,  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$ , para de seguida criar três funções ( $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$ ) que correspondem às variações das razões  $[H_2A]/[H_2A]_{total}$ ,  $[HA^-]/[H_2A]_{total}$  e  $[A^{2-}]/[H_2A]_{total}$ , em função do valor de pH do meio.

```

: Prompt A , B
: " ( A * B / 10^( - X ) ^ 2 + A / 10^( - X ) + 1 ) ^ - 1 " -> Y_1
: " ( B / 10^( - X ) + 1 + 10^( - X ) / A ) ^ - 1 " -> Y_2
: " ( 1 + 10^( - X ) / B + 10^( - X ) ^ 2 / ( A * B ) ) ^ - 1 " -> Y_3
: DispGraph

```

No caso dos ácidos tripróticos o programa requer a introdução dos valores das constantes de acidez,  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  e  $K_{a3}$ , para de seguida criar quatro funções ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  e  $Y_4$ ) que correspondem às variações das razões  $[H_3A]/[H_3A]_{total}$ ,  $[H_2A^-]/[H_3A]_{total}$ ,  $[HA^{2-}]/[H_3A]_{total}$  e  $[A^{3-}]/[H_3A]_{total}$ , em função do valor de pH do meio.

```

: Prompt A , B , C
: " ( 1 + A / 10^( - X ) + A * B / 10^( - X ) ^ 2 + A * B * C / 10^( - X ) ^ 3 ) ^ - 1 " -> Y_1
: " ( 10^( - X ) / A + 1 + B / 10^( - X ) + B * C / 10^( - X ) ^ 2 ) ^ - 1 " -> Y_2
: " ( 10^( - X ) ^ 2 / ( A * B ) + 10^( - X ) / B + 1 + C / 10^( - X ) ) ^ - 1 " -> Y_3
: " ( 10^( - X ) ^ 3 / ( A * B * C ) + 10^( - X ) ^ 2 / ( B * C ) + 10^( - X ) / C + 1 ) ^ - 1 " -> Y_4
: DispGraph

```

### UM EXEMPLO - TRÊS ÁCIDOS COM ENXOFRE

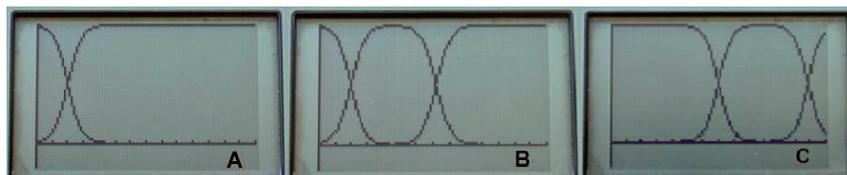
Comparam-se de seguida as protólises de três ácidos dipróticos contendo enxofre: o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), o ácido sulfuroso ( $H_2SO_3$ ) e o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ). As correspondentes

constantes de protólise, a 25°C, são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** Valores das constantes de protólise, a 25°C, de três ácidos com enxofre [2,3]

	$K_{a1}$	$K_{a2}$
$H_2SO_4$	$3,7 \times 10^8$	$1,2 \times 10^{-2}$
$H_2SO_3$	$1,2 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-8}$
$H_2S$	$8,9 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-13}$

A introdução dos valores das constantes de protólise no programa correspondente resulta nas representações gráficas apresentadas na Fig. 1.



**Figura 1** Representações gráficas das concentrações relativas das várias espécies resultantes das protólises sucessivas dos ácidos  $H_2SO_4$  (A),  $H_2SO_3$  (B) e  $H_2S$  (C), em função do pH do meio (intervalo de pH de 0 a 14)

Para o ácido sulfídrico (Fig. 1 C) a espécie dominante até  $pH \approx 7$  é  $H_2S$  (com uma protólise muito incompleta em grande parte da escala de pH, este é um ácido muito fraco). Entre  $pH \approx 7$  e  $pH \approx 13$  domina a espécie  $HS^-$  e a partir de  $pH \approx 13$  domina a espécie  $S^{2-}$ .

Conclui-se que é possível ter soluções aquosas de sulfato de sódio (ou de qualquer outro catião inerte) a pH neutro, mas isso já não é possível para soluções de sulfito, e muito me-

nos de sulfureto de sódio, pois estas apresentam carácter alcalino.

Verifica-se também que uma solução diluída de hidrogenossulfato de sódio em água apresentará um pH bem mais baixo que uma solução de hidrogenossulfito de sódio, mas ambas apresentam ainda um carácter ácido. Uma solução aquosa de hidrogenossulfureto de sódio já apresentará um carácter alcalino.

Conclui-se também que em soluções equivalentes dos mesmos sais, mas agora em solução aquosa de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (cujo  $pH \approx 1$ ), o ião hidrogenossulfato permanece o ião dominante. O ião hidrogenossulfito é maioritariamente convertido em ácido sulfuroso e o ião hidrogenossulfureto é completamente convertido em ácido sulfídrico.

É também possível verificar que adicionando um pouco de um ácido a uma solução aquosa de hidrogenossulfito de sódio a  $pH = 5$ , podemos ver pelo gráfico correspondente (Fig. 1 B) que não se produzirá alteração significativa de concentração desse ião, pelo que o ião  $H_3O^+$  adicionado não vai ser significativamente usado num processo ácido-base, causando conseqüentemente uma variação de pH

espécie dominante passa a ser  $SO_4^{2-}$ .

No caso do ácido sulfuroso (Fig. 1 B) é a espécie  $H_2SO_3$  que domina até um  $pH \approx 2$ . Entre  $pH \approx 2$  e  $pH \approx 7$  a espécie dominante é  $HSO_3^-$ . A partir de  $pH \approx 7$ , domina a espécie  $SO_3^{2-}$ .

significativa. Já a mesma quantidade de ião  $H_3O^+$  adicionada a uma solução contendo os iões hidrogenossulfito e sulfito, a  $pH = 7$ , não vai provocar alteração significativa de  $pH$  (efeito tampão) pois será maioritariamente consumida na conversão de ião sulfito a ião hidrogenossulfito.

## CONCLUSÃO

A utilização da calculadora gráfica pode apresentar muitos benefícios se as suas capacidades forem devidamente exploradas. De facto é importante fazer notar aos alunos que esses benefícios vão muito além da sua simples utilização como formulário ou auxiliar de memória, para testes e exames.

Se devidamente “trabalhados” com exemplos sugestivos, os programas

apresentados podem ser úteis não só no estudo do equilíbrio ácido/base, como também para a criação, nos alunos, de noções de programação e para uma melhoria das suas capacidades de visualização gráfica.

## NOTAS

<sup>1</sup> Com o fim de facilitar a introdução dos programas na calculadora a quem não tenha muita prática, descrevem-se os caminhos para chegar aos comandos menos usuais: Faz-se uso do comando “**Prompt**”, obtido digitando a tecla “**PRGM**”, escolhendo a opção “**I/O**” e digitando a tecla “**2**”; da função “**10^**”, obtida digitando as duas teclas “**2nd**” e “**LOG**”; da seta “**→**” obtida digitando a tecla “**STO**” e das funções  $Y_n$ , obtidas digitando a tecla “**VARS**”, escolhendo a opção “**Y-VARS**” e digitando a tecla “**1**”.

<sup>2</sup> É possível obter os valores numéricos das concentrações relativas digitando as teclas “**2nd**”, “**TRACE**” e “**VALUE**”, digitando, de seguida, o valor do  $pH$  para o qual se pretendem as concentrações. Altera-se a função premindo as teclas **cima** ou **baixo**.

## REFERÊNCIAS

- [1] Programas da disciplina de Física e Química A (nível 2) 11º ou 12º anos e de Química do 12º ano:  
[http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog\\_eg.asp](http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog_eg.asp)
- [2] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3ª edição, Oxford University Press, Oxónia, 1989.
- [3] Tabelas e Formulário de Química, Departamento de Química, Universidade do Porto.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### UMA ECONOMIA DO HIDROGÉNIO ECONÓMICA

Possivelmente, o hidrogénio será um dos mais importantes combustíveis do futuro. No entanto, para se conseguir atingir a chamada economia do hidrogénio viável, os investigadores da área energética deverão desenvolver métodos eficientes de produção do gás a partir de fontes renováveis de energia, como a solar. Por exemplo, não há qualquer vantagem em utilizar fontes fósseis para produzir hidrogénio para veículos alternativos, para além de possíveis benefícios na redução dos níveis locais de poluição.

Assim, investigadores do *Max Planck Institute*, na Alemanha, em colaboração com colegas noruegueses e norte-americanos, desenvolveram um catalisador que pode converter a água directamente em hidrogénio por acção da luz solar, através de um processo análogo ao da fotossíntese de hidratos de carbono que ocorre nas

plantas, que usa dióxido de carbono e água como matérias primas na presença de luz solar.

O novo catalisador semiconductor, produzido por Martin Demuth (do *Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry*, em Mulheim an der Ruhr) e seus colaboradores, não só produz hidrogénio, como constitui um meio para o seu armazenamento, o que significa uma vantagem adicional, já que contribui para facilitar a separação do hidrogénio do outro produto da reacção, o oxigénio.

Demuth explica que: “A geração de hidrogénio e oxigénio a partir da água através de semicondutores é uma contribuição importante para a aplicação da energia solar.

Os semicondutores adequados para utilização como fotocatalisadores têm sido difíceis de sintetizar, apresentam características de absorção de luz desfavoráveis, ou decompõem-se durante a reacção.”

Para ultrapassar estes múltiplos problemas, Demuth e a sua equipa recorreram ao dissiliceto de titânio ( $TiSi_2$ ). Este material apresenta propriedades optoelectrónicas ideais para o seu uso como captador de energia solar. Para além disso, absorve numa ampla gama do espectro solar, é fácil de produzir e é barato. (*adaptado de webzine Reactive Reports 69, 2007*).

Paulo Brito

## EXPERIÊNCIA DE APRENDIZAGEM

MARIA GORETI\*

Vai a:

<http://anopolar.no.sapo.pt/latitude60/index.html>

e começa a fazer um trabalho no âmbito do projecto LATITUDE 60, À Descoberta das Regiões Polares.... talvez ele te leve a uma expedição à Antárctida, quem sabe? Esta foi apenas uma das formas como lancei o desafio a todos os meus alunos. Antes já lhes tinha pedido poemas sobre a realidade polar, e que verificassem o comportamento da água durante o congelamento. Os trabalhos surgiram, e a apresentação pública teve lugar em 29 de Junho no Pavilhão do Conhecimento.

Por tudo o que vale qualquer prémio expresso materialmente, sem querer tirar o mérito a nenhum deles, o dos meus alunos foi o melhor! Foi, para mim e para eles, verdadeiramente o 1º! Medalha de ouro! (para os 15 concorrentes e para todos os outros).

Agora já posso revelar, sem correr o risco de quebrar o anonimato inerente à identificação dos trabalhos a concurso, com pseudónimos, uma das razões pelas quais fui dizendo que o primeiro prémio é a possibilidade de participar e aprender com isso.

Um dos trabalhos dos alunos do 9º C foi sobre características dos icebergs, "Se um iceberg fosse de água salgada"... um título fruto do que não se sabe e do que se aprende com isso! ... e que mereceu uma menção honrosa (equivalente a medalha de ouro, para mim, já perceberão porquê!).

Não sou professora de Ciências Naturais, Geografia, Biologia....sou

de Física e Química. Ao envolver os meus alunos no projecto descobri que, no seio de cerca de 60 alunos (nem todos concorrentes, mas das turmas dos concorrentes onde foram discutidas questões relacionadas com temáticas polares, a propósito de tudo e de coisa nenhuma, e para além do previsto no programa de Física e de Química), descobri que, estava eu a dizer....

... a maioria dos meus alunos achava que os icebergs eram de água salgada, formados por congelamento directo da água dos oceanos! E até eu, no imediato, fiquei confundida...

Os alunos do 9º ano estudaram gelo de água doce e gelo de água salgada, recolhida no mar. Acompanhei o estudo e, só bem perto do fim (fui uma professora distraída o quanto bastou!), verifiquei, para meu espanto, que para muitos alunos o verdadeiro iceberg era o gelo de água salgada! Eles iam pensando e experimentando, com o que o laboratório permitiu, fazendo relatório, voltando a experimentar....

e quando eu quis resultados finais e conclusões expressas é que vi!

Tão satisfeitos que todos estavam, com os resultados numéricos, para o gelo de água doce e o de água salgada. Até tinham feito análise crítica dos resultados à luz do previsto na literatura. Tudo parecia perfeito....

Mediram massas, volumes, temperaturas, para várias amostras, construíram tabelas e gráficos, determinaram a densidade, a percentagem de gelo emersa... Tudo muito bem estruturado e ilustrado no registo escrito (até uma versão em inglês), mas...

Para mim estava assumido que, para todos, e também para os meus alunos, o gelo (o da sua experiência) correspondente ao iceberg era o de água doce.... nem imaginei que fosse outro nas suas cabecinhas! Como eu estava enganada...

Claro que, depois desta oportunidade, todas as turmas (9º, 10º e 11º) experimentaram o sabor de serem esclarecidas, mas.... pessoas grandes, de outras esferas de actuação e nem só, quando questionadas revelaram que também pensavam que o iceberg era de água salgada (até eu cheguei a pensar um dia, irreflectidamente!!!! E por ter estado distraída, os meus alunos correram o risco de continuar a pensar assim!)..

Agora podem imaginar as discussões científicas que se foram desenvolvendo sobre o assunto.

Depois...há aqueles alunos que se defendiam dizendo que também pode ser! Sim, pois, diziam eles, quando as temperaturas baixam a água dos oceanos congela e fica gelo salgado! a boiar .... em cima do qual passeiam ursos e pinguins ... imaginem mais ... os ursos comerão pinguins? sim? não? porquê?... Foi muito enriquecedor para todos. Abriam-se caminhos de novas descobertas!

Os meus alunos (todos) ganharam o 1º prémio, já sabem porquê?

*Para todos os meus alunos da Escola Secundária do Professor Reynaldo dos Santos, obrigada por tudo o que aprendi (emos) com eles...*

*Maria Goreti*

\* Professora de Física e Química,  
Escola Secundária do Professor Reynaldo dos Santos

## O GELO É SALGADO?

MÁRIO NUNO BERBERAN E SANTOS  
DEQB - IST

Embora o cloreto de sódio seja bastante solúvel na água líquida, a sua solubilidade no gelo é ínfima (v. diagrama de fases). Isto pode ser comprovado facilmente dissolvendo-se um pouco de sal em água por forma a conferir-lhe um sabor salgado acentuado. Colocando depois a solução num congelador (mas sem a deixar solidificar completamente), os pedaços de gelo formado, depois de passados rapidamente por água, não têm qualquer sabor a sal.

Isto significa que a fracção líquida (salmoura) fica enriquecida em cloreto de sódio. A água do mar contém aproximadamente 3.5% de NaCl, mas a solubilidade do NaCl é muito superior (v. diagrama de fases). Por esta razão, a remoção do gelo de água do mar parcialmente congelada foi usada desde há milhares de anos nos países nórdicos para a obtenção de soluções concentradas de sal, que depois eram mais facilmente levadas à secura por ebulição.

Ao contrário das placas de gelo que se formam na superfície das águas geladas directamente a partir de água salgada, o chamado gelo marinho, e que contém bolsas de salmoura, os *icebergs* ("montes de gelo") são constituídos por gelo resultante da neve acumulada e compactada durante alguns milhares de anos nos glaciares, que se encontram em lento mas contínuo deslizamento para o mar. No caso do Atlântico Norte, os glaciares localizam-se sobretudo na Gronelândia.

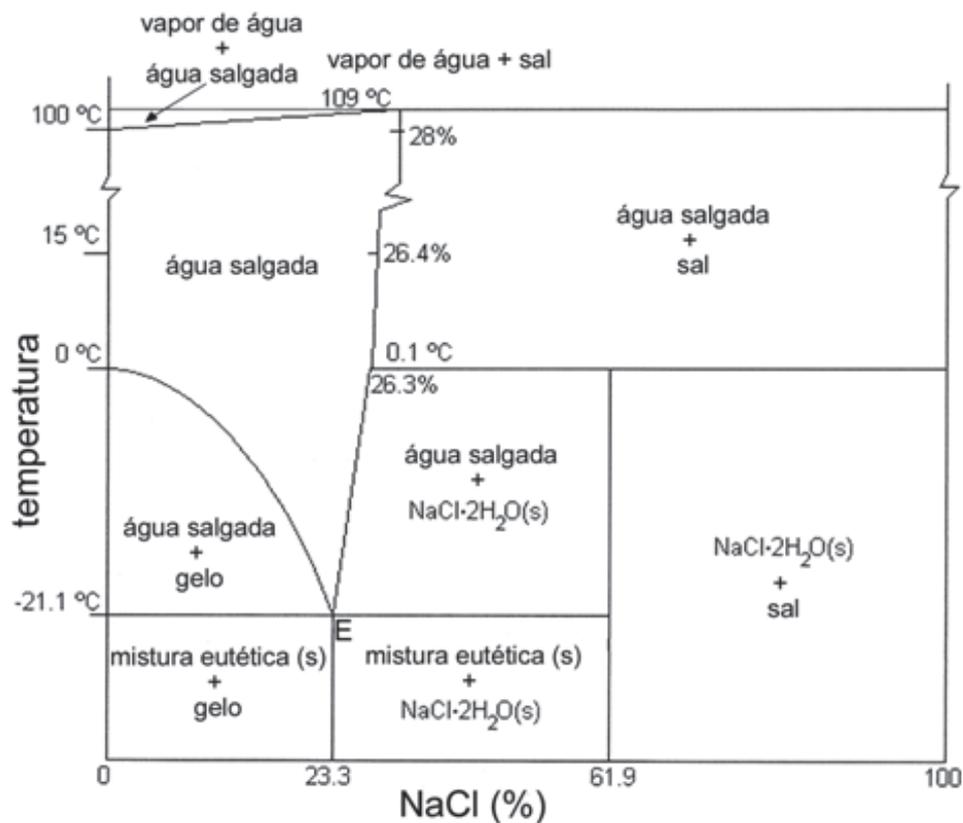


Diagrama de fases do sistema água-cloreto de sódio ( $p = 1$  bar). Para uma composição em NaCl idêntica à da água do mar (3.5%), tem-se água salgada em equilíbrio com gelo entre  $-2$  °C e  $-21$  °C

## NO CENTENÁRIO DA MORTE DE MENDELEEV: A DICOTOMIA CÓSMICA NA SUA TABELA PERIÓDICA

A. M. AMORIM DA COSTA\*

*Na Tabela Periódica de Mendeleev está patente o carácter dual do Amor e do Ódio dos Antigos ou da “conjugação dos opostos” dos alquimistas que alternadamente une e separa os elementos no seu devir entre o Uno e o Múltiplo: os elementos alcalinos e alcalino-terrosos à esquerda; os halogéneos e calcogéneos à direita. De um lado os elementos electronegativos, ávidos de electrões; do outro, os electropositivos. À direita, os não-metais, moles, sem brilho nem dureza; à esquerda, os metais, duros e brilhantes e notável poder de condução. A separá-los, os metalóides, híbridos em que se misturam os caracteres dicotómicos de uns e outros.*

### INTRODUÇÃO

Celebraram-se no ano de 2007, cem anos sobre a morte de Dmitri Ivanovich **Mendeleev** (Fev.1834 – Jan.1907) a que Posin, em 1948, se referiu como a partida de um venerável e muito sábio homem, com uma barba quase tão longa quanto a do próprio Deus, que montado numa grande gota de água, foi ao encontro do grande Senhor do Universo para a pedido e em nome do seu povo, lhe dar conta da miséria em que viviam os seus concidadãos [1]. Todos quantos algum dia tiveram um contacto mínimo com o mundo da Química ter-se-ão deparado quase inevitavelmente com essa figura venerável de longas barbas à Pai Eterno; e também com as figuras rabiscadas da Tabela Periódica que apresentou em 1869 à comunidade científica [2]. A história e o significado desta Tabela são bem conhecidos e abundantemente documentados, incluindo as preciosas considerações que o próprio autor sobre ela teceu, já quando a apresentou à comunidade científica, já em vários escritos que sobre o assunto escreveu nos anos que se seguiram a essa apresentação, com particular relevo para os escritos de 1879, 1881 e 1889 [3].

O modo mais adequado que Eric R. Scerri encontrou para assinalar, no ano de 2007, os cem anos sobre a morte de Mendeleev foi precisamente a publicação de um volumoso livro sob o título *The Periodic Table: Its Story and Its Significance* [4] em que analisa as ideias fundamentais, quer científi-

cas, quer filosóficas, que estiveram patentes em todo o processo evolutivo da classificação dos elementos químicos, concretizada em diversos tipos de quadros e tabelas do número das quais a de Mendeleev viria a assumir a predominância e o grande protótipo daquela que é mais usada nos nossos dias [5]. Não vou aqui debruçar-me sobre a interessantíssima análise apresentada neste livro de Scerri. Nem sequer pretendo sublinhar a minha concordância ou discordância com alguns dos pressupostos em que ela se apoia. Como químico que reconhece no Corpo dos Tratados Alquímicos muitas das raízes do desenvolvimento e da fundamentação da Química actual, gostaria tão somente de dar o meu apoio ao esforço com que o autor, na qualidade de filósofo da ciência, tenta mostrar que a Química, particularmente a Química que informa o sistema da classificação periódica dos elementos apoiada nas teorias do atomismo moderno, “é profundamente diferente da Física e é, em particular, resistente às generalidades dedutivas que a Física oferece”. Nesse sentido, permito-me trazer para aqui algumas especulações de autores cujo envolvimento na elaboração do sistema da classificação periódica dos elementos se apoiou muito em razões de ordem filosófica, quase votados ao esquecimento pelo positivismo das ciências experimentais.

### O ATOMISMO E A CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Se em 2007 se celebraram cem anos sobre a morte de D. Mendeleev, em 2008 celebram-se duzentos sobre o estabelecimento do atomismo de John Dalton (1766-1844) que mudaria

a face da ciência química lavoisieriana, com a publicação do primeiro volume do seu tratado *A New System of Chemical Philosophy* [6]. Segundo este “ todos os corpos são formados de pequenas partículas ou átomos de matéria que se repelem mutuamente com uma força que aumenta à medida que a distância entre elas diminui. Um átomo dum elemento pode unir-se com um, dois, três ou quatro átomos de um outro elemento, mas nunca com fracções de átomos”. Esta “engenhosa ideia de Mr. Dalton”, na expressão de Humphry Davy (1778-1829) [7], mereceu a melhor das atenções dos químicos do século XIX que a ela aderiram com grande entusiasmo e convicção. Desenvolvida em todas as suas partes e consequências, ela foi usada muito especialmente na explicação das diferentes combinações dos átomos elementares na formação dos compostos químicos e conhecimento da fórmula atómica de qualquer composto em geral. Não pararam mais as tentativas de quantificação da interacção entre essas pequenas partículas ou átomos de matéria.

Muito naturalmente, o primeiro passo foi determinar o peso relativo dos átomos dos diferentes corpos, tomando o peso atómico de um deles para termo de comparação. A tarefa não foi fácil, nem o consenso foi imediato. E os métodos a que se recorreu para o fazer foram diversos, com alguma disputa sobre qual deles seria o mais apropriado. Nessa determinação se envolveu a grande maioria dos químicos do século XIX, particularmente durante a primeira metade deste. Determinado o número relativo dos áto-

\* Dept. Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal  
acosta@ci.uc.pt

mos elementares de um composto, procedeu-se, nomeadamente, à determinação da relação entre as quantidades ponderáveis dos seus elementos, como o fizeram, em particular, o próprio J. Dalton, J.J. Berzelius (1779-1848) e seus colaboradores mais próximos [8]; à determinação da relação dos volumes desses mesmos elementos no estado gasoso com base nos estudos de J. Gay-Lussac (1778-1850) [9]; à determinação da relação entre o peso do átomo e a capacidade calorífica do corpo em análise, com P.L.Dulong (1785-1838) e A.T. Petit (1791-1820) à cabeça [10]; e à determinação da relação das quantidades ponderáveis de compostos isomórficos, num procedimento liderado por A.Mitscherlich (1794-1863) [11]. Estabelecidas tabelas com os pesos atômicos dos elementos químicos, de imediato começaram a surgir tabelas de classificação destes tendo por base os pesos atômicos conhecidos e as classificações dos elementos químicos em termos de propriedades equivalentes. Rapidamente, em vez de se considerarem estas como base da classificação passou-se a procurar a sua explicação nas relações encontradas entre os próprios pesos atômicos.

Para esta diferente orientação na caracterização e classificação dos elementos muito contribuíram, entre outros, William Prout (1785-1850), o primeiro a sugerir, numa publicação não assinada, aparecida em 1815, nos *Anais de Filosofia* de Thomson [12], que todos os pesos atômicos seriam múltiplos inteiros exactos do peso atômico do hidrogénio, pressupondo uma regularidade na constituição dos diferentes elementos. Desta regularidade resultariam caracteres similares entre os elementos que poderiam ser tomados como base experimental numa possível classificação e caracterização.

Neste sentido avançou J. W. Döbereiner (1780-1849) [13] depois de observar que a tríade de elementos cálcio, estrôncio e bário apresentava muitos caracteres semelhantes e com a particularidade do estrôncio, o elemento médio da tríade, apresentar um peso atômico muito próximo da média dos pesos atômicos dos outros dois elementos que dela faziam parte.

Em 1850, Max von Pettenkoffer (1818-1901) [14] notava que o peso atômico de vários elementos semelhantes diferiam entre si por um múltiplo de 8:

Li = 7; Na = 7+16 (=23); K = 23+16 ou, então, Mg = 12; Ca = 12+ 8 (=20); Sr = 20 + 24 (=44); Ba = 44+ 24

Por sua vez, no ano seguinte, J. B. Dumas (1800-1884) evidenciava a regularidade dos pesos atômicos dos elementos N = 14; P = 14+17; As = 14+17+44; Sb = 14+17+2x44; Bi = 14+17+4x44, apresentando todos eles muitas propriedades semelhantes; e notou também a regularidade na diferença entre os pesos atômicos dos elementos Cl, P, Br, As, I e Sb da mesma série: Cl - P = Br - As = I - Sb = 5 [15].

Regularidades semelhantes foram sendo apontadas, entre outros, por A. E. Béguyer Chancourtois (1820-1886), J.A.R. Newlands (1837-1898), W. Odling (1829-1921), S. Cannizzaro (1826-1910) e J. Lothar Meyer (1830-1895) até chegarmos a D. I. Mendeleev [16]. De um modo ou de outro, todos eles apontavam no sentido duma Lei Periódica que traduzia a variação dos pesos atômicos de uns elementos para outros. “As propriedades dos elementos dependem de um modo periódico dos seus pesos atômicos” foi a formulação simplificada que Mendeleev encontrou para essa Lei. Na comunicação científica que apresentou no Segundo Congresso dos Naturalistas Russos, realizado em Moscovo, em 1869, com a Tabela Periódica dos Elementos que construíra com base nessa mesma formulação, Mendeleev explicitou-a em oito princípios correspondentes a observações directas ou deduções nelas apoiadas, a saber [17]:

1. os elementos, quando dispostos segundo os seus pesos atômicos, mostram uma clara periodicidade de propriedades;
2. elementos com propriedades químicas semelhantes têm pesos atômicos muito próximos, iguais ou com um aumento regular;
3. o arranjo dos elementos, ou de grupos de elementos, na base dos

seus pesos atômicos, corresponde às suas valências;

4. os elementos mais abundantes na natureza têm pesos atômicos muito baixos e propriedades muito bem definidas; são elementos típicos;
5. a magnitude do peso atômico determina o carácter de um elemento;
6. a ordenação dos elementos conhecidos segundo o seu peso atômico revela que há ainda muitos elementos não conhecidos cuja descoberta se espera;
7. em alguns casos, o peso atômico de um elemento poderá ser corrigido na base dos pesos atômicos de elementos que lhe são adjacentes na classificação periódica;
8. podem prever-se algumas características de alguns elementos com base na posição que ocupam na tabela periódica decorrente do seu peso atômico.

Guiado por estes princípios, Mendeleev construiu a sua Tabela Periódica dos elementos, uma tabela claramente dotada dum certo carácter profético, posto que grande parte das qualidades físicas e químicas dos elementos se podem deduzir do lugar que nela ocupam e vice-versa. Tanto assim que para que a regularidade se verificasse, Mendeleev admitiu que o peso atômico de alguns elementos então conhecidos estava mal determinado, devendo ser alterada a sua posição na Tabela; e admitiu também que haveria elementos ainda não descobertos que corresponderiam a determinadas posições da Tabela. Quanto a pesos atômicos mal determinados, vir-se-ia a concluir ser esse o caso de elementos como o ítrio, o índio, o disprósio, o cério, o érbio, o lantânio, o tório ou o urânio; e quanto a lugares vagos que viriam a ser ocupados por elementos posteriormente descobertos, podem referir-se os casos dos lugares que viriam a ser ocupados pelo alumínio e pelo silício que cederam o seu lugar ao gálio e ao germânio, descobertos mais tarde.

No subsequente desenvolvimento dos modelos atômicos formulados pela Mecânica Quântica da Física do século XX, com os pesos atômicos a serem substituídos pelos números atômicos, as observações directas e

as deduções nelas apoiadas que permitiram a Mendeleev a formulação dos princípios em que baseou a sua classificação periódica, encontraram o suporte matemático de que a ciência racional carece e denodadamente procura. Do ponto de vista da metodologia usada, o formalismo matemático avançado pela Mecânica Quântica explica satisfatoriamente a classificação periódica apresentada, num espantoso sucesso de racionalização, sem lhe retirar o seu carácter empírico. Porém, se olharmos para além da organização metodológica e nos fixarmos numa análise de cariz ontológico, as considerações filosóficas que a mesma suscita são muito menos apodícticas e a explicação muito mais complexa em que se confrontam e misturam a ordem aritmética e a ordem geométrica que encontramos no universo e trazem à colação a essência última do ser de um elemento.

#### DA HÉLICE TELÚRICA DE CHANCOURTOIS À DICOTOMIA CÓSMICA DE MENDELEEV

Como dissemos já, antes de Mendeleev ter apresentado a sua classificação periódica dos elementos, em 1869, baseada nos pesos atómicos, já outros químicos haviam tentado fazê-lo. Mendeleev fez questão de se demarcar dessas tentativas, referindo concretamente que desconhecia por completo as tentativas que haviam feito Béguyer de Chancourtois, em 1862, na França, John Newlands, em 1865, na Inglaterra, e J. Lothar Meyer, em 1864, na Alemanha [18]. Não deixa de ser curiosa a sua referência explícita a estes três autores. E não podemos deixar passar despercebida a sua referência a Chancourtois, relacionando-a com a posição de excepção que defendeu para o elemento *telúrio*, na Tabela, relativamente ao *iodo*. Embora o peso atómico do telúrio fosse 128 e o do iodo 127 e não havendo nada que indicasse que estes pesos atómicos pudessem estar errados, Mendeleev defendeu que o telúrio deveria ocupar um lugar antes do iodo. E assim procedeu na sua classificação, posteriormente confirmada pela classificação periódica baseada nos números atómicos. As

razões para este seu procedimento não são totalmente claras, já por se não apoiarem numa possível determinação errada dos pesos atómicos relativos então conhecidos para qualquer dos dois elementos, já por incidirem numa diferença de apenas uma unidade, ao tempo em que ainda se não apagara por completo a ideia de Newton sobre as partículas corpusculares como partículas sujeitas a um certo desgaste [19], com um peso que não seria exactamente o mesmo para todos os corpúsculos de um mesmo elemento. Ainda em 1887, falando do peso atómico do cálcio, J.C. Marignac (1817-1894) dá-nos conta deste entendimento ao afirmar claramente que o peso atómico mais não é que o valor médio de pesos atómicos variáveis entre os quais os átomos dum mesmo elemento oscilam, num intervalo muito estreito, de tal modo que embora a maioria dos átomos de cálcio tenha um peso real de 40, haverá alguns cujo peso poderá ser correctamente representado por 39 ou 41 e outros, embora em menor número, por 38 ou 42 [20].

Tomando para base de trabalho os pesos atómicos apresentados por S. Cannizzaro em 1858, Béguyer Chancourtois, em 1862, ordenou os elementos químicos então conhecidos dispondo-os pela ordem crescente do seu peso, numa disposição em espiral, baseada no peso atómico do oxigénio, já estabelecido na época como 16. Para tanto, tomou um cilindro, dividindo a sua base em 16 segmentos iguais. Traçou uma hélice na superfície do cilindro, de modo que formasse um ângulo de 45° com o seu eixo. Sobre ela dispôs os elementos em ordem crescente de pesos atómicos, que foram tomados como ordenadas sobre várias geratrizes. A hélice atravessava as geratrizes a distâncias cujos valores eram múltiplos de 16. Verificou que os elementos com pesos atómicos diferindo em 16 unidades, se encontravam sobre uma mesma geratriz e correspondiam a elementos com propriedades químicas semelhantes. Assim acontecia, por exemplo, com o lítio, o sódio e o potássio, com pesos 7, 23 e 39, respectivamente, todos eles ocupando lugares sobre uma mesma vertical; como acontecia com

o oxigénio, o telúrio e o selénio, numa outra linha. No centro do enrolamento estava o telúrio. Daí o nome de “Hélice Telúrica” com que Chancourtois designou esta sua disposição classificativa dos elementos. Admirador profundo da teoria dos números de Pitágoras, Chancourtois interpretou a grande semelhança entre os elementos distribuídos sobre uma mesma geratriz da sua hélice telúrica como prova de que a repetição periódica das propriedades dos elementos químicos se devia ao facto de as propriedades dos corpos serem as propriedades dos números. A posição central do telúrio na geratriz da distribuição helicoidal dos elementos mais não seria que a manifestação natural do carácter de regenerador da vida de que este elemento seria dotado<sup>1</sup>. Deste modo, para além de realçar o fundamento numérico das propriedades elementares, a distribuição helicoidal dos elementos evidenciaria o escalonamento hierárquico dos mesmos no processo da sua origem e formação, associado ao carácter simbólico e mítico da unidade de todas as coisas, na sua relação com o devir cósmico [21].

Sem conhecimento da classificação periódica dos elementos apresentada por Chancourtois, na sua arrumação dos elementos químicos pela ordem crescente dos respectivos pesos atómicos, Mendeleev chegou a uma Tabela com os elementos distribuídos por oito colunas verticais (os Grupos ou Famílias) e doze linhas horizontais (os Períodos ou Séries). De fora ficaram todas as considerações com laivos das razões míticas e simbólicas de Chancourtois. Todavia, ao tentar fundamentar a ordem conseguida e ao interrogar-se sobre a essência última dos elementos como tais, não conseguiu ficar-se por meros critérios físicos e químicos e com naturalidade extravasou os limites do estrito experimentalismo e dedutivismo da Física e da Química. Nem os caracteres químicos, nem os caracteres físicos dos diferentes elementos seriam só por si suficientes para diferenciar totalmente os corpos químicos. Os caracteres da harmonia simples da distribuição na vertical e na horizontal, em separado, não são totalmente independentes da sua distribuição na diagonal. Mendeleev é bem explícito a este propósito:

“assim, por exemplo, o lítio, em muitos aspectos, parece-se com o potássio, mas, em muitos outros, parece-se com o magnésio; de modo semelhante, o glúcinio apresenta grandes semelhanças com o alumínio e com o magnésio; o tálio parece-se com o chumbo e com o mercúrio, apresentando também várias propriedades comuns ao lítio e ao potássio” [22].

A regularidade periódica dos elementos na vertical e na horizontal da Tabela Periódica de Mendeleev está profundamente interligada com a sua distribuição na diagonal, num emaranhado complexo em que ressaí uma profunda dicotomia cósmica. O mundo dos elementos químicos não escapa a uma cisão dicotómica que nos transporta à dicotomia cósmica de todo o universo: o céu e a terra, o macrocosmos e o microcosmos, o masculino e o feminino; essa dicotomia a que a Tábua de Esmeralda se refere quando diz que “o que está em baixo é como o que está em cima e o que está em cima é como o que está em baixo para que se cumpra o milagre da unidade”.

De facto, nela encontramos duas regiões ou pólos separados por uma região de intermediários formada por uma espécie de híbridos: os elementos alcalinos e alcalino-terrosos à esquerda; os halogéneos e calcogéneos à direita. De um lado os electronegativos, ávidos de electrões; do outro, os electropositivos. À direita, os não-metais que formam facilmente óxidos ácidos e não possuem nem dureza, nem brilho, nem capacidade de condução calorífica ou eléctrica significativas; à esquerda, os metais, duros, brilhantes e com notável poder de condução, com seu carácter básico. A separá-los, os metalóides, híbridos em que se misturam os caracteres dicotómicos dos metais e não-metais. De um lado, o solo; do outro o aéreo. A oposição dicotómica entre os elementos localizados na parte esquerda da Tabela e os localizados na parte direita, ao longo das diferentes Séries ou Períodos para os diferentes Grupos ou Famílias, acentua-se quando analisada em sentido diagonal. Não é por acaso que o cume da dicotomia se verifica entre os elementos na parte esquerda inferior da Tabela e a parte

direita superior, as extremidades da diagonal do arranjo geométrico que constitui a Tabela, onde se localizam, respectivamente, os mais alcalinos dos alcalinos, o cézio e o frâncio, e os mais “halogéneos” dos halogéneos, o flúor e o cloro [23].

Esta dicotomia cósmica patente na Tabela Periódica de Mendeleev leva-nos a considerações de ordem ontológica que ultrapassam a própria metodologia subjacente à mera ordenação dos elementos pela ordem crescente dos seus pesos atómicos. Nela poderemos encontrar possíveis razões para alguns dos procedimentos que marcam a sua história. Porque não hesitou Mendeleev em colocar o telúrio (peso atómico 127,61), antes do iodo (peso atómico 126,92) ou o cobalto (peso atómico 58,93) antes do níquel (peso atómico 58,70), invertendo a ordem natural dos respectivos pesos atómicos? E como lhe foi possível postular a existência de elementos ainda não conhecidos que deveriam ocupar alguns lugares que ousou deixar em aberto na tabela que construiu? Porque, conformando-se com o que se passa no universo, nomeadamente a conjugação dos opostos, se impunha que na classificação dos elementos que o compõem, a identidade estrutural, factor de continuidade, se conjugue com toda uma multiplicidade de figuras e formas que estão na origem da descontinuidade e da variedade das coisas existentes. Mendeleev foi capaz de o fazer, manipulando os números e sobrepondo-se à “realidade” que o experimentalismo científico lhe oferecia. Ao contrário do que defendera Chancourtois, Mendeleev não aceitava que as propriedades dos corpos fossem meramente as propriedades dos números.

### CONCLUSÃO

O futuro viria em apoio do procedimento geral de Mendeleev. Mas, curiosamente, viria centrar a questão, uma vez mais, no número. Não o número que traduz o peso atómico, mas o número que exprime a quantidade electrónica de cada elemento. Mais que associada ao peso atómico de cada elemento, a sua dualidade

cósmica decorre, ontologicamente, da quantidade de electrões que possui, contrabalançada, no estado natural dos corpos, pela quantidade de prótons, a dicotomia do negativo/positivo. O peso atómico de cada elemento depende do número de prótons, neutrões e electrões que possui; dos diferentes pesos de cada uma destas partículas decorre que a ordem crescente do peso relativo de dois elementos não coincida necessariamente com a ordem crescente do número das suas partículas de cargas opostas que os compõem, os prótons e os electrões, a verdadeira causa da dicotomia cósmica do mundo que formam. Em particular, as propriedades químicas dependem fundamentalmente do número das partículas com carga negativa, os electrões, a grande base das interacções moleculares que as ditam, mas sem ignorar nunca a carga positiva com que se dá a interacção. Claramente, é a dicotomia cósmica dos elementos que determina a sua mais correcta classificação periódica. Só a relação de proximidade entre os pesos atómicos dos elementos e o conjunto de cargas opostas que neles existem, justifica a validade da classificação periódica apresentada por Mendeleev, num quadro do carácter aproximativo que dá forma a qualquer sistema de explicação química.

Neste quadro, cem anos depois da morte de Mendeleev, a metafísica da Química continua a discutir o carácter dual do conceito de elemento químico [24].

### NOTA

<sup>1</sup> Na actual Tabela Periódica dos elementos o telúrio, com o número atómico 52, continua a ocupar um lugar verdadeiramente central no conjunto dos cento e pouco elementos químicos que a compõem.

### REFERÊNCIAS

- [1] D.Q. Posin, Mendeleev, *The Story of a Great Chemist*, Whittlesey House, New York, 1948.
- [2] Ver, por exemplo, V.A.Kostikov, “The Mendeleev Archives and Museum of Leningrad University”, *J. Chem. Educ.*

- 37 (1960) 625-628, Fig. 2 e Fig.3.
- [3] J.R.Partington, *A History of Chemistry*, vol.IV, The MacMillan Press Ltd, London, 1972, 894-899.
- [4] Eric R. Scerri, *The Periodic Table: Its Story and Its Significance*, Oxford University Press, London, 2007.
- [5] Seymour Mauskopf, "Elemental Deductions", *American Scientist* **95** (2007) 456-457.
- [6] John Dalton, *A New System of Chemical Philosophy*. 3 vols., Manchester, 1808, 1810, 1827.
- [7] H. Davy, "Bakerian lecture", *Phil. Trans.* **101** (1811) 1-35.
- [8] J.R.Partington, *o.cit.*, 142-177.
- [9] *Idem*, 76-90.
- [10] *Idem*, 199-202.
- [11] *Idem*, 205-213.
- [12] *Ann. Phil.* **6** (1815) 321-330.
- [13] J. W. Döbereiner, *Ann. Phys.* **56** (1817) 331.
- [14] M. Pettenkoffer, *Gelehrten Anzeiger* **30** (1850) 261-272.
- [15] J. B. Dumas, *The Athenaeum. Journal of Literature, Science and Fine Arts* (1851) 750; *L'Institut* **19** (1851) 302.
- [16] J.R. Partington, *o.cit.*, 883-889.
- [17] D.I. Mendeleev, *J.Prakt. Chem.* **106** (1869) 251 citado in J.R. Partington, *o.cit.*, 894-895
- [18] D.I. Mendeleev, *Principles of Chemistry*, Tom.II, London, 1905, 489.
- [19] I. Newton, *Optics, or, a Treatise of the Reflections, Refractions, and Colours of Light*, London, 1704. *Optics, Quest.* 31.
- [20] J.C. Marignac, *Arch. Sci. Phys. Nat.* **17** (1887) 373-389 citado in J. R. Partington, *o.cit.* p.882.
- [21] B.Chancourtois, *Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1863.
- [22] D.I Mendeleev, *Principles of Chemistry*, Tom.II, London, 1905, 460.
- [23] François Dagognet, *Tableaux et Langages de la Chimie*, Ed. du Seuil, Paris, 1969, 153ss.
- [24] Eric R.Scerri, "Some Aspects of Metaphysics of Chemistry and the Nature of the Elements", *Hyle* **11** (2005) 127-145 e toda a vasta bibliografia básica aí referida.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### A ESTUFA DE VÉNUS

O conhecido efeito de estufa intenso verificado na atmosfera do planeta Vénus pode ser provocado pela existência nesta de uma forma rara de dióxido de carbono, em que um dos átomos de oxigénio contém dez neutrões, em vez dos habituais oito, característicos do isótopo de oxigénio mais comum.

O enigma começou com a chegada da *Venus Express* da Agência Espacial Europeia (ESA) a Vénus, em Abril de 2006. Uma equipa europeia chefiada por Jean-Loup Bertaux, do CNRS, França, e Ann-Carine Vandaele, do *Institut d'Aeronomie Spatiale* da Bélgica, usou o espectrómetro atmosférico de infra-vermelho da sonda (SOIR) para medir ocultações solares, ou seja, espectros da luz que atravessa a atmosfera de Vénus, durante o período do pôr do sol. Desta forma, os cientistas poderiam detectar e estudar a forma como comprimentos de onda específicos são absorvidos pela atmosfera de Vénus. Estes comprimentos de onda e a extensão da absorção permitem identificar os gases presentes na atmosfera, assim como a sua quantidade relativa.

Através desta técnica, a equipa de investigadores detectou a assinatura

química do chamado isotópologo de dióxido de carbono, que constitui 1% do dióxido de carbono presente na Terra. De facto, nas observações efectuadas surgia uma misteriosa linha espectral nos 3.3 micra, na região do infravermelho médio, que estranhamente aumentava à medida que se entrava mais profundamente na atmosfera do planeta. Inicialmente, a equipa não divulgou estes resultados, já que suspeitava que se podia dever à presença de uma molécula orgânica. No entanto, nenhuma molécula orgânica conhecida se ajustava satisfatoriamente à assinatura química observada.

Posteriormente, em Dezembro de 2006, Mike Mumma do *NASA's Goddard Space Flight Center* em Maryland, EUA, contactou a equipa SOIR na perspectiva de saber se esta teria observado algo na região de 3.3 micra, já que tinha verificado uma assinatura não identificada precisamente a esse comprimento de onda, usando telescópios apontados a Marte. As duas equipas compararam os resultados e verificaram que eram idênticos.

Como as atmosferas de Marte e de Vénus são compostas por 95% de dióxido de carbono (apesar da atmosfera venusiana ser muito mais densa), a equipa americana sugeriu que a

assinatura se poderia dever à presença de um isotópologo de dióxido de carbono. No entanto, não se tinha observado anteriormente qualquer linha espectral a 3.3 micra para essa molécula.

Assim, uma investigação levada a cabo por três grupos independentes, um liderado por Mumma nos EUA, Sergei Tashkun e Valery Perevalov da *Tomsk State University* da Rússia e Richard Dahoo do *Service d'Aeronomie du CNRS*, França, levou à conclusão que a assinatura podia ser causada por uma transição de energia rara, só possível num isótopo.

Esta transição permite ao isotópologo de dióxido de carbono absorver mais energia e assim contribuir ainda mais para o efeito de estufa em Vénus. Felizmente, existe 250000 vezes menos dióxido de carbono na atmosfera da Terra do que na de Vénus, e assim, a presença de apenas 1% de isotópologo não contribui significativamente para acentuar o efeito de estufa na Terra. (adaptado de *webzine Reactive Reports* 69, 2007 e do *Press Release de 10 de Outubro de 2007 da ESA*: <http://www.spaceref.com/news/viewpr.rss.html?pid=23769>).

Paulo Brito

2008  
SEPTEMBER 16-20  
TORINO, ITALY



# 2<sup>ND</sup> EUCHEMS CHEMISTRY CONGRESS

[www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)

## CHEMISTRY: THE GLOBAL SCIENCE



RSC | Advancing the  
Chemical Sciences



O 2º Congresso Europeu de Química será co-organizado pela EuCheMS (Associação Europeia para as Ciências Química e Moleculares, da qual a SPQ é sócia fundadora) e pela Sociedade Italiana de Química. É um evento muito importante para todas as Sociedades de Química Europeias, sendo esperada uma grande participação dos seus membros, oriundos de Universidades, Indústria e de Instituições Públicas e Privadas de Investigação e Análise.

Como determinado pela EuCheMS, os principais objectivos destes congressos, que reúnem todos os ramos das ciências química e molecular, são a promoção da química e da ciência química e molecular na fronteira do conhecimento, a dinamização da colaboração entre cientistas a trabalhar em investigação, na indústria e na educação, para desenvolver a química Europeia e a melhoria da imagem da química na sociedade.

O Congresso será organizado em sessões comuns, através de lições plenárias proferidas por cientistas de renome, e em sessões paralelas, focando áreas importantes da química. O programa destas sessões paralelas incluirá lições temáticas e lições convidadas, assim como comunicações orais e em poster, seleccionadas dos resumos submetidos.

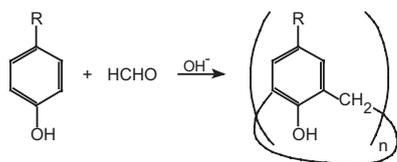
## CALIXARENOS. I. OBTENÇÃO E PROPRIEDADES

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

Este artigo descreve os compostos macrocíclicos calixarenos sob o ponto de vista da sua obtenção e propriedades. São enumeradas as condições experimentais mais apropriadas à síntese dos calixarenos precursores, assim como as reacções de funcionalização das suas coroas inferior e superior. As propriedades físicas, espectrais, conformacionais e complexantes dos calixarenos são também descritas. O interesse nestes compostos aumentou quase exponencialmente nos últimos quinze anos e isto deve-se, sem dúvida, à sua extrema versatilidade para complexar e transportar iões e moléculas neutras de um modo selectivo. A relativa facilidade com que os compostos de partida podem ser sintetizados e posteriormente modificados, juntamente com a grande variedade de conformações e de tamanhos da cavidade do macrociclo, torna-os muito atractivos para aplicações industriais.

## BREVE INTRODUÇÃO HISTÓRICA

Em química orgânica existem vários milhões de compostos agrupados em centenas de famílias. Uma dessas famílias é a dos calixarenos, que são compostos macrocíclicos resultantes da condensação directa de fenóis *para*-substituídos com formaldeído, em meio básico (Esq. 1).



Esquema 1 Síntese geral de calixarenos

A história destes compostos faz parte da química do fenol-formaldeído, que se iniciou há mais de um século com o químico Adolph von Baeyer. Em 1872 Baeyer aqueceu pela primeira vez formaldeído aquoso com fenol, resultando um produto resinoso que não foi possível caracterizar. Trinta anos mais tarde, Leo Baekeland usou a mesma reacção para preparar uma resina elástica e resistente, que comercializou com o nome de *Bakelite*. Este facto fez despontar muitas pesquisas laboratoriais que se debruçaram sobre o estudo do processo de condensação. Entre elas

destacaram-se, durante os anos 40 e 50, as de Alois Zinke e Erich Ziegler, que simplificaram o problema substituindo o fenol por fenóis *para*-substituídos. Zinke e Ziegler condensaram vários *p*-alquilfenóis com formaldeído aquoso e hidróxido de sódio, obtendo produtos insolúveis com elevados pontos de fusão. Com base na determinação do peso molecular do acetato do produto obtido a partir do *p*-*terc*-octilfenol, Zinke atribuiu àqueles produtos estruturas tetraméricas cíclicas. Em 1955, John Cornforth repetiu as experiências de Zinke com dois fenóis *para*-substituídos (o *p*-*terc*-butil e o *p*-*terc*-octil), tendo isolado em cada caso um par de produtos. Estes apresentavam pontos de fusão distintos e Cornforth sugeriu que se tratava de conformações diferentes dos tetrâmeros cíclicos. Um ano mais tarde, Hayes e Hunter realizaram uma síntese em vários passos de um tetrâmero de Zinke, partindo do *p*-metilfenol. Embora não tenha sido feita nenhuma comparação directa com a substância obtida pelo procedimento de Zinke, a identidade foi assumida. Assim, no fim dos anos 50 parecia ser evidente que a reacção de Zinke produzia tetrâmeros cíclicos, embora as experiências de Cornforth tivessem mostrado que a reacção não era assim tão clara. Posteriormente, durante os anos 70, Hermann Kämmerer e John Munch realizaram estudos de RMN de protão a temperatura variável e verificaram que ocorria interconversão conformacional rápida à temperatura ambiente, rejeitando assim a hipótese de Cornforth sobre o par

de compostos isolados.

No início dos anos 70, David Gutsche, interessado na construção de simuladores enzimáticos, pensou nos tetrâmeros cíclicos de Zinke como substâncias contendo cavidades apropriadas para esse fim. O seu grupo mostrou que a condensação directa de fenóis *para*-substituídos com formaldeído em condições básicas conduzia geralmente a misturas de oligómeros cíclicos com anéis de vários tamanhos. No caso mais estudado, usando *p*-*terc*-butilfenol, obtinham o tetrâmero (1), o hexâmero (2), o octâmero (3) e o composto dihomooxa (4), no qual uma ponte metilénica (-CH<sub>2</sub>-) é substituída por uma oxodimetilénica (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-). A presença de pequenas quantidades de pentâmero e heptâmero cíclicos foi também posteriormente demonstrada.

O nome de calixareno foi sugerido por Gutsche devido à semelhança por ele encontrada entre a forma de um vaso grego (*calix crater*) e o modelo molecular de um dos confórmeros do tetrâmero cíclico. Assim, *calix* vem de vaso e *areno* indica a presença de anéis aromáticos. Para adaptar este nome a outros oligómeros cíclicos, o tamanho do macrociclo é indicado por um número entre parêntesis rectos, inserido entre as palavras “calix” e “areno”. A natureza e a posição da substituição nos anéis aromáticos são indicadas por números e prefixos apropriados. Por exemplo, o tetrâmero

<sup>a</sup> Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto, 1649-003 Lisboa  
pmmarcos@fc.ul.pt

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

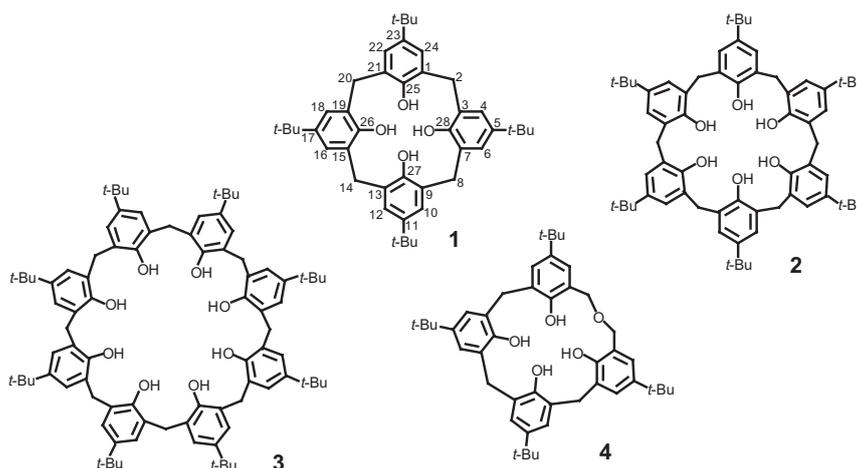
<sup>c</sup> Centro de Ciências Moleculares e Materiais, FCUL, Edifício C8, 1749-016 Lisboa

cíclico derivado do *p*-*tert*-butilfenol é designado por 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrahidroxicalix[4]areno (**1**) ou simplesmente *p*-*tert*-butilcalix[4]areno. Quanto ao prefixo dihom indica a presença de dois átomos adicionais (neste caso um de carbono e outro de oxigénio) e oxa indica um átomo de oxigénio em vez de um de carbono. Ainda devido à semelhança com um vaso grego, as estruturas dos calixarenos (Esq.1) são geralmente desenhadas com os substituintes *para* direccionados para cima (“coroa superior”) e com os grupos hidroxilo direccionados para baixo (“coroa inferior”).

quantidade de base, o catião e a temperatura são factores que contribuem para determinar as selectividades e os rendimentos de formação de cada produto.

As condições experimentais para a síntese num só passo de calixarenos precursores (calixarenos contendo grupos OH livres) com quatro, seis e oito unidades de *p*-*tert*-butilfenol são hoje conhecidas e foram desenvolvidas por Gutsche e colaboradores. É possível sintetizar os *p*-*tert*-butilcalix[4], [6] e [8]arenos (compostos **1**, **2** e **3**, respectivamente) com rendimentos, após recristalização, de aproxi-

Embora o *p*-*tert*-butilfenol seja o reagente preferido na reacção de formação dos calixarenos, têm também sido usados outros fenóis *para*-substituídos. Assim, fenóis contendo igualmente carbonos quaternários directamente ligados ao anel fenilo, como o *p*-*tert*-pentil e o *p*-*tert*-octilfenóis, reagem de um modo semelhante dando calix[4], [6] e [8]arenos, embora com rendimentos menores. Fenóis como o *p*-cresol, o *p*-etilfenol, o *p*-*iso*-propilfenol, o *p*-fenilfenol, entre outros, também têm sido usados. Fenóis com grupos *n*-alquila de cadeia longa em posições *para* têm também sido convertidos em calixarenos.



Apesar da sua longa história, as grandes potencialidades dos calixarenos em química supramolecular<sup>1</sup> só foram descobertas num passado relativamente recente. A “era moderna” da química dos calixarenos começou lentamente nos anos 70, mas rapidamente se desenvolveu durante os anos 80 e 90, tendo atingido um crescimento quase exponencial. Hoje estes compostos representam por si só uma importante classe de hospedeiros sintéticos, para além de serem usados como “blocos de construção” na obtenção de moléculas hospedeiras altamente sofisticadas.

## SÍNTESE DE CALIXARENOS PRECURSORES

A condensação directa de fenóis *para*-substituídos com formaldeído em meio básico conduz a misturas de produtos, cujas percentagens dependem das condições experimentais. Assim, a razão molar dos reagentes, a

madamente 50, 85 e 63%, respectivamente. As condições óptimas para a formação do tetrâmero são baixa concentração de base (0,045 moles de NaOH por mole de *p*-*tert*-butilfenol) e temperaturas altas (refluxo em éter difenílico), para o hexâmero são necessárias quantidades bastante maiores de base (0,3 moles), catiões maiores (K<sup>+</sup> ou Rb<sup>+</sup>) e temperaturas mais baixas (refluxo em xileno) e finalmente o octâmero forma-se à mesma temperatura, mas com pequenas quantidades de base (0,03 moles de NaOH). Muito menos acessíveis são os calixarenos análogos contendo um número ímpar de anéis aromáticos. Os *p*-*tert*-butilcalix[5] e [7]arenos têm sido obtidos por condensação directa, mas com rendimentos bastante inferiores (< 20%). Foram recentemente isolados e caracterizados por RMN e espectrometria de massa todos os calixarenos contendo de 9 a 20 unidades fenólicas. Quanto ao *p*-*tert*-butildihomooxalix[4]areno (**4**), é hoje obtido em cerca de 24% e através de um procedimento mais simplificado.

## PROPRIEDADES

### PROPRIEDADES FÍSICAS E ESPECTRAIS

Os calixarenos são caracterizados por terem pontos de fusão muito elevados, geralmente acima de 300 °C, sendo mesmo superior a 400 °C para o *p*-*tert*-butilcalix[8]areno. Os pontos de fusão dos *p*-*tert*-butilcalixarenos aumentam, em geral, com o aumento do tamanho do anel, tendo os compostos ímpares valores inferiores aos pares. Esta tendência não se verifica porém para os calixarenos com maior número de unidades fenólicas ( $n \geq 10$ ). Os substituintes em posição *para* podem influenciar bastante o ponto de fusão, assim como os introduzidos na coroa inferior do calixareno, através de reacções nos grupos hidroxilo. Outra característica dos calixarenos é a sua insolubilidade em água, mesmo em condições básicas, e a baixa solubilidade em solventes orgânicos. Embora isto dificulte o seu isolamento, purificação e caracterização, a maioria dos calixarenos é suficientemente

solúvel em solventes orgânicos comuns para permitir determinações espectrais. A solubilidade pode também

carbonos metilénicos e duas para os carbonos do grupo *terc*-butilo. O espectro de próton à temperatura

designou estas conformações por cone, cone parcial, 1,2-alternada e 1,3-alternada (Fig. 1).

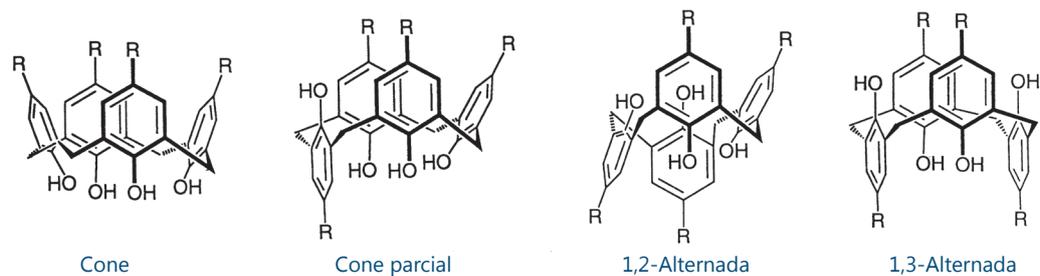


Figura 1 Conformações mais estáveis dos calix[4]arenos

ser significativamente alterada pelos substituintes *para* e pelos introduzidos na coroa inferior. O comportamento físico dos calixarenos precursores é principalmente determinado pelas ligações de hidrogénio intramoleculares existentes entre os grupos OH. Nos calix[4]arenos estas ligações são particularmente fortes, afectando a acidez daqueles grupos. A dissociação do primeiro próton ocorre a valores de pH bastante baixos, comparativamente aos valores dos correspondentes fenóis, enquanto que os  $pK_{a2}$ - $pK_{a4}$  apresentam valores iguais ou superiores. A facilidade com que aquela dissociação ocorre é atribuída à forte estabilização do monoanião resultante por ligações de hidrogénio. Quanto à dissociação do segundo próton, esta é já menos facilitada devido às repulsões electrostáticas desfavoráveis que prevalecem sobre a estabilização do dianião por ligações de hidrogénio.

Os calixarenos exibem absorções de alongamento dos grupos OH a frequências bastante baixas, geralmente entre 3100–3300  $\text{cm}^{-1}$ , devido às ligações de hidrogénio intramoleculares. A força destas ligações pode ser estabelecida por IV, verificando-se que são mais fortes para os calix[4], [6] e [8]arenos e mais fracas para os calix[5] e [7]arenos. Com o aumento do número de unidades fenólicas ( $n > 8$ ), a flexibilidade das moléculas aumenta, observando-se um enfraquecimento daquelas ligações. A simetria dos calixarenos conduz a espectros de RMN mais simples do que os dos correspondentes oligómeros lineares. Para os *p-terc*-butilcalix[*n*]arenos, o espectro de  $^{13}\text{C}$  apresenta quatro linhas para as ressonâncias devidas aos carbonos aromáticos, uma para os

ambiente do *p-terc*-butilcalix[4]areno exibe singletos para as ressonâncias dos prótons aromáticos, *terc*-butilo e hidroxilo e exibe um par de dupletos para os prótons  $\text{CH}_2$ , o qual representa o aspecto mais interessante do espectro. Os calix[8]arenos comportam-se de um modo semelhante. Os calix[6]arenos mostram apenas um singuleto à temperatura ambiente para os prótons  $\text{CH}_2$  e os de índice ímpar apresentam espectros de próton em solventes não polares mais próximos destes últimos. O desvio químico do grupo OH reflecte também a força das ligações de hidrogénio intramoleculares, sendo tanto maior quanto mais fortes forem essas ligações. A espectrometria de massa, embora fornecendo menos informação estrutural do que a cristalografia de raios-X ou a espectroscopia de RMN, tem continuado a ser utilizada, principalmente na determinação de pesos moleculares de calixarenos com  $n > 8$ . Várias centenas de determinações cristalográficas de raios-X de calix[4]arenos têm sido apresentadas, mas relativamente poucas estruturas de calixarenos maiores têm sido obtidas.

#### PROPRIEDADES CONFORMACIONAIS

Um dos aspectos mais interessantes dos calixarenos reside na variedade de conformações que podem assumir. A possibilidade dos calix[4]arenos poderem existir em quatro conformações mais estáveis, resultantes da inversão dos anéis fenilo relativamente ao plano médio da molécula, foi pela primeira vez proposta por Cornforth em 1955. Posteriormente, Gutsche

À medida que o número de grupos arilo aumenta, o número de conformações mais estáveis aumenta também. Embora os calix[5]arenos exibam apenas os mesmos quatro conformémeros que os calix[4]arenos, os calix[6]arenos apresentam oito, os calix[8]arenos dezasseis, etc. As estruturas cristalinas dos calix[4] e [5]arenos contendo grupos OH livres adoptam uma conformação cone, a qual é estabilizada por ligações de hidrogénio intramoleculares. Para os calix[6]arenos foram observadas duas conformações no estado sólido: uma onde todos os grupos OH estão de um mesmo lado da molécula e outra onde três grupos adjacentes estão para cima e os outros três para baixo. Os calix[7] e os [8]arenos apresentam conformações nas quais os grupos  $\text{CH}_2$  se desviam alternadamente para cima e para baixo do plano médio da molécula, formando uma espécie de círculo pregueado.

Todos os calixarenos contendo grupos OH livres (calixarenos precursores) são conformacionalmente móveis em solução e à temperatura ambiente. Através do estudo de RMN  $^1\text{H}$  de temperatura variável, Kämmerer mostrou que as quatro conformações de um calix[4]areno eram facilmente interconvertíveis. Verificou que a ressonância dos prótons metilénicos em clorofórmio aparecia como um par de dupletos a 20 °C, os quais colapsavam para um singuleto quando a temperatura atingia os 60 °C. Este comportamento é interpretado em termos de uma interconversão entre uma conformação cone e a sua imagem especular, que ocorre rapidamente a altas temperaturas mas lentamente a baixas temperaturas

(Fig.2). A altas temperaturas o protão equatorial original ( $H_B$ ) transforma-se em axial e vice-versa, resultando

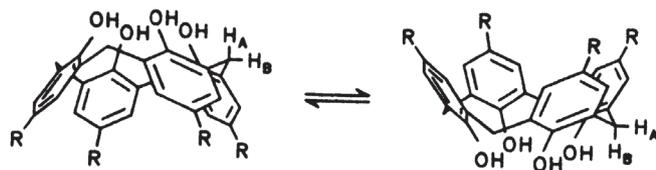


Figura 2 Interconversão da conformação cone num calix[4]areno

no espectro de protão apenas um sinal médio. A flexibilidade conformacional dos calixarenos com grupos OH na coroa inferior é determinada pelo tamanho do anel, o qual influencia a natureza das ligações de hidrogénio intramoleculares. A conformação cone é a preferida para os calix[4] e [5]arenos em solução, apresentando fortes ligações de hidrogénio intramoleculares. Os calix[8]arenos adoptam uma conformação em círculo pregueado, que surpreendentemente apresenta ligações de hidrogénio igualmente fortes. Os outros calixarenos apresentam conformações que possuem características destas duas, verificando-se no entanto que à medida que o tamanho do anel aumenta as conformações preferidas dos calixarenos vão-se tornando mais planares.

As temperaturas de coalescência, assim como as barreiras de energia para a inversão do anel, podem ser determinadas através de estudos dinâmicos de RMN de protão. Os substituintes em posição *para* têm pouca influência na barreira de energia dos calixarenos. Esta indiferença está de acordo com o movimento de inversão conformacional que envolve a rotação dos grupos OH através do interior do anel, colocando para fora os substituintes *para*. Nos calix[4]arenos o outro movimento possível, através da coroa superior (grupos *para*), está impedido mesmo para substituintes tão pequenos como o hidrogénio. A polaridade do solvente já tem mais influência na inversão conformacional dos calixarenos, principalmente no caso dos calixarenos maiores. Quando se passa de um solvente pouco polar como o clorofórmio para solventes mais polares como a acetona ou o acetonitrilo, observa-se uma diminuição significativa na barreira de inversão, diminuindo esta ainda mais num solvente básico como

a piridina, capaz de estabelecer ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilo.

Os calixarenos têm capacidade para incluir diversas espécies químicas, mas não possuem cavidades rígidas devido a serem conformacionalmente móveis, como já foi mencionado. É por isso necessário fixá-los, impedindo a inversão conformacional pelas duas vias possíveis (rotação das coroas inferior ou superior através do anel). Isto consegue-se introduzindo grupos substituintes suficientemente grandes nas coroas ou estabelecendo pontes através de uma ou ambas as coroas. Nos calix[4]arenos a rotação das unidades arilo é impedida pela substituição dos átomos de hidrogénio das funções OH por grupos maiores do que o etilo, sendo assim possível fixar as quatro conformações e isolá-las como conformémeros estáveis. Estes conformémeros podem ser facilmente distinguidos através do RMN de protão (tabela 1).

## SÍNTESE DE CALIXARENOS FUNCIONALIZADOS

Os calixarenos podem ser funcionalizados quer ao nível da coroa inferior, quer ao nível da coroa superior. De facto, a utilização dos calixarenos nas suas mais diversas aplicações depende de modificações apropriadas realizadas nos compostos precursores.

A substituição dos átomos de hidrogénio das funções OH por outros grupos pode ser feita por esterificação ou eterificação. Os ésteres foram os primeiros derivados de calixarenos modificados na coroa inferior a serem obtidos. A esterificação pode dar-se em todos os grupos OH de um calixareno, usando excesso de reagente. Deste modo, a acetilação e a aroilação têm sido feitas com cloreto de acetilo ou cloreto de benzoílo, respectivamente, na presença de piridina, NaH ou de  $AlCl_3$ . A acetilação tem também sido conseguida com anidrido acético e na presença de  $H_2SO_4$ . A esterificação parcial também tem ocorrido através do uso de halogenetos de ácidos em presença de bases mais fracas, usando quantidades limitantes do reagente e / ou pelo uso de

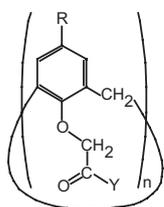
Tabela 1 Características espectrais de RMN  $^1H$  para os conformémeros de derivados do *p-terc-butilcalix[4]areno*

Conformação	ArH	$CH_2$	$C(CH_3)_3$
Cone	1 singuleto	1 par dupletos	1 singuleto
Cone parcial	2 singuletos e 2 dupletos ou 4 singuletos (1:1:1:1)	2 pares dupletos (1:1) ou 1 par dupletos e 1 singuleto (1:1)	3 singuletos (1:2:1)
1,2-Alternada	2 singuletos (1:1)	1 singuleto e 2 dupletos (1:1)	1 singuleto
1,3-Alternada	1 singuleto	1 singuleto	1 singuleto

O carbono-13 é também bastante importante na identificação conformacional dos calix[4]arenos, através da chamada "regra de Mendoza". Este verificou que quando dois anéis arilo adjacentes estão numa orientação *syn* (ambos para o mesmo lado) a ressonância do grupo  $ArCH_2Ar$  aparece a cerca de 31 ppm e quando estão numa orientação *anti* (um para cima, um para baixo) aquela aparece a cerca de 37 ppm. Esta "regra" tem também sido aplicada com sucesso a calix[5] e [6]arenos.

reagentes mais volumosos. A alquilação completa dos grupos OH é conseguida se se usarem reagentes suficientemente reactivos. Um método útil para a obtenção de éteres é fazer reagir os calixarenos com halogenetos de alquilo em refluxo de THF/DMF na presença de NaH. Deste modo, têm sido preparados vários éteres metílicos, etílicos, propílicos, alílicos, benzílicos, entre outros. Esta reacção tem sido estudada detalhadamente para os calix[4]arenos, mas também para calixarenos de índice superior. A

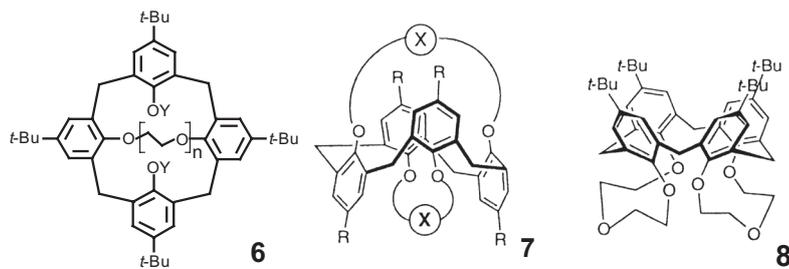
eterificação parcial tem também sido obtida. A monoalquilação de calix[4]arenos tem-se conseguido por diversos métodos, como por exemplo com excesso de agente alquilante e 0,6 equivalentes de  $K_2CO_3$  em MeCN ou 1,2 equiv. de CsF em DMF. O uso de diazometano e de tosilatos tem conduzido a produtos 1,3-di-substituídos. Também as reacções de halogenetos de alquilo com o *p*-*tert*-butilcalix[4]areno na presença de  $K_2CO_3$  (2 equiv.) produzem apenas o diéter-1,3. Contudo, a reacção deste calixareno com quatro equiv. de cloridrato de 2-clorometilpiridina na presença de NaH deu como principal produto (70%) e pela primeira vez, o diéter-1,2. A dialquilação alternada (1,3) é bastante mais fácil de conseguir do que a dialquilação próxima (1,2). Outros diéters próximos têm também sido obtidos por métodos de protecção-desprotecção. Os calix[5], [6] e [8]arenos têm também sido parcialmente alquilados. Halogenetos de alquilo substituídos do tipo  $XCH_2CO_2R$ ,  $XCH_2COR$  e  $XCH_2CONR_2$  também têm sido usados, conduzindo respectivamente a derivados (**5**) com grupos éster, cetona e amida. A partir destes, uma variedade de outros produtos têm sido obtidos, como ácidos carboxílicos, cloretos de ácidos, tioamidas, etc. Alquilações com halogenetos de metilarilo contendo heteroátomos têm também sido realizadas, como é o caso dos éteres metilpiridilo já mencionados.



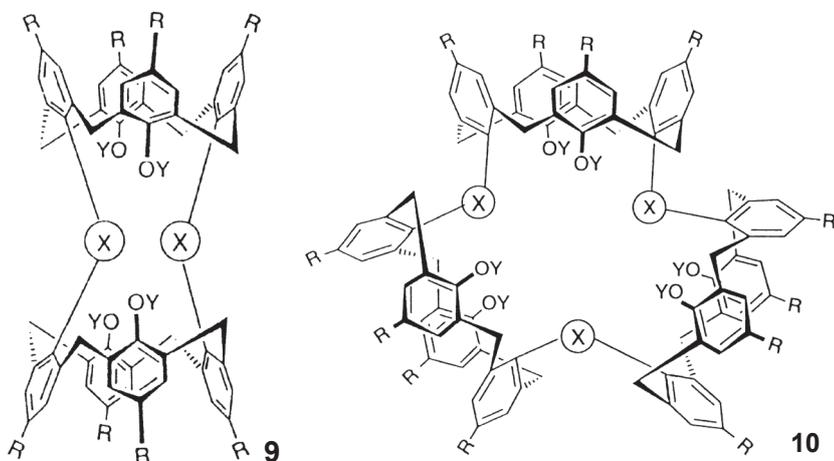
R = *t*-Bu, H n = 4, 5, 6, 8

- 5 a** Y = OR<sup>1</sup>  
**b** Y = R<sup>1</sup>  
**c** Y = NR<sup>1</sup>R<sup>1</sup>  
**d** Y = OH

Outro modo de transformar a coroa inferior de um calixareno é ligando dois grupos hidroxilo através de pontes. O primeiro exemplo surgiu em 1983 com o tratamento do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno com o ditosilato do pentaetilenoglicol, obtendo-se a calixcoroa **6** (Y=H, n=5). Desde então têm surgido muitos outros exemplos de calixcoroas com vários comprimentos de cadeia (n) e diferentes grupos Y, como H, acilo, alquilo, aliilo e etoxycarbonilmetilo. Calixarenos com uma segunda ponte to tipo 1,3- (**7**) ou 1,2-calix[4]-bis-coroas (**8**) e calixaza-



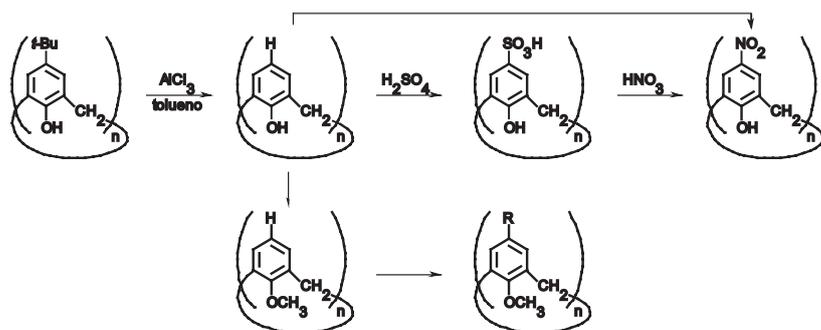
coroas têm também sido sintetizados. Recentemente, têm surgido derivados coroa de calix[5], [6] e [8]arenos. As reacções de calixarenos com reagentes bifuncionais podem conduzir, através da formação de pontes, a outras moléculas macrocíclicas mais complexas, como calixesferandos, calixcriptandos, calixarenos duplos (**9**) e triplos (**10**) ligados por uma variedade de espaçadores, incluindo éteres de coroa. Os grupos OH dos calixarenos têm ainda sido parcial ou totalmente substituídos por hidrogénio,  $NH_2$  e SH.



A introdução de grupos funcionais em posições *para* nos anéis fenólicos inicia-se pela desalquilação dos *p*-*tert*-butilcalixarenos. O grupo *tert*-butilo pode ser facilmente removido por uma reacção de Friedel-Crafts inversa ou transalquilação catalisada por  $AlCl_3$  e na presença de um aceitador apropriado, como o tolueno. A introdução directa de grupos funcionais através de reacções de substituição electrófila tem porém encontrado algumas dificuldades, pelo que na maior parte dos casos as reacções dão-se em derivados éteres alquílicos (principalmente o éter metílico). A sulfonação e a nitração têm sido conseguidas directamente e os derivados nitro têm ainda sido obtidos a partir dos calixarenos sulfonados (Esq. 2). Têm sido explo-

radas vias alternativas para a funcionalização em posições *para*, como por exemplo o rearranjo de Claisen e a via da *p*-quinonametileno. No primeiro caso (Esq. 3) o éter tetraalílico é refluxado em *N,N*-dietilanilina sofrendo rearranjos de *p*-Claisen para dar o *p*-alilcalix[4]areno com bom rendimento. Este calixareno pode ser convertido no *p*-tolueno-sulfonato, o qual por sua vez tem sido transformado numa variedade de calix[4]arenos funcionalizados.

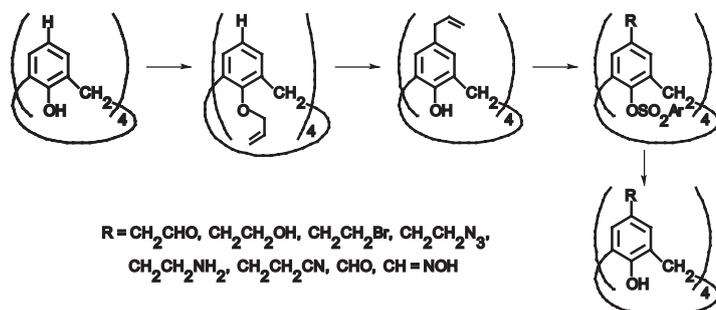
A remoção do grupo tosilato pode depois ser efectuada com uma base alcoólica aquosa. A aplicação deste método a calixarenos maiores tem obtido fracos rendimentos. A via da *p*-quinonametileno (Esq. 4) envolve aminometilação, seguida de quaternização, eliminação e adição de um nucleófilo ao intermediário quinonametileno formado, permitindo assim a introdução de diferentes substituintes. Para além de ser uma via mais curta, pode ser também eficientemente aplicada a calixarenos de índice superior (n = 4 a 8). Têm também sido descritas substituições parciais e sido desenvolvidos métodos de funcionalização selectiva na coroa superior dos calixarenos.



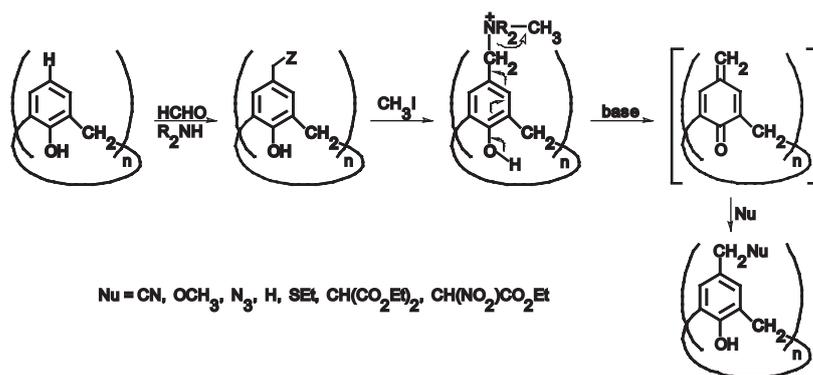
Esquema 2 Funcionalização da coroa superior de calixarenos

A introdução de vários tipos de pontes tem também ocorrido na coroa superior, essencialmente de calix[4]arenos, ligando duas posições *para*. Calixarenos duplos unidos pelas coroas superiores têm também sido descritos.

conhecimento quiral. Os calixarenos podem ser convertidos em derivados quirais através da introdução de substituintes quirais nas coroas inferior ou superior dos macrociclos. Estes compostos podem apresentar outro



Esquema 3 Rearranjo de Claisen em calix[4]arenos



Esquema 4 Via da *p*-quinonametileno em calix[n]arenos

Modificações importantes do esqueleto dos calixarenos são ainda a oxidação das unidades fenólicas a *p*-quinonas e a completa oxidação das pontes metilénicas a grupos carbonilo, com a subsequente redução, em ambos os casos, a grupos hidroxilo.

## CALIXARENOS QUIRAIS

Um dos principais interesses nos calixarenos como moléculas hospedeiras é a sua potencial capacidade para re-

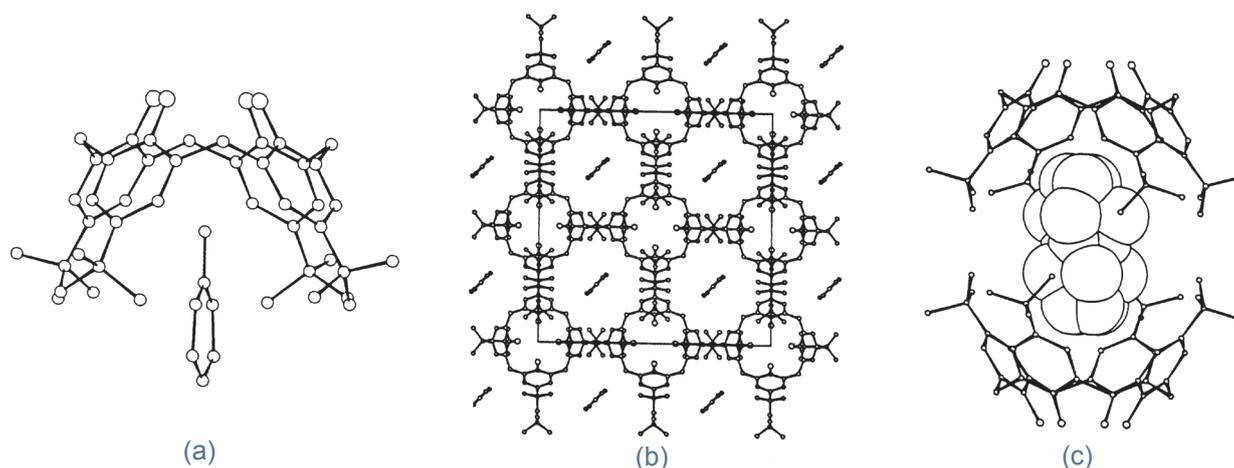
tipo de quiralidade devido à não planaridade da sua estrutura molecular. Esta quiralidade inerente baseia-se na ausência de um plano de simetria ou de um centro de inversão na molécula como um todo e é conseguida através da funcionalização regio- e estereo-selectiva das coroas inferior ou superior de um calixareno. Este tipo de quiralidade pode assim surgir do modelo de substituição *e/ou* da conformação. Para um calix[4]areno, a quiralidade intrínseca pode ser obtida com pelo menos três substituintes diferentes se

a molécula adoptar uma conformação cone e com um mínimo de dois se uma ou duas unidades fenólicas estiverem invertidas. Os calix[4]arenos quirais resultantes terão ainda de ser conformacionalmente rígidos, de modo a poderem ser resolvidos nos respectivos enantiómeros. A quiralidade tem sido evidenciada através do uso de reagentes opticamente activos (como o (*S*)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9-antril)etanol), que em presença dos calixarenos quirais provocam a duplicação dos sinais no espectro de RMN de próton. Noutros casos, os calixarenos têm sido resolvidos nos seus enantiómeros, quer por métodos de HPLC usando colunas com fases estacionárias quirais, quer pela formação de diastereómeros. Ainda outro modo de criar calixarenos inerentemente quirais é pela introdução de um ou mais substituintes nas posições *meta* do esqueleto calixarénico.

## CALIXARENOS: MOLÉCULAS HOSPEDEIRAS

### COMPLEXAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Os calixarenos precursores formam complexos<sup>2</sup> moleculares no estado sólido com uma grande variedade de moléculas. As estruturas destes complexos têm sido em muitos casos determinadas por cristalografia de raios X. A primeira a ser estabelecida foi a do complexo (1:1) tolueno-*p*-*tert*-butilcalix[4]areno (Fig. 3a). Verificou-se que o calixareno se encontrava na conformação cone e que a molécula de tolueno se situava exactamente no centro da cavidade, sendo por isso este tipo de complexo designado por *endo-calix* ou por complexo intramolecular. Noutros casos os calixarenos podem formar complexos *exo-calix*, também chamados intermoleculares. O *p*-(1,1,3,3-tetrametilbutil)calix[4]areno por exemplo, forma um complexo com tolueno, no qual esta molécula é incluída na rede cristalina e não dentro do cálice (Fig.3b). Os substituintes *para* deste calixareno preenchem parcialmente a própria cavidade, dificultando assim a entrada a uma molécula do exterior. Para além destes, outros tipos de complexos têm sido obtidos, como o *endo-calix* duplo, em que uma molécula neutra é partilhada por dois calixarenos (Fig. 3c), ou o complexo em que duas moléculas partilham um calixareno, através de ambas as inclusões intra e intermoleculares.



**Figura 3** Estruturas cristalográficas de raios-X. (a) Complexo *endo-calix* tolueno-*p-tert*-butilcalix[4]areno, (b) complexo *exo-calix* tolueno-*p*-(1,1,3,3-tetrametilbutil)calix[4]areno, (c) complexo *endo-calix* duplo anisol- *p-tert*-butilcalix[4]areno (Reproduzidas da Ref. 1)

No estado sólido o comportamento de inclusão destes compostos depende de vários factores, como sejam o tamanho do macrociclo, a natureza dos seus substituintes *para* e a rigidez conformacional. Os grupos *tert*-butilo, por exemplo, desempenham um papel fundamental na formação de complexos intramoleculares com moléculas aromáticas. Estes substituintes não são suficientemente grandes de modo a ocupar a cavidade do calixareno e a existência de interacções  $\text{CH}_3\text{-}\pi$  entre os grupos metilo e o anel aromático das moléculas incluídas aumenta a estabilidade dos complexos.

Durante os anos 90 foram obtidos complexos 1:1 e 1:2 entre o fulereno  $\text{C}_{60}$  e os calix[8] e [5]arenos, respectivamente. Para além dos complexos com moléculas neutras, têm sido descritos outros com catiões metálicos, nomeadamente metais de transição, lantanídeos e actinídeos. Têm sido também determinadas as estruturas cristalográficas de raios X de calixarenos funcionalizados na coroa inferior. Todos os calix[4]arenos do tipo **5** adoptam, no estado sólido, uma conformação cone distorcida, com os grupos carbonilo a apontarem para fora da cavidade. Foi determinada a estrutura cristalina do complexo  $\text{K}^+$ -*p-tert*-butilcalix[4]areno tetraacetamida, a qual se apresenta mais simétrica do que a do ligando livre, encontrando-se o ião  $\text{K}^+$  no centro da cavidade formada pelos oito átomos de oxigénio (Fig.4a).

#### COMPLEXAÇÃO EM SOLUÇÃO

Uma das características mais importantes dos calixarenos é sem dúvida a sua capacidade para incluir e transportar iões e moléculas neutras de um modo selectivo. Contrariamente ao que acontece no estado sólido, em soluções aquosas neutras os calixarenos precursores exibem pouca ou nenhuma actividade ionofórica relativamente a catiões metálicos. Assim, em solução são os seus derivados que se tornam importantes moléculas hospedeiras.

Um grande número de calixarenos funcionalizados na coroa inferior (compostos **5**) têm sido sintetizados e as suas capacidades complexantes estudadas em detalhe através de experiências de extracção, de transporte através de membranas líquidas e da determinação de constantes de estabilidade. Os principais factores investigados e que influenciam o poder complexante de um calixareno são o seu tamanho, a sua conformação e a natureza dos grupos substituintes na coroa inferior. As conclusões mais significativas encontradas para aqueles derivados são as seguintes:

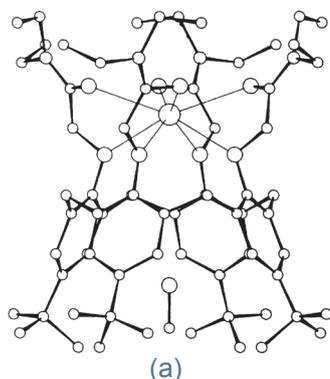
- **Ésteres:** (i) Os calix[4], [5] e [6] arenos mostram preferência pelos catiões alcalinos relativamente aos alcalino-terrosos; (ii) os calix[4] arenos são selectivos ao ião  $\text{Na}^+$ ; (iii) a natureza do substituinte R no grupo éster ( $\text{CO}_2\text{R}$ ) dos calix[4] arenos influencia a selectividade de complexação; (iv) os calix[5]

arenos preferem os catiões  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$  exibindo, no entanto, pouca discriminação entre eles; (v) os calix[6]arenos mostram preferência pelo ião  $\text{Cs}^+$ , enquanto que os calixarenos maiores (calix[7] e [8] arenos) são ineficazes.

- **Cetonas:** as cetonas são ligandos semelhantes, mas mais fortes do que os ésteres.
- **Amidas:** (i) as tetraamidas terciárias extraem e complexam mais fortemente os iões alcalinos e os alcalino-terrosos do que os ésteres e cetonas, mas de um modo menos selectivo do que os ésteres; (ii) as amidas são agentes complexantes mais fortes para os catiões alcalino-terrosos do que para os alcalinos.
- **Ácidos carboxílicos:** os calix[4] arenos complexam os iões dos metais alcalinos e, principalmente, os alcalino-terrosos de um modo muito mais forte do que as correspondentes amidas, exibindo uma grande selectividade  $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$ .
- A remoção dos grupos *tert*-butilo da posição *para* tem um efeito significativo nas capacidades complexantes de calix[6]arenos ésteres e amidas.
- Derivados com funcionalidades mistas representam outra possibilidade de ajuste das propriedades de complexação.
- Relativamente às propriedades de transporte, na série dos derivados éster etílico verifica-se que o calix[4]areno exibe uma velocidade de transporte máxima para

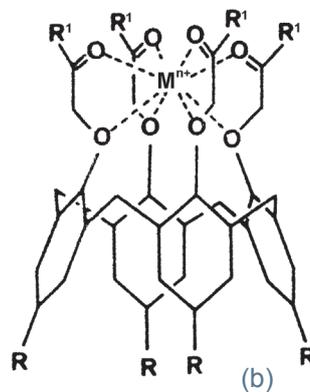
o Na<sup>+</sup>, que os calix[5] e [6]arenos são transportadores eficientes com uma velocidade máxima para o Na<sup>+</sup> e o Cs<sup>+</sup> respectivamente, e que o calix[8]areno é um mau transportador.

- As tetraamidas (dietil e pirrolidinil) são melhores transportadores do que os ésteres, mostrando preferência pelos iões K<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>.



**Figura 4** (a) Estrutura cristalográfica de raios-X do complexo (1:1) K<sup>+</sup>-*p*-*terc*-butilcalix[4]areno tetraacetamida (Reproduzida da Ref. 1);

(b) Localização de um catião no centro da cavidade hidrófila de um calix[4]areno contendo grupos carbonílicos



A partir da determinação da estrutura cristalográfica do complexo K<sup>+</sup>-*p*-*terc*-butilcalix[4]areno tetraacetamida (Fig.4a), tem sido assumido com base em medidas de RMN que todos os complexos 1:1 análogos têm uma estrutura semelhante em solução. Assim, os calix[4] e [5]arenos existem numa conformação cone e formam complexos com os catiões metálicos, os quais se encontram no interior da cavidade formada pelos átomos de oxigênio fenólicos e carbonílicos (Fig. 4b).

Catiões de transição, pesados, lantanídeos e actinídeos têm também sido extraídos e complexados por estes compostos. Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e Th<sup>4+</sup> encontram-se entre os mais estudados. Derivados contendo átomos dadores de azoto (grupo piridilo) e enxofre (tioamidas) também têm sido estudados e mostram afinidade essencialmente para metais de transição e pesados. Derivados de calix[5] e [6]arenos com grupos sulfonados em posição *para* e grupos carboxílicos na coroa inferior, complexam selectivamente o ião UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> presente na água do mar. Isto deve-se ao facto daquele ião formar complexos com uma geometria pseudo planar penta ou hexacoordenada, a qual é fornecida por aqueles calixa-

renos. Derivados contendo átomos dadores de fósforo têm-se revelado extractantes altamente eficazes para lantanídeos e actinídeos. Derivados calix[4]coroa do tipo **6** (n=4) complexam selectivamente o ião K<sup>+</sup>, enquanto que derivados com coroas maiores (n=5) preferem o ião Cs<sup>+</sup>. Os mais importantes são derivados com Y = *n*-Pr, *i*-Pr ou *n*-octil, que se encontram

numa conformação 1,3-alternada fixa. Os calixarenos podem também formar complexos com catiões orgânicos, como alquilamónio e guanidínio e com moléculas neutras, como clorofórmio e hidrocarbonetos aromáticos.

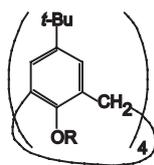
As propriedades complexantes de calixarenos funcionalizados na coroa superior têm sido muito menos estudadas. Há, no entanto, exemplos de calix[4], [5] e [6]arenos com grupos CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, bipyridilo, entre outros, na coroa superior, que interactuam essencialmente com metais de transição.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de calixarenos receptores de aniões tem sofrido um avanço notável. A complexação selectiva de aniões pode ser mais difícil do que a de catiões, devido às propriedades intrínsecas dos aniões (tamanho, geometria, dependência do pH e solvatação). Contudo, têm surgido diferentes tipos de receptores através da introdução, no esqueleto calixarénico, de unidades carregadas positivamente ou deficientes em electrões. Calixarenos neutros também complexam aniões selectivamente, através de ligações de hidrogénio. Vários tipos de aniões (esféricos, tetraédricos e planares) têm sido estudados com estes macrociclos.

## OUTRAS APLICAÇÕES

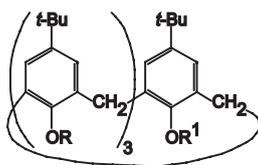
Como é evidenciado ao longo deste artigo, uma das características mais importantes dos calixarenos é a sua diversidade. Os calixarenos têm tido aplicações como catalisadores, como sensores (eléctrodos selectivos, sensores cromogénicos e fluorescentes, compostos com não linearidade óptica), em separações iónicas e moleculares, como estruturas modelo para estudos biomiméticos, entre outras. A relativa facilidade com que os calixarenos podem ser sintetizados e posteriormente modificados, juntamente com a grande variedade de tamanhos da cavidade do macrociclo, torna-os muito atractivos para aplicações industriais. Foram já registadas mais de 300 patentes descrevendo aplicações de moléculas baseadas em calixarenos. Muitas destas patentes relacionam-se com as suas propriedades sequestradoras de metais. A mais antiga foi registada em 1984 e descreve um processo para recuperação de céσιο a partir de desperdícios radioactivos. Outras patentes descrevem a recuperação de urânio de soluções aquosas. Metais de transição, preciosos, pesados, etc., têm também sido removidos de vários meios por derivados de calixarenos. Nos últimos anos tem surgido um vasto leque de outras patentes, que incluem o uso dos calixarenos como foto-receptores electrofotográficos, como agentes antiestáticos, antibacterianos e antioxidantes, em tintas para fotografia e para cabelo, em aditivos para gasolina, em equipamentos sensíveis à temperatura, entre outros.

De entre o grande número de exemplos de aplicações de calixarenos, destaca-se ainda o uso como sensores em eléctrodos de membrana (líquida ou PVC) selectivos de iões. É o caso do tetrametiléster do *p*-*terc*-butilcalix[4]areno (**11**) que foi utilizado com êxito na preparação de um eléctrodo selectivo ao Na<sup>+</sup>. Este apresenta excelentes características operativas (sensibilidade, estabilidade, tempos de vida e de resposta) e a selectividade é superior à exibida por eléctrodos de vidro comerciais. Outros eléctrodos selectivos a este ião foram obtidos com os derivados tetrametoxietiléster **12** e oligo-siloxano **13**.



**11** R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me

**12** R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe



**13** R = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et

R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>(SiO)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>

Este último foi usado numa membrana de borracha de silicone e mostrou-se fidedigno em ensaios no soro sanguíneo e urina humanos.

## NOTAS

<sup>1</sup> *Química Supramolecular* é a química das entidades geradas através de interações intermoleculares não covalentes. Para

mais informação sobre o tema ver *Química* **79**, Out-Dez. 2000, pág. 8 e referências aí mencionadas.

<sup>2</sup> Por facilidade de linguagem, o termo *complexo* generalizou-se e é usado aqui não apenas no sentido estrito da química de coordenação, mas em sentido lato designando a associação molecular entre duas entidades, quaisquer que elas sejam (calixareno-catião/anião/molécula neutra).

## REFERÊNCIA

[1] *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, J. Vicens e V. Böhmer (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.

## BIBLIOGRAFIA

P. M. Marcos, *Síntese, Análise Conformational e Aplicações de Dihomooxacalix[4]arenos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, 1997.

C. David Gutsche, *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.

*Calixarenes 2001*, Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield e J. Vicens (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### LASER ANTI-VÍRUS

Uma equipa da Universidade Estadual do Arizona e do Instituto Médico John Hopkins em Baltimore, publicou em Novembro no «Journal of Physics: Condensed Matter» um artigo em que mostra que é possível sintonizar um laser de infravermelho (IV) para distinguir (e matar) organismos invasores, como vírus ou bactérias, de células humanas.

O trabalho descrito usa uma técnica de excitação vibracional denominada Impulsive Stimulated Raman Scattering (ISRS), que os autores já tinham anteriormente mostrado ser eficaz para desactivar vírus quando usavam um laser azul (radiação visível). Agora, os autores excitaram selectiva e letalmente proteínas da superfície viral ou bacteriana, destruindo-as com pulsos de laser de IV com duração de femtosegundos - um femtosegundo corresponde a  $1 \times 10^{-15}$  s, ou um milésimo do milionésimo do milionésimo do segundo.

Os físicos mostraram que é possível controlar o pulso do laser para evitar danificar as células humanas, muito provavelmente porque as proteínas na membrana celular e no envelope viral ou na parede celular bacteriana apresentam estrutura diferente. K. T. Tsen, da Universidade Estadual do Arizona, afirmou que «Embora não seja claro de momento porque razão há uma diferença tão grande na intensidade do laser necessária para desactivação entre células humanas e microorganismos como bactérias ou vírus, a investigação sugere que a ISRS estará pronta para ser usada em desinfecção e pode dar origem a tratamentos contra alguns dos piores, muitas vezes resistentes a fármacos, patógenos virais e bacterianos».

Isto é, embora a técnica esteja longe de ser passível de aplicação directa no Homem, pode para já revelar-se muito útil na desinfecção de materiais - nomeadamente eliminando microorganismos multiresistentes -, incluindo materiais biológicos como o sangue, evitando a propagação de doenças através de sangue contaminado.

P.S.

### PRIMEIRA TELEVISÃO COM ÉCRAN DE MATERIAL ORGÂNICO

A Sony anunciou o lançamento da primeira televisão comercial em que o écran é feito de OLEDs (díodos emissores de luz orgânicos). Com uma dimensão de 11 polegadas e uma espessura de apenas 3mm, este modelo designado por XEL-1 será colocado inicialmente à venda no Japão pelo preço de 1200€. Esta nova tecnologia baseia-se em materiais orgânicos que emitem luz sob efeito de uma corrente eléctrica. Combinando um baixo consumo energético, com um maior ângulo de visão que os comuns écrans de cristais líquidos, esta promete ser uma tecnologia de sucesso. A grande expectativa reside na possibilidade de vir a fabricar écrans flexíveis, em particular se o material emissor de luz a usar for um material polimérico.

J.M.



## Made in Europe for the World

- ★ Top quality contributions covering all areas of chemistry and related fields
- ★ Increased Frequency: 36 issues in 2006
- ★ ISI Impact Factor (2004): 4.517
- ★ A truly international journal
- ★ Owned and supported by 14 European chemical societies
- ★ All manuscripts are peer-reviewed
- ★ Short publication times guaranteed by EarlyView
- ★ Rapid processing of manuscripts through manuscriptXpress

**manuscriptXpress**

- ★ World renowned international Editorial Board
- ★ The fastest growing full-paper journal

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

subinfo@wiley.com  
(USA/Canada)

service@wiley-vch.de  
(Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley-co.uk  
(all other areas)

**WILEY-VCH**

23300511\_01

**Subscribe now: [www.chemeurj.org](http://www.chemeurj.org)**

## “MANDEI VIR OS ÁCIDOS, AS BASES E OS SAIS...” APLICAÇÕES DA MICROSCOPIA QUÍMICA

CLEMENTINA TEIXEIRA\*

*Para um leitor atento que costume folhear o Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, este artigo é mais do que oportuno: constitui a continuação do anteriormente publicado, em homenagem ao Professor Alberto Romão Dias, falecido a 15 de Julho de 2007, e intitulado “Água quase tudo...e cloreto de sódio, purificação do cloreto de sódio”. Logo no início desse artigo foi apresentada uma página reunindo diversas fotomicrografias, instantâneos ou snapshots obtidos a partir de reações químicas filmadas com uma lupa estereoscópica de baixo poder de ampliação (até 63x) e uma série muito vasta de outros motivos. Como nessa altura não foram legendadas, pretende-se agora dar mais alguma informação ao leitor para que possa repetir este tipo de experiências e penetrar no mundo fascinante da Microscopia Química. Para os Portugueses, os títulos desta publicação e da anteriormente mencionada não são novidade e representam também uma homenagem a alguém que lhes é muito querido, António Gedeão, ou seja, Rómulo de Carvalho, na sua obra “Lágrima de Preta”. É costume guardar minutos de silêncio em memória dos que partiram. Como não o posso aqui fazer, serei parca nas palavras que acompanham este trabalho.*

**Palavras chave:** Microscopia química, fotografia científica, química e arte, ciência e arte, fotomicrografia, microfotografia  
**Key words:** Chemical microscopy, photomicrographs, micrographs, chemical patterns for industry

### INTRODUÇÃO

A Microscopia Química esteve sempre associada ao crescimento de cristais [1,2], à sua caracterização e praticamente a todos os domínios da Cristalografia. Observar pacientemente o crescimento de um cristal a partir de algumas gotas da sua solução supersaturada, numa lamela de vidro, era o meio mais utilizado para determinar a sua velocidade de crescimento. Medía-se, então, a velocidade de propagação de um determinado tipo de faces (indicado pelo respectivo índice de Miller) na sua direcção perpendicular e recorrendo a papel milimétrico para medir a distância. Quase todos os trabalhos de cristalização antigos recorriam a este método.

Desde que iniciei o trabalho de crescimento de cristais “On the Rocks” [3] sempre utilizei a lupa estereoscópica e em quase todas as minhas publicações sob este tema, ela é recomendada como método complementar de observação [1-6]. Esta perspectiva tem um lado fortemente lúdico (e porque não?) mas é muito mais abrangente,

quer em termos do ensino, quer nas suas potenciais aplicações práticas e industriais.

Mas a Microscopia Química foi e ainda é um método excepcional de análise química para identificação de substâncias a partir de pequenas quantidades. E. M. Chamot e C.W. Mason são os nomes dos pioneiros que ficaram ligados a este tema para a posteridade, nomes esses muito populares no domínio da Química Analítica. A Microscopia Química permite, como o nome indica, reduzir drasticamente a quantidade de reagentes a utilizar, minimizando riscos, desperdícios, poluentes, contribuindo para aquilo que hoje se designa por Química Verde e Microquímica, a tal Química mais Sustentável. As aplicações no domínio da Química Forense têm-se desenvolvido muito, embora não explorem o lado espectacular das fotografias obtidas: o desfrutar da beleza que se vê requer mais tempo, maior sensibilidade estética e se os técnicos desta área o fizessem, os assassinos e os ladrões teriam tempo para fugir. Como método de análise, a Microscopia Química foi praticamente abandonada, sendo preterida a favor do teste específico em tubo de ensaio e de métodos instrumentais.

Com a fotografia digital e a sua disseminação multimédia, a Microscopia Química apresenta um enorme potencial de aplicação, como se pretende aqui começar a demonstrar [5,6]. Basta dispor de um microscópio de baixa capacidade de ampliação, que entre nós se designa por lupa, uma câmara digital e ambas de boa qualidade e pronto, mesmo sem grandes sofisticções técnicas, mesmo sem sistema de aquisição de dados, fica-nos uma imagem ou filme bem satisfatórios, para não falar do prazer que é ver toda essa química viva sob os nossos olhos. Normalmente, uma ampliação até 15x é o suficiente, de forma a permitir identificar aquilo que se vê. A partir daí, cai-se na abstracção, ou no que poderá ser ainda um método científico, mas apenas acessível aos entendidos na matéria.

Muitas das fotografias podem ser montadas de forma a desenvolver padrões susceptíveis de terem aplicação industrial como motivos decorativos. Vejamos o que me ocorre: papel de embrulho e de parede com motivos mais *soft*; plásticos, plásticos para cortinas de casa de banho; cortinas comuns, almofadas, *edredons*; lenços, *écharpes*, gravatas, *T-shirts*; aventais, pegas para a loiça, panos de cozinha; saquetas de algodão, toda

\* Centro de Química Estrutural e Departamento de Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa  
clementina@ist.utl.pt

a espécie de têxteis; posters, gravuras, quadros; motivos para cerâmica, azulejos, bases de copos; almofadas para ratos, *screen savers*; capas de dossiers, calendários, marca-livros, cartas de jogar, etc.

Seguem-se alguns exemplos pretendendo-se, posteriormente, desenvolver a sua aplicação ao ensino da Química: puxar mesmo pela Química das soluções aquosas, pela Química dos Elementos, pelos métodos de cálculo com equilíbrios múltiplos, com todos os tipos de reacções ácido-base, complexação, redox, precipitação e também as mudanças de fases, as cristalizações e mantendo-as sempre debaixo de olho, aferindo as várias imagens ao tipo de cálculo efectuado. E, sobretudo, a Química ela própria opera por si: os motivos e micropaisagens [5,6] mudam de forma imprevisível e espantosa – ao fim de um certo tempo os reagentes podem conduzir a novas reacções, misturando-se entre si; a evaporação de soluções pode levar à cristalização. Será toda uma química rica em cambiantes, com um enorme potencial em termos de motivação e aplicação em múltiplos sectores.

Como atrás se disse, alguns trabalhos foram já publicados e utilizados numa gravura da publicação anterior [5-7] e aqui permitir-se-á ao leitor identificar uma parte das imagens.

Alguns destes temas foram apresentados publicamente e em espectáculo ao vivo num dos Fóruns do Programa Ciência Viva, Parque das Nações [8], bem como noutras exposições [9,10]. Igualmente, na forma impressa, no decurso das XX Jornadas de Engenharia Química do DEQB em Maio de 2007 no IST. Numa altura em que nos rodeiam tantas hipóteses de empreendedorismo e de inovação, cabe-nos a nós, membros da comunidade científica, motivar as pessoas para estarem atentas e cultivarem o seu sentido de observação, aproveitando ao máximo estas exposições. Se o fizerem, encontrarão muitas ideias para encetarem novos negócios.

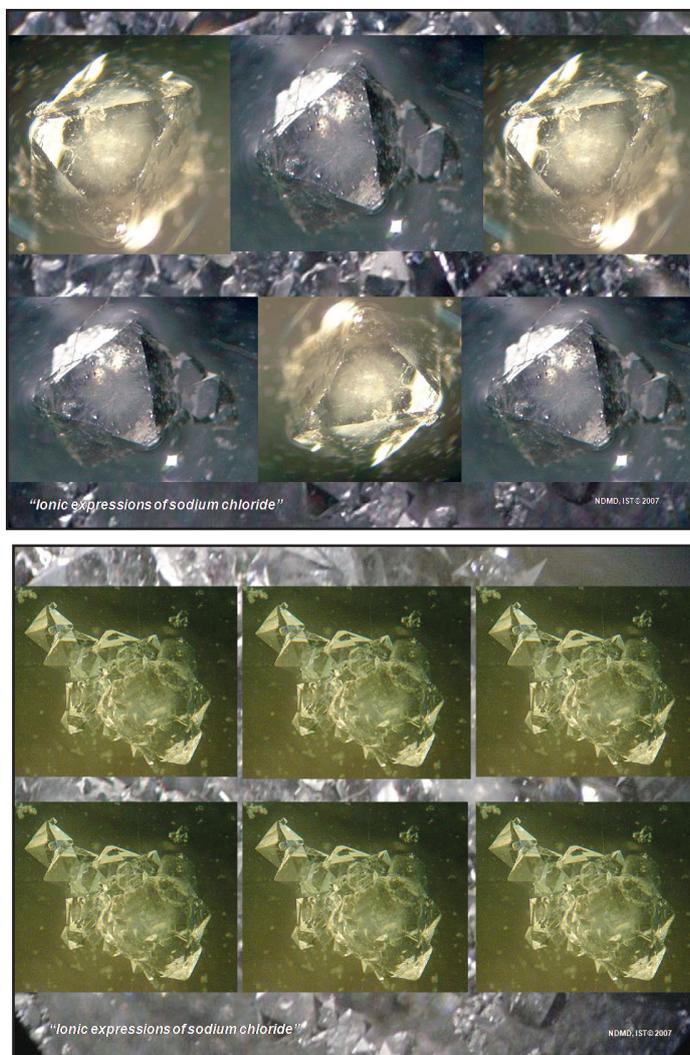
Espero contribuir fortemente nesse sentido!

## APLICAÇÕES DA MICROSCOPIA QUÍMICA ALGUNS EXEMPLOS

### COLECÇÃO *NaCl*

As imagens que se seguem mostram um condimento essencial a qualquer tipo de gastronomia, seja ela a requintada gastronomia molecular ou o petisco comum: a sua presença, por defeito ou por excesso, pode por si só arruinar a confecção do mais laborioso prato. Deve, pois, ser criteriosamente utilizado: concentrado, nas salmouras, para preservar; com parcimónia, nas dietas de hipertensos e outras. Como tudo na vida, na medida certa: com muito sal para uns, com menos sal para outros, cada um devendo saber de antemão a quantidade de sal que merece, e podendo ela variar ao longo da vida. Por ironia, não é um condimento molecular, mas sim iónico: o NaCl.

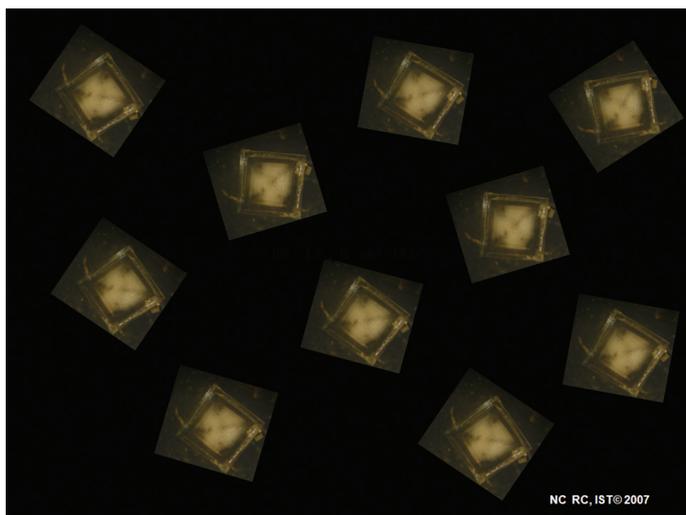
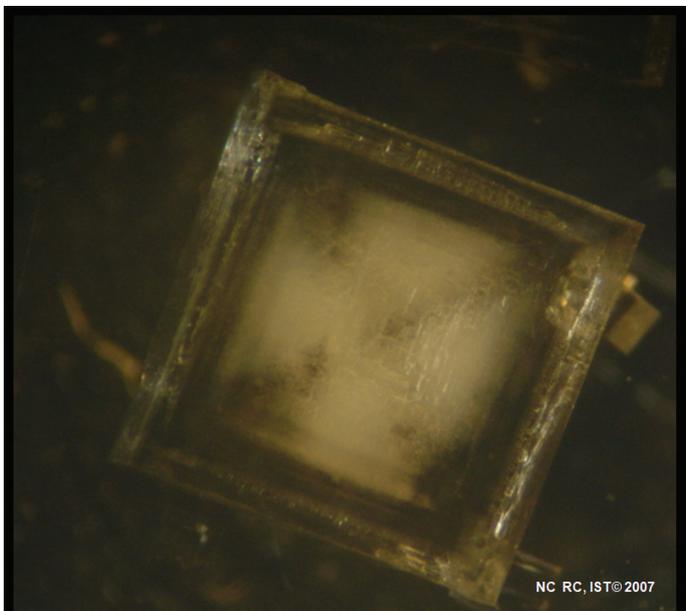
Enquanto espera pela sua refeição, entretenha-se a ler estas linhas e observe bem os cristais: foram surpreendidos por uma câmara fotográfica com uma ampliação de cerca de vinte vezes, acoplada a uma lupa estereoscópica. Com luz fria fluorescente, ou com luz quente de incandescência, conseguimos captá-los na plenitude do seu brilho, aumentado pela presença destas faces menos comuns: as faces de um octaedro. Para obrigarmos o sal a mostrar as suas facetas escondidas, tivemos que ler, pesquisar e experimentar um pouco. A redescoberta da receita, já muito antiga, permitiu-nos alterar os “hábitos cristalinos” mais comuns, tabular e cúbico, adicionando em muito pequena quantidade uma substância química designada por modificador de hábito, neste caso a formamida [5,11]. Assim, demos os primeiros passos para penetrar naquilo que hoje se designa por engenharia de cristais.



**Figura 1** Aplicações para *serviettes* ou marcadores de servir à mesa. O texto que precede a figura pode ser adaptado para imprimir nas costas das *serviettes*, que deverão ser plastificadas. Pode ser uma boa maneira de disseminar a cultura científica: enquanto esperamos pela refeição, sempre vamos lendo qualquer coisa, em vez de nos empanturrarmos com pão com manteiga e azeitonas. (Dedicadas à minha colega Paulina Mata, da Universidade Nova de Lisboa, pelo excelente trabalho desenvolvido no âmbito da gastronomia molecular)

Cristais tabulares de cloreto de sódio (Fig. 2), exibindo a cruz de Pátea, erradamente designada por cruz de Malta, um defeito cristalino devido à oclusão de água (aprisionamento da água dentro da rede cristalina).

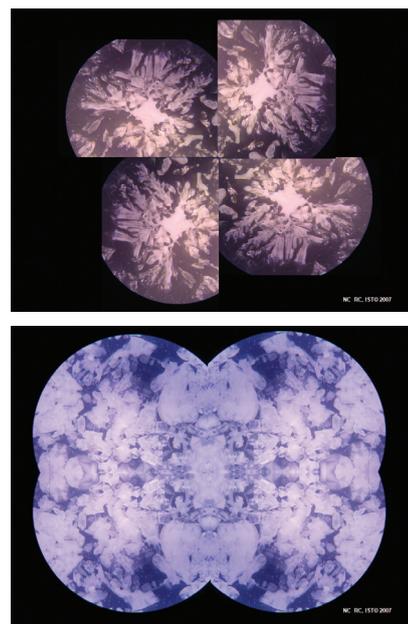
de forma baixa, que permitam uma larga área de evaporação. Pode ser utilizado o vulgar sal grosso de cozinha ou até sais de banho coloridos, podendo o corante ficar adsorvido à superfície ou até formando oclusões coloridas no interior dos cristais.



**Figura 2** O sal continua a ser motivo decorativo e, ele próprio, com os seus múltiplos hábitos, pode ser alvo de colecionismo. Porém, não deverá ser utilizado na alimentação, uma vez que lhe faltam os aditivos necessários. O cristal tabular ilustrado nesta figura pode formar motivos originais para várias aplicações. Em cima, a fotografia original, foi obtida com lupa estereoscópica com ampliação de 10 a 15x [5]. Em baixo, um dos exemplos sugeridos, com aplicações do mesmo motivo

Obtidos por evaporação lenta da água, a partir de soluções com 15g de soluto por 45 de água. A cultura destes cristais deve ser feita em repouso, em cristalizadores ou recipientes

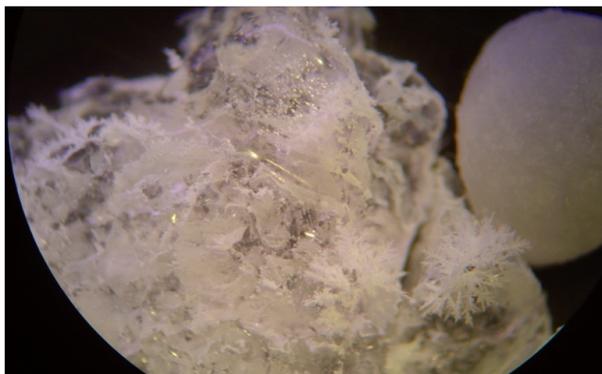
A dissolução de cristais de cloreto de sódio, filmada ao microscópio, permite obter um quantidade enorme de instantâneos, como os seleccionados para a preparação da Fig. 3.



**Figura 3** Motivos gerados a partir da dissolução de cristais de cloreto de sódio filmada ao microscópio. Alguns deles foram baptizados com o nome de "Flores de Sal" e podem ser usados associados à indústria da flor do sal, um nicho de mercado dirigido à cozinha gourmet e explorado no nosso País (Tavira e Aveiro)

### REACÇÕES DE ÁCIDO-BASE

Na Fig. 4 representa-se uma reacção de ácido-base competindo com mudanças de estado: um fragmento de neve carbónica ou gelo seco (dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , a  $-78^\circ\text{C}$ ) é colocado em contacto com uma pastilha de soda cáustica,  $\text{NaOH}$ . Ao mesmo tempo que se dá a sublimação do  $\text{CO}_2$ , bem visível ao microscópio com a libertação de leves fumos brancos (qual tempestade de neve!) o vapor de água atmosférico condensa, solidifica e forma cristais dendríticos, que fazem lembrar uma floresta de abetos cobertos de neve. A Floresta Branca! Simultaneamente, a soda cáustica vai absorvendo água da atmosfera, vai carbonatando e desenvolve-se a reacção exotérmica de ácido-base, entre o  $\text{CO}_2$ , óxido ácido, ácido de Lewis! e o  $\text{NaOH}$ , base forte, formando ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . A libertação de calor proveniente desta reacção intensifica a sublimação de mais  $\text{CO}_2$ . O ácido carbónico sofre também os equilíbrios de protólise. Alguns destes equilíbrios vêm ilustrados na Fig. 5. Convém, nesta reacção, explorar a diferença entre o gelo comum e o gelo seco, que sublima sem passar ao estado líquido, comparando os respectivos diagramas de ponto triplo.



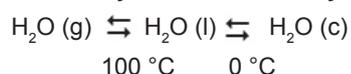
**Figura 4** Da reacção à abstracção. Gelo seco, quase cobrindo a totalidade do slide. Apresenta-se coberto de cristais dendríticos de água, proveniente da atmosfera, e vai reagindo com a pastilha de NaOH, em cima, à direita



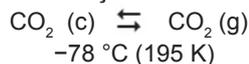
Cristais de gelo, dendríticos, crescendo sobre o gelo seco (!) que sublima a  $-78^{\circ}\text{C}$ : observação à lupa estereoscópica (10x)

#### Processos Físicos ( $P=10^5\text{Pa}$ )

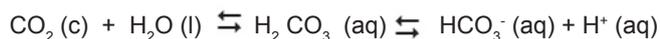
Condensação  $\rightarrow$  Solidificação



Sublimação do dióxido de carbono

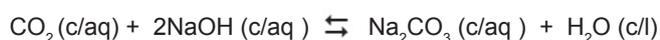


#### Reacções Químicas Ácido - Base ( $T=25^{\circ}\text{C}$ )



Ácido de Lewis    Base de Lewis

$$K = 1.7 \times 10^{-3} \quad K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$$



**Figura 5** Alguns dos equilíbrios envolvidos no encontro do gelo seco com a soda cáustica, com formação de sais. Não é apresentada a segunda protólise do ácido carbónico por se considerar desprezável ( $K_{a2}=5.0 \times 10^{-11}$ )

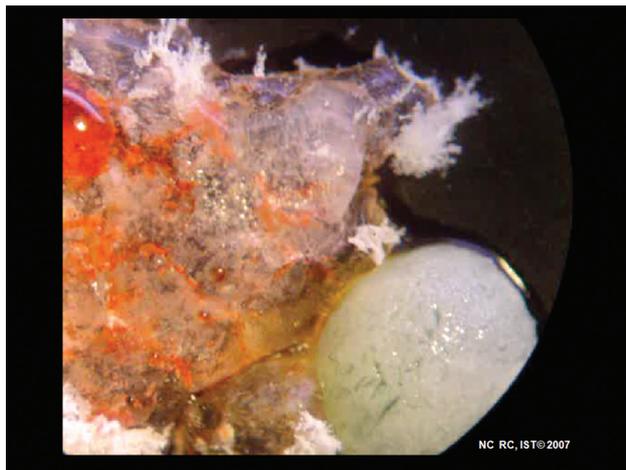
As restantes figuras aparecem-nos num crescendo de cor e mostram-nos o nascimento dos sais carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio (bicarbonato de sódio) a partir das mesmas reacções de ácido-base só que na presença de um indicador, para dar mais colorido. Foi sempre utilizado o indicador universal, com duas gamas de valores de pH, como se explica em cada figura.

Os filmes são incríveis pois observa-se um constante borbulhar provocado pelos choques térmicos e sublimação do  $\text{CO}_2$ , acompanhado por um ruído de fizzle característico. A partir daí são inúmeras as combinações que se podem fazer, modificando ácidos, bases e indicadores. As imagens resultam melhor para sistemas heterogéneos com a formação das interfaces: cristais, cristais e líquidos, bolhas no seio de líquidos, etc. No entanto, há que ter cuidado na preservação da lupa, evitando vapores e fumos corrosivos e limpando-a com frequência. É essencial a presença de um adulto para supervisionar as misturas de compostos, há que pensar que alguns deles poderão ser incompatíveis. Chamot e Mason utilizavam microscópios à prova de solventes e de outros reagentes corrosivos.

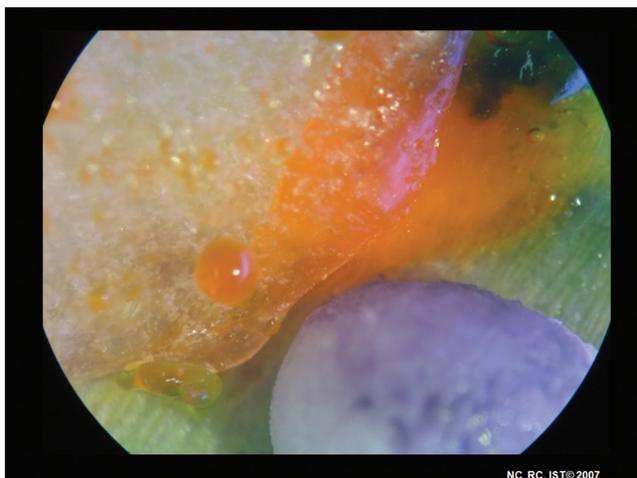
Quase todas as escolas do País, mesmo nos locais mais recônditos, estão bem equipadas com microscópios e lupas estereoscópicas. Muitas delas até dispõem do sistema de aquisição de dados, com câmara de vídeo acoplada. Todo este trabalho, e o demais que ficou ainda na gaveta, e é muito, foi realizado com uma lupa estereoscópica Nikon®, com poder de ampliação até 63x. Como o sistema de aquisição de dados está em reparação, pois teve muito uso junto de crianças no Infantário da APIST e outras escolas [5] utilizei a minha própria máquina digital SONY®, e pronto!, acho que não me saí muito mal.

Espero que algumas destas *serviettes* vos ajudem a ter um bom proveito na consoada de Natal e porque não algumas destas sugestões para colocar no sapatinho?

*I wish you a Merry Christmas!  
And a Happy New Year!*



**Figura 6** Da reacção à abstracção. Imagem superior: sistema gelo seco (à esquerda), soda cáustica (à direita), indicador universal com cor vermelha em meio neutro, amarela em meio ácido e verde em meio básico. Formação de cristais dendríticos de gelo. Imagem inferior: combinação de quatro destes motivos



**Figura 7** Da reacção à abstracção: a mesma temática de gelo seco e soda cáustica, sobre papel de filtro branco colorido de verde pelo indicador (pode-se observar a sua rugosidade no fundo do slide) em presença do indicador universal com uma gama mais extensa de pH - a cor verde continua a existir para o meio básico e com o aumento do pH a viragem dá-se para o roxo. O gelo seco aparece à esquerda e a pastilha de NaOH, pintalgada de roxo, em baixo, à direita

## AGRADECIMENTOS

Programa Ciência Viva, A Química Descobre a Criança, CV/PV/II/D976. Programa plurianual da FCT, Linha II do CQE-IST. À Isabel Leiria o fornecimento de amostras de gelo seco.

## REFERÊNCIAS

[1] C. Teixeira, "Os Cristais no Ensino e Divulgação da Química", *Colóquio Ciências, Fundação Calouste Gulbenkian*, **25** (2000) 20-36, disponibilizado

na Web, <http://zircon.dcsa.fct.unl.pt/dspace>. Referências aí citadas.

[2] *Ibid*, *O Livro das Pedras* (1996), Instituto Superior Técnico, edição da autora. Referências aí citadas.

[3] C. Teixeira, A. Santana, C. Mesquita, "On the Rocks", *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **53** (1994) 50-54.

[4] C. Teixeira, N. Lourenço, S. Matos, M. J. Rodrigues, M. C. Silvério, I. Silva, M. F. Coelho, A. M. Morais, M. F. Soares, A. A. Gomes, "Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos-Experiências Interactivas", in V. M. Trindade (Coord.) *Metodologia do Ensino das Ciências-Investigação e Prática dos Professores*, Secção de Educação, Departamento de Pedagogia e Educação, Universidade de Évora (1999) 247-261.

[5] C. Teixeira, V. André, S. Chaves, H. Diogo, N. Lourenço, F. Meneses, "Água quase tudo...e cloreto de sódio: purificação do cloreto de sódio", *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **106** (2007) 18-29.

[6] C. Teixeira, V. André, N. Lourenço, M. J. Rodrigues, "Crescimento de Cristais por Nucleação Heterogénea: On the Rocks Revisited", *Ciência e Tecnologia dos Materiais* **19** nº1-2 (2007) 66-77. A versão pdf disponibilizada na Web e acessível pelos motores de pesquisa habituais, contém um erro de impressão: o título da Figura 7 e respectivo rodapé é "From reaction to abstraction".

[7] C. Teixeira, "Da reacção à abstracção", "From reaction to abstraction", resultados da Figura 1 da referência 5, p19.

[8] C. Teixeira, 4º Fórum Ciência Viva, 5 e 6 de Maio de 2000, Palco 3, "Estudo da Rede Cristalina do Alúmen de Potássio". A apresentação incluiu também experiências em microescala realizadas em retroprojector e à lupa.

[9] C. Teixeira, "Pedras que Brilham", Fundação Eugénio de Almeida, Évora, de 5 de Outubro a 20 de Novembro de 2002. Exposição e workshop. Por convite do Professor Jorge Calado, integrado no Ciclo de Conferências e Exposições "A Pedra". Com a colaboração de Vânia André na observação à lupa e registo de imagem.

[10] *Ibid*, 9ª Feira Internacional de Minerais, Gemas e Fósseis, Museu de História Natural da Universidade de Lisboa, de 7 a 12 de Dezembro de 1995.

[11] Trabalhos experimentais desenvolvidos no âmbito da disciplina de Química, da Licenciatura em Engenharia Física Tecnológica, LEFT.



## Innovation Comes In Many Forms

Zebbron - Revolutionizing the Field of Gas Chromatography



**Zebbron™ ZB-WAX<sup>PLUS</sup>:** Ideal for **polar compounds**. 100 % aqueous stable.

**Zebbron MultiResidue™:** Perfect for **pesticide analysis**. For US EPA 8081A, baseline resolution is achieved in just 10 minutes!

**Zebbron ZB-1HT Inferno™ and ZB-5HT Inferno:** The world's highest temperature non-metal GC columns. Provides true boiling point separation for **hydrocarbon distillation** methods.

Zebbron has been revolutionizing the field of gas chromatography with its commitment to producing innovative, high quality columns that meet the needs of today's gas chromatographers. Our scientists have developed key technologies, such as Engineered Self Cross-linking™ (ESC) and Arylene Matrix Technology™ (AMT), to create GC columns that provide high temperature stability, improved lifetime, low bleed, and low activity. Each and every column is individually QC tested to ensure that they have excellent batch-to-batch reproducibility so you will have reliable and reproducible results, every time. **For a column that best meet your needs, please contact your local Phenomenex Technical Specialist.**

Zebbron, ZB-1HT Inferno, ZB-5HT Inferno, Engineered Self Cross-linking, Arylene Matrix Technology, and MultiResidue are trademarks of Phenomenex, Inc. © 2007 Phenomenex, Inc. All rights reserved.



[www.phenomenex.com](http://www.phenomenex.com)

Phenomenex products are available worldwide. For the distributor in your country, contact Phenomenex USA, International Department by telephone, fax or e-mail: [international@phenomenex.com](mailto:international@phenomenex.com).

**phenomenex**  
...breaking with tradition™

5171.L

**Australia**  
tel.: 02-9428-6444  
info@phenomenex.com.au

**Austria**  
01-319-1301  
austria@phenomenex.com

**Canada**  
(800) 543-3681  
info@phenomenex.com

**Denmark**  
4824 8048  
dkinfo@phenomenex.com

**France**  
01 30 09 21 10  
franceinfo@phenomenex.com

**Germany**  
06021-58830-0  
austria@phenomenex.com

**Italy**  
051 736176  
italainfo@phenomenex.com

**Ireland**  
01 247 5405  
ireland@phenomenex.com

**New Zealand**  
09-4780951  
info@phenomenex.co.nz

**Puerto Rico**  
(800) 541-HPLC  
info@phenomenex.com

**United Kingdom**  
01625-501367  
ukinfo@phenomenex.com

**USA**  
(310) 212-0555  
info@phenomenex.com

## MÉTRICAS DA QUÍMICA VERDE – A PRODUTIVIDADE ATÓMICA

ADÉLIO A. S. C. MACHADO\*

*A complexidade da Química Verde exige variadas métricas para avaliar o elusivo conceito de verdura (as características da química que suportam o Desenvolvimento Sustentável), que são fundamentalmente de dois tipos: (i) Métricas de massa e (ii) Métricas ambientais. O artigo, após vincar as dificuldades da aferição da verdura, visa a apresentação e discussão das métricas mais importantes do primeiro tipo. As métricas clássicas da Química Industrial (Métrica económica, Rendimento e Selectividade) não são informativas quanto ao desperdício de átomos dos reagentes em resíduos – ou quanto à utilização eficaz desses átomos no produto desejado, prescrita pelos dois primeiros Princípios da Química Verde (Prevenção e Economia atómica). A eficácia da utilização dos átomos é traduzida pela Produtividade atómica, um conceito complexo que exige novas métricas de massa com dois objectivos: (i) incentivar a incorporação de átomos no produto – Utilização atómica e Economia atómica; e (ii) minimizar a produção de resíduos – Factor E e Intensidade de Massa. Aborda-se a génese e natureza destas métricas de massa, as relações entre elas e as dificuldades do seu cálculo ao longo do desenvolvimento do processo químico.*

Quando se vai ao supermercado comprar uma alface, verifica-se que não esteja amarelecida antes de se concretizar a aquisição – avalia-se a frescura das diversas plantas à venda pelo *grau de verdura* que mostram. Semelhantemente, em Química Verde (QV), é fundamental avaliar até que ponto as reacções químicas de síntese, os processos do seu fabrico industrial, os próprios produtos e os usos que se lhes dá, etc., são, de facto, *verdes* – por isso, presentemente, a química tem o novo problema de lidar com a verdura química, um conceito complexo e difícil de definir, mas que tem a ver com a extensão em que as características da química praticada suportam o Desenvolvimento Sustentável [1].

Este artigo tem como finalidade global divulgar o novel conceito de verdura química por meio da sua discussão, envolvendo quatro objectivos concretos. Primeiro, discutir brevemente as causas da complexidade da verdura da QV e das dificuldades da sua avaliação, e evidenciar a necessidade do desenvolvimento de ferramentas próprias para a realização desta – métricas<sup>1</sup> de tipos mais variados do que as usadas para medir a eficácia da química tradicional. Segundo, evidenciar as limitações das métricas

clássicas da química para aferir a eficiência global da manipulação e aproveitamento dos átomos nas reacções químicas. Terceiro, mostrar como os dois Primeiros Princípios da QV [2], respectivamente o Princípio da Prevenção de Resíduos e o Princípio da Economia Atómica [1], que, como todos os restantes Doze Princípios da QV, são prescrições de natureza qualitativa, dão origem ao conceito de *produtividade atómica* [3] quando se procede à sua quantificação. Quarto, apresentar as métricas mais simples e intuitivas usadas para aferir esta nova produtividade e discutir as suas características.

## AS DIFICULDADES DE AVALIAÇÃO DA VERDURA QUÍMICA

A avaliação da *verdura* em QV é substancialmente mais difícil do que a das alfaces, porque a verdura da química é muito complexa, para o que contribuem diversas causas (ver Quadro 1). Em primeiro lugar, porque o conceito tem um alcance vasto e diversificado – aplica-se aos compostos, à sua utilização, aos processos para o seu fabrico industrial, etc. Depois, porque a verdura engloba diferentes facetas de benignidade ambiental, quer dos compostos quer dos processos de fabrico. Em ambos os casos, a verdura é determinada por um agregado de características variadas que permitam a Sustentabilidade, isto é, que impli-

quem, por exemplo, que o composto ou processo (i) seja intrinsecamente benigno – não tenha efeitos nocivos para os humanos, a biosfera e o ambiente; (ii) aproveite bem os átomos dos reagentes e não dê origem a muitos resíduos, particularmente se tóxicos e perigosos; (iii) envolva/possa ser preparado por reacções suaves e que não consumam muito energia; (iv) use reagentes obtidos a partir de matérias-primas renováveis, etc. Em terceiro lugar, porque a Química Industrial é ela própria um sistema complexo, que envolve um número muito elevado de produtos químicos diversificados (muitas dezenas de milhar) e variados processos de fabrico (alguns milhares).

Esta situação implica que, para se avaliar a verdura dos produtos químicos, reacções e processos industriais de fabrico, modos de utilização, etc., se tenha de usar uma variedade de métricas. Estas podem agrupar-se em dois tipos: (i) métricas destinadas a aferir a *verdura química intrínseca* das reacções em termos do cumprimento dos princípios programáticos da QV, os dois primeiros dos seus Doze Princípios – as *métricas de massa* (justificação deste nome adiante); e (ii) métricas de avaliação da benignidade ambiental das reacções e compostos, que resultam dos restantes princípios, de natureza operacional – as *métricas ambientais*, nome em que o adjectivo tem sentido lato.

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

Estas últimas [4,5], que não serão tratadas neste artigo, têm como objectivo genérico avaliar os impactos ambientais dos produtos químicos e dos processos do seu fabrico, para evitar a utilização de substâncias tóxicas e/ou perigosas, diminuir os efeitos da Indústria Química sobre o ambiente, etc. – visam obter a *verdura ambiental*. Como há bastantes parâmetros a aferir, o número de métricas de ambos os tipos exigidas pela QV é elevado, a sua definição é frequentemente complexa e a escolha das mais adequadas é subjectiva e sujeita a debate.

execução laboratorial, é geralmente simples. A aferição da reacção ao longo do desenvolvimento do processo, quando se vai aumentando a escala, é normalmente realizada várias vezes ao longo do escalamento, cada vez com mais detalhe nos dados usados, pelo que, em geral, a elaboração das métricas vai crescendo.

Finalmente, quando se pretende avaliar um processo industrial já em funcionamento, por exemplo, para investigar a sua *verdura* e fazer a sua remodelação para aumentar a sua

industrial, e dada a natureza intrínseca do conceito de métrica na avaliação de sistemas complexos, que envolve incertezas elevadas, não se pode esperar que, em geral, as métricas da QV forneçam avaliações de valor absoluto sobre produtos e processos. Por isso, normalmente, os cálculos das métricas são feitos para diversas alternativas viáveis de produtos, processos, etc., que possam competir eficazmente entre si, e têm em vista compará-las para seleccionar a melhor.

Por estas razões, a definição e implementação das métricas constitui presentemente um campo de investigação de grande actualidade e importância da QV.

**Quadro 1** A complexidade da *verdura* em QV

<p><b>Conceito de amplo alcance– aplica-se a:</b></p> <p>Reacções de síntese Processos de fabrico industrial Produtos químicos Usos dos produtos, etc.</p>
<p><b>Conteúdo de características variadas dirigidas à Sustentabilidade ambiental</b></p> <p><b>Benignidade intrínseca dos produtos</b></p> <p>Sem toxicidade Sem perigosidade física, etc.</p>
<p><b>Benignidade da preparação dos produtos</b></p> <p>Sem produção de resíduos Por reacções suaves Sem consumir muita energia Fabricados a partir de matérias-primas renováveis, etc.</p>
<p><b>A Química Industrial é um sistema de grande complexidade</b></p> <p>Número muito elevado de produtos químicos variados Processos industriais numerosos e diversificados Variadas operações unitárias e processos químicos Tecnologias muito diversificadas Escala de produção muito elevadas, etc.</p>
<p><b>Muitos parâmetros a aferir</b></p> <p>Número de métricas elevado Definição de métricas complexa Escolha subjectiva e sujeita a debate</p>

Por outro lado, as métricas da QV são usadas em situações diversas, de diferente complexidade, ao longo do escalamento das reacções desde o laboratório até à instalação industrial, o que implica o uso de diferentes processos de cálculo (e até de métricas distintas). Mais precisamente, quando se considera o cálculo de métricas de massa, a aferição de várias reacções alternativas de síntese num estudo preliminar, feito com base em dados de literatura referentes à sua

benignidade ambiental, deve-se usar, tanto quanto possível, dados reais do processo – mas podem não estar disponíveis todos os requeridos, pelo que se têm de fazer hipóteses quanto aos inacessíveis, o que torna os cálculos mais complexos (e pode até incentivar o uso de várias métricas alternativas em simultâneo).

Um outro aspecto a ter em conta é que, em face da complexidade das situações encontradas na Química In-

#### AS LIMITAÇÕES DAS MÉTRICAS CLÁSSICAS DA QUÍMICA

A avaliação das reacções químicas em Química Académica ou Laboratorial usa como métrica de eficiência de manipulação dos átomos, quase exclusivamente, o *rendimento químico* do produto desejado. Quando os reagentes podem reagir segundo várias reacções paralelas e originar simultaneamente vários produtos, obter um rendimento elevado exige *selectividade* elevada, pelo que, particularmente em Química Industrial, esta outra métrica de eficiência é também importante. O rendimento é um conceito muito usado em Química Laboratorial, mas a selectividade é menos – em geral, só surge em cadeiras especializadas sobre catálise; por isso, aborda-se a seguir este conceito, em particular a sua relação com o rendimento, que é relevante para a metrificação da QV.

O *rendimento* é a grandeza classicamente utilizada pelos químicos para exprimir a eficiência com que conseguem realizar as reacções químicas de síntese para obter compostos – é a razão, em geral expressa em percentagem, entre a quantidade de produto obtido no processo de síntese e a quantidade teoricamente esperada a partir da estequiometria da reacção, se todo o *reagente limitante*

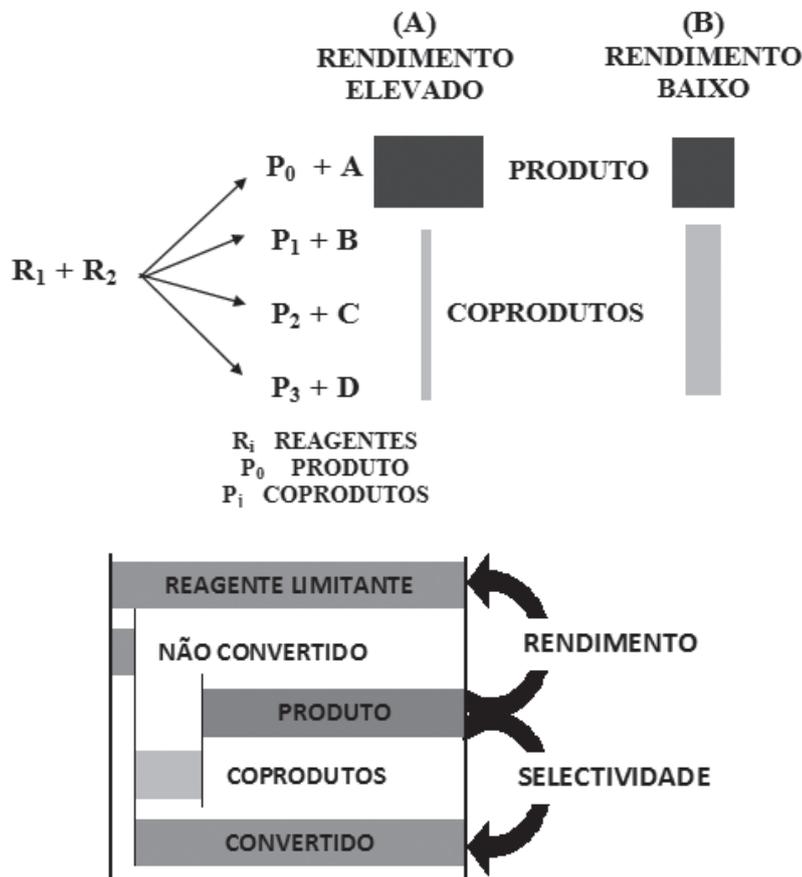
originasse produto. O rendimento assim definido é aplicável aos *processos de carga (ou partida)*, vulgarmente utilizados pelos químicos no laboratório e pelos químicos industriais que realizam Química Fina. Neste tipo de processo, carrega-se o vaso de reacção, deixa-se ocorrer a reacção e, no fim, descarrega-se a mistura obtida e, se for caso disso, isola-se e purifica-se o produto. O rendimento pode ser calculado a partir das massas de reagentes usados e de produto obtido, por meio das massas moleculares e da equação química que traduz a reacção, devidamente acertada.<sup>2</sup>

A *selectividade* é uma grandeza intimamente relacionada com o rendimento. Diz respeito à situação em que um mesmo conjunto de reagentes pode dar origem a uma série de produtos diferentes por reacções paralelas – neste caso, o produto desejado é acompanhado por coprodutos (ver a Fig. 1).<sup>3</sup>

A selectividade é a razão entre a quantidade de produto obtido e a quantidade teoricamente esperada a partir da estequiometria da reacção se todo o reagente limitante *que foi convertido* (exclui-se o que não reagiu!) originasse só o produto, sem produzir paralelamente coprodutos. Tal como o rendimento, é vulgarmente expressa como percentagem, mas calculada com base na razão da quantidade de reagente convertido no produto desejado para a quantidade total de reagente convertido em produto e coprodutos. Quanto maior for a selectividade, maior é a quantidade do produto relativamente à dos coprodutos, isto é, idealmente, maior é o rendimento. Por isso, em Química Industrial, procura-se desde sempre controlar as condições de reacção, por exemplo, otimizar o catalisador, de modo a obter selectividade elevada – para maximizar o rendimento.

No entanto, na prática real dos processos químicos, a maximização da selectividade pode exigir uma mudança de condições para valores tais que o rendimento diminua – assim, a relação entre as duas grandezas nem sempre é tão simplista como a Fig. 1 sugere.

## SELECTIVIDADE E RENDIMENTO



**Figura 1** Relação entre a selectividade e o rendimento. As áreas dos rectângulos representam quantidades de compostos. Em cima – Quanto maior for a selectividade maior é o rendimento: (A) a produção do composto desejado pela primeira reacção predomina sobre a produção de resíduos pelas outras reacções e o rendimento é elevado; (B) formam-se mais coprodutos e menos produto desejado e o rendimento é baixo. Em baixo – Destino do reagente limitante e quantidades usadas no cálculo do rendimento e da selectividade; as setas são dirigidas do numerador para o denominador das definições

Além das anteriores, há uma terceira métrica importante em Química Industrial: a chamada *métrica económica*, que avalia se o produto pode ser preparado e vendido com lucro, com base nos custos dos reagentes e no seu preço presumível de venda.

Em suma, tradicionalmente, o paradigma de avaliação das reacções químicas em Química Industrial envolve três métricas: *métrica económica*, *rendimento* e *selectividade*. As duas últimas são obtidas por cálculos estequiométricos (balanços materiais), pelo que são designadas *métricas de massa*, e a primeira por um cálculo do mesmo tipo, mas que envolve também o super-elemento € [6] (custos por unidade de massa).

As duas métricas de massa são calculadas tendo em atenção apenas os reagentes estequiométricos, os que

surgem nas equações químicas, ignorando todos os restantes (reagentes auxiliares, solventes, catalisadores, etc.), frequentemente usados em maiores quantidades que os primeiros, mas cujos átomos não são incorporados no produto. Em consequência, quando se considera a *totalidade dos reagentes*, o rendimento e a selectividade não aferem a eficácia global do aproveitamento dos respectivos átomos para a “construção” do produto – por si só, a maximização daquelas grandezas não implica um aumento significativo de eficácia quanto à utilização da totalidade dos átomos em jogo na reacção. Em particular, em Química Orgânica Fina, quando a molécula produto é elaborada e a *via de síntese* para a sua preparação envolve várias reacções sucessivas, sucede muitas vezes que, para se chegar ao produto final, uma fracção significativa dos átomos dos reagen-

tes acabam por ser incorporados em resíduos,<sup>4</sup> e não no produto – esta situação corresponde a uma baixa *eficiência global* do uso da matéria total manipulada na via de síntese. A QV visa o aumento desta eficiência, mas o rendimento e a selectividade são *métricas mudas* quanto a esta grandeza – não a aferindo, *nada dizem* sobre ela. Por isso, a QV requer uma mudança de paradigma de avaliação da eficiência do uso dos átomos nas reacções químicas – com introdução de novas métricas de massa.

### AS NOVAS MÉTRICAS DE MASSA DA QV – A PRODUTIVIDADE ATÓMICA

#### A quantificação dos Princípios da Prevenção e da Economia Atómica.

A utilização eficaz dos (átomos dos) reagentes de modo a incorporá-los na maior extensão possível no produto e a produzir poucos resíduos em paralelo com este, é um objectivo fundamental da QV, que resulta dos dois primeiros Princípios [1,2]. O primeiro (Prevenção) prescreve a prevenção proactiva contra a produção de resíduos, logo desde o início da planificação do processo de fabrico de um produto químico, a qual tem valor acrescentado sobre a eliminação reactiva, no fim do processo, dos resíduos produzidos ao longo deste (também neste caso, vale a máxima da sabedoria popular: mais vale prevenir que remediar!); o segundo (Economia atómica), recomenda a incorporação maximizada dos átomos dos reagentes no produto. O cumprimento qualitativo do referido objectivo geral da QV passa pela prática continuada destes princípios na realização da química – por exemplo, por escolha de reacções de síntese adequadas, diminuição da utilização de reagentes auxiliares (solventes, etc.) na maior extensão que for possível, etc. – mas a avaliação do respectivo grau de cumprimento requer a sua quantificação. Para esta, são necessárias novas métricas de massa que possam avaliar que fracção dos átomos entrados nos reagentes é integrada no produto ou acaba por ir parar a resíduos – são essenciais para uma prática da química que optimize o conjunto das variáveis em jogo para maximizar a obtenção do produto e, simultaneamente, mini-

mizar a produção de resíduos.

#### O objectivo duplo da QV – Uma mudança de paradigma.

No início dos anos noventa do século XX (ver adiante) reconheceu-se que nas reacções de síntese de compostos era tão importante prestar atenção aos resíduos como ao produto, já que a postura clássica de maximização exclusiva de rendimento químico não garante o uso eficaz dos recursos atómicos aportados nas matérias-primas – descobriu-se que, para usar eficientemente os átomos dos reagentes, era tão fundamental minimizar a produção de resíduos como maximizar o rendimento.<sup>5</sup> Esta descoberta levou à emersão de uma nova postura dos químicos de processo, a qual é um dos pilares mais fortes da QV – a inclusão da *não produção de resíduos* como um segundo objectivo tão importante como a obtenção do produto, que deve ser sempre perseguido, proactiva e sistematicamente, com forte voluntarismo. Este objectivo é fácil de afirmar, mas a sua concretização é quase sempre problemática, já que as vias de síntese e as próprias reacções químicas que as constituem são complexas, porque envolvem quebra e formação de numerosas ligações químicas, governadas por múltiplas leis de diversos tipos, e requerem operações físicas auxiliares (separações, purificações, etc.).

Esta mudança explícita de atitude paradigmática, afinal o âmago da QV, levantou um novo problema de optimização das condições de realização das reacções químicas, mais complexo que o clássico – porque envolvia objectivos a duas “dimensões”: a da *produção do produto desejado* e a da *não produção de resíduos*. Como estas duas coordenadas não são ortogonais, os respectivos percursos para atingir a meta final estão correlacionados entre si, e os químicos tiveram de introduzir novas grandezas para os analisar – grandezas que pudessem manejar adequadamente para optimizar globalmente a realização das reacções com vista a obter consensos razoáveis quanto aos resultados que podem ser atingidos em cada uma das duas coordenadas. Foi neste contexto que surgiram e têm

sido investigadas as novas métricas de massa da QV – nomeadamente as discutidas adiante, as mais intuitivas e fáceis de calcular.

**Produtividade atómica.** No fundo, independentemente das métricas usadas, o que está em jogo na metrificacção de massa da QV é um conceito básico mais global, introduzido em 2000 [3] – a *produtividade atómica*.

Em economia da empresa, a produtividade é um conceito económico muito importante – o seu incremento é uma meta sempre a perseguir na actividade industrial de fabrico de qualquer produto, porque permite aumentar os lucros. A produtividade de cada factor de produção é definida como a razão da quantidade obtida de produto fabricado para a quantidade desse factor usado no fabrico. Assim, a produtividade é uma medida da eficiência de utilização dos factores de produção, por exemplo, a muito falada *produtividade do trabalho*, vulgarmente conhecida apenas por produtividade, mede a eficiência de utilização da mão-de-obra.

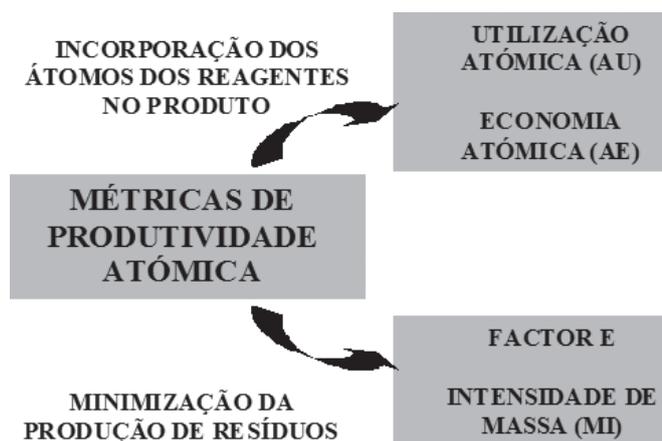
Nos processos que envolvem transformações de materiais, a produtividade dos materiais é também fundamental – mede a eficiência da incorporação das matérias-primas no produto fabricado.<sup>6</sup> No caso dos processos de síntese realizados pela Indústria Química, a produtividade dos materiais é a chamada *produtividade atómica* [3] – grandeza que traduz a incorporação dos átomos dos reagentes no produto sem desperdícios em resíduos (Fig. 2).



**Figura 2** Produtividade atómica. Uma síntese com produtividade atómica elevada coloca os átomos dos reagentes no produto e evita simultaneamente a sua perda em resíduos

Na prática, dada a complexidade das vias de síntese, a produtividade atômica é uma grandeza difícil de expressar, mas as métricas discutidas a seguir, que foram sendo introduzidas na QV antes de ter emergido o conceito, têm como objectivo fundamental ajudar à optimização das reacções e processos de síntese de modo a maximizar a produtividade atômica – são, no fundo, métricas desta grandeza. Esta fundamentação das métricas de massa no conceito económico de produtividade é interessante porque comprova a existência de uma componente económica na QV, importante para a tornar atractiva para os empresários da Indústria Química – que, como todos os outros, estão sempre interessados em aumentar a produtividade, seja de que tipo for.

**As métricas de produtividade atômica.** O conceito de produtividade atômica é complexo e as suas métricas consideram separadamente o que sucede aos átomos nas reacções químicas quando passam dos reagentes para o produto final ou para resíduos, sendo por isso de dois tipos (Fig. 3): (i) incorporação dos átomos dos reagentes no produto; e (ii) minimização da produção de resíduos.



**Figura 3** Objectivos das métricas de massa da QV. As métricas avaliam ou a incorporação dos átomos aportados pelos reagentes no produto ou a minimização da produção de resíduos

#### MÉTRICAS DE INCORPORAÇÃO DE ÁTOMOS DOS REAGENTES NO PRODUTO

Começa-se por abordar a filosofia básica do problema de optimizar a utilização dos átomos numa reacção de síntese, discutindo-se depois duas métricas para a sua avaliação: a *utilização atômica percentual* (AU, de “atomic utilization”) e a *economia*

*atômica percentual* (AE, de “atomic economy”).

**A filosofia de base da economia atômica.** A ideia básica de *economia atômica* foi introduzida de forma qualitativa por Trost, em 1991 [7], que descobriu a importância de aumentar a fracção de átomos de reagentes que são englobados no produto final desejado para se obter eficácia nos processos de síntese: “estimular” uma boa economia de utilização dos átomos (no sentido trivial de economia – não desperdiçar átomos, isto é, aumentar a produtividade da sua utilização) é tão importante como conseguir obter rendimento global elevado para se obter eficiência numa síntese. Por isso, tem de se prestar atenção ao destino dos átomos introduzidos no processo pelos reagentes: quanto maior é a fracção destes englobada no produto relativamente à perda em reagentes, maior será a economia atômica – mais eficaz será a utilização dos átomos (este raciocínio é simplista: admite que não há perdas de átomos por outros processos – fugas, etc.).

A solução ideal para maximizar a economia atômica seria introduzir todos os átomos dos reagentes no produto

multaneamente economia atômica elevada e selectividade/rendimento elevado. Esta situação obriga a procurar uma solução de compromisso – sacrifica-se um pouco de cada uma delas para optimizar o conjunto.

Para analisar estas soluções de compromisso, teve-se de quantificar a economia atômica, o que foi realizado por Sheldon, em 1992 [8,9], por meio de uma grandeza alternativa, a *utilização atômica*. A seguir precisam-se as métricas relativas a estas duas grandezas.

**Utilização atômica percentual (AU).** A utilização atômica é a razão entre a massa do produto desejado e a soma das massas de todas as substâncias produzidas na reacção (produto e coprodutos), mas a grandeza é expressa vulgarmente em percentagem (*utilização atômica percentual*). O cálculo desta métrica exige o conhecimento das massas de todos os coprodutos formados, que quase nunca estão disponíveis, pelo que o seu alcance prático é limitado.

**Economia atômica percentual (AE).** Na prática, sendo frequentemente impossível identificar completamente os coprodutos e resíduos, muito menos determinar as suas quantidades, não se consegue calcular a utilização atômica percentual. No entanto, como a lei da conservação da massa garante que a massa de produtos formados na reacção é igual à massa de reagentes transformados (ignorando perdas!), pode-se calcular uma grandeza semelhante, mas definida com base nos reagentes – a chamada *economia atômica percentual*.

A economia atômica percentual (AE) é a razão entre a massa de átomos de reagentes que são incorporados no produto desejado e a massa total de átomos nos reagentes, expressa em percentagem.<sup>7</sup> Quando se procura avaliar deste modo a incorporação dos átomos dos reagentes no produto, o termo reagentes refere-se apenas aos reagentes estequiométricos – exclui reagentes auxiliares, catalisadores, solventes, etc.

**Comparação das métricas.** No caso

ideal de o produto incorporar todos os átomos dos reagentes (produto formado sem coprodutos, com rendimento de 100%), estas métricas atingiriam o *valor ideal de 100%*; na prática, são sempre inferiores.

A Fig. 4 resume diagramaticamente as definições das duas métricas apresentadas e mostra as suas diferenças. As setas a negro indicam a relação entre as grandezas usadas nas definições das métricas, representadas pelas áreas dos rectângulos; as setas verticais a envolver as definições, com sentido para cima, indicam que as métricas devem aumentar quando se persegue o aumento da verdura. Os valores numéricos (100%) para que apontam estas últimas setas são os valores ideais das métricas – funcionam como alvos teóricos a atingir na luta pela verdura.

A partir da equação estequiométrica de uma reacção química, admitindo

diversas alternativas de reacções, vias ou processos de síntese, aquando de avaliações preliminares, embora o *valor real* da métrica seja sempre inferior ao teórico. Pode-se fazer um cálculo do mesmo tipo para a utilização atómica percentual, mas não é usado, porque, já que se ignoram perdas, conduz ao mesmo valor. Na prática, os valores calculados com base em dados experimentais diferem – a economia atómica é inferior à utilização atómica (comparar as áreas na Fig. 4). No entanto, são ambas *métricas directas* de verdura, a maximizar na perseguição desta.

#### MÉTRICAS DE MINIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS

Para avaliar a extensão da formação de resíduos usam-se outras duas métricas: o *Factor E* (de “Environmental factor”) e a *intensidade de massa* (MI, de “mass intensity”).



**Figura 4** Comparação das definições de utilização atómica percentual (AU) e economia atómica percentual (AE). Os rectângulos escuros representam as massas usadas nas definições das métricas, sendo as setas curvas dirigidas do numerador para o denominador destas. Como o que está em jogo é a incorporação dos átomos de reagentes nos produtos, a massa de reagentes não inclui reagentes auxiliares, solventes, etc., mas apenas os reagentes estequiométricos (comparar com a Fig. 5). As setas que cercam os nomes das métricas, dirigidas para cima, indicam que estas são métricas directas da verdura, dirigidas aos valores ideais indicados

rendimento de reacção igual a 100%, pode-se calcular facilmente o *valor teórico* da economia atómica percentual, que pode ser usado como primeira aproximação ao valor da métrica. Estes cálculos são muito úteis para aferir a verdura relativa a esperar de

Ambas são métricas *directas* da quantidade de resíduos formados – são tanto maiores quanto maior for esta. Por isso, ao contrário das anteriores, são métricas inversas da verdura do processo – a optimização desta exige a sua minimização.

**Factor E.** O Factor E é definido como a razão de massas entre a totalidade da massa dos resíduos produzidos e a massa de produto desejado. O *valor ideal* do Factor E é zero, que ocorreria se não houvesse produção de quaisquer resíduos; nas situações reais, o Factor E é frequentemente um número superior à unidade – muitas vezes tem um valor bastante elevado: produzem-se muitos mais resíduos do que produto!

O Factor E, introduzido por Sheldon a par da utilização atómica [8,9], é útil porque põe em evidência a extensão do problema da produção de resíduos no fabrico de substâncias químicas. Em particular, evidencia que este problema tem uma extensão relativa muito diferente nos diversos segmentos da Indústria Química. Na Tabela 1 [8], apresentam-se gamas de valores típicos do Factor E para diversos tipos de indústria: (i) *Refinação de petróleo* – processa grandes massas de materiais mas não produz, em termos relativos, grandes massas de resíduos (E muito baixo); (ii) *Indústria Química Pesada* – produz grandes quantidades dos compostos mais utilizados pela indústria química e pelas outras indústrias (ácidos, compostos orgânicos de base, etc), com produção de quantidades relativamente pequenas de resíduos (E baixo); (iii) *Indústria Química Fina* – produz substâncias mais complexas e caras, em quantidades menores, mas em cuja produção a quantidade de resíduos é relativamente maior (E elevado); e, dentro desta última, a (iv) *Indústria Farmacêutica* – a produção do produto é frequentemente acompanhada pela acumulação de quantidades relativamente grandes de resíduos (E muito elevado – a maior parte dos átomos dos reagentes “perdem-se” nos resíduos).

**Tabela 1** O Factor E na Indústria Química [8]

Tipo de indústria	Produção (ton/ano)	Factor E (Massa de resíduos/ Massa de produto)
Refinação do petróleo	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>	<0,1
Química Pesada	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>	<1 - 5
Química Fina	10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup>	5 - 50
Farmacêutica	10 <sup>1</sup> -10 <sup>3</sup>	25 - 100

Estas diferenças resultam de os processos químicos que envolvem grandes quantidades de matéria (In-

dústria Química Pesada) serem, em geral, realizados em reactores de fluxo, com catalisadores, e consistirem de uma única reacção ou um número muito limitado de reacções e operações (passos/etapas), em que todos ou quase todos os átomos dos reagentes são incorporados no produto; ao passo que a Indústria Química Fina é quase sempre praticada em reactores de carga e os respectivos processos de síntese envolvem frequentemente um grande número de passos sucessivos, cuja maioria utiliza grandes quantidades de solventes, etc. e, conseqüentemente, produzem muitos resíduos.

Admitindo que os reagentes são usados em quantidades estequiométricas e os rendimentos são de 100%, pode-se calcular um *valor teórico* da Factor E pela estequiometria das reacções, a partir das massas moleculares das substâncias que intervêm na reacção, usando a equação química (os reagentes auxiliares, solventes, etc., são contabilizados como resíduos), que, no entanto, não tem grande significado. Na prática, o *valor real* do Factor E é sempre superior ao teórico, mas o seu cálculo a partir da definição é frequentemente difícil, porque é impossível identificar completamente os coprodutos e resíduos, estabelecer as suas relações estequiométricas com os reagentes, medir as suas quantidades, etc.

**Intensidade de massa (MI).** Em face destas dificuldades, e como normalmente se tem informação mais completa sobre os reagentes e outros materiais usados no processo (por exemplo, solventes), bem como sobre o produto obtido, em vez do Factor E podem-se usar outras grandezas alternativas a este. A mais intuitiva e vulgar é a *intensidade de massa* [10], definida como a razão entre a massa total de materiais usados num processo (reagentes, solventes, outros materiais auxiliares, etc.) e a massa de produto obtido. Trata-se de uma grandeza adimensional, tal como o Factor E, mas é expressa vulgarmente em kg/kg.

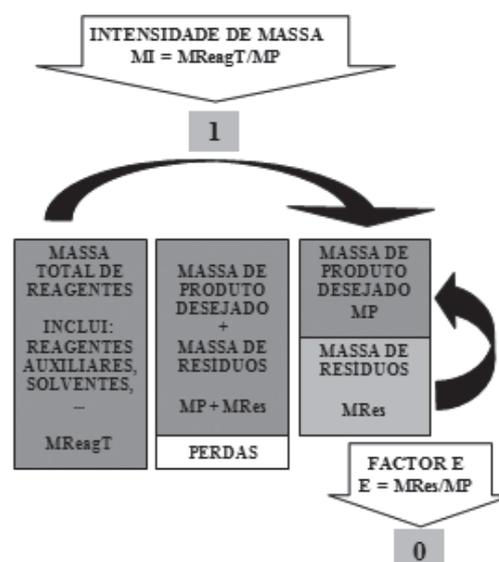
Na situação ideal de não se produzirem coprodutos nem serem necessários

reagentes auxiliares, e admitindo rendimento de 100%, todos os materiais reagentes seriam incorporados no produto desejado, e a intensidade de massa teria um *valor ideal* igual a *um*, mas na prática é sempre superior. Pode-se calcular um *valor teórico* da intensidade de massa a partir da lista de quantidades (massas) da totalidade de reagentes (estequiométricos, auxiliares, solventes, etc.), admitindo que os rendimentos são de 100%, e obtendo a massa de produto (teórica) pela estequiometria das reacções (equações estequiométricas). No entanto, este valor teórico é inferior ao valor real, porque os rendimentos não atingem 100%, é frequentemente difícil contabilizar todos os reagentes auxiliares, etc.

**Comparação das métricas.** Na Fig. 5 contrasta-se as definições das duas métricas usadas para a avaliação da extensão em que são produzidos resíduos. A QV procura obter utilização máxima dos materiais – a chamada *desmaterialização* da produção. Para isso, prescreve o uso de processos com Factor E ou intensidade de massa tão baixos quanto for possível – estas são *métricas inversas* da verdura.

que, em geral, limitam a exactidão dos valores obtidos; (ii) por *via experimental*, a partir de dados mais completos colhidos no laboratório, ou, mais fidedignamente, em instalações piloto, ou de valores históricos de parâmetros técnicos recolhidos ao longo da operação das instalações industriais – neste caso, frequentemente, os registos são escassos ou incompletos, o que limita as métricas que podem ser calculadas.

O cálculo de valores teóricos conduz a valores maiores que os experimentais para as métricas de incorporação de átomos no produto e menores para as métricas de resíduos, o que resulta de, nas situações reais, os dois tipos de métricas avaliarem aspectos diferentes do destino dos átomos. Estas diferenças resultam das hipóteses usadas no cálculo dos valores teóricos não serem válidas, por exemplo: (i) admitir rendimentos de 100%; (ii) ignorar o uso de excesso de reagentes; e (iii) não considerar substâncias que não aparecem explicitamente nas equações químicas e nas listas de reagentes auxiliares e, por isso, não são contabilizados, mas que dão origem a resíduos adicionais (por



**Figura 5** Comparação do Factor E com a intensidade de massa (MI). Ver legenda da figura anterior. Como o que está em jogo é a avaliação da produção de resíduos, a massa total de reagentes inclui reagentes auxiliares, solventes, etc. (comparar com a Fig. 4)

#### CÁLCULOS DE MÉTRICAS DE MASSA

As métricas de massa podem ser obtidas por cálculos de dois tipos: (i) por *via teórica*, por cálculos estequiométricos a partir das equações químicas, admitindo hipóteses simplificativas –

exemplo, catalisadores), etc.

Os valores reais das métricas dependem ainda de outros factores como, por exemplo, a extensão da reciclagem de reagentes não transformados, de recuperação de solventes,

etc. A nível dos processos industriais, só são obtidos valores reais fidedignos se se dispuser de balanços materiais suficientemente completos, o que nem sempre sucede.

Os valores teóricos da economia atómica são muito fáceis de calcular e úteis para a introdução da QV com suporte quantitativo [11,12]. Os cálculos têm um nível de dificuldade semelhante ao do rendimento, sendo adequados para abordagens elementares. O cálculo de valores reais com base em dados experimentais pode ser realizado com dados de laboratório [13] para ilustrar o aumento de complexidade de cálculo para situações reais.

Para valores teóricos existem relações entre as métricas referentes a reacções simples traduzidas por uma única equação estequiométrica, que são simples e facilmente dedutíveis (ver Quadro 2). Nomeadamente, se se desprezarem perdas de massa no processo, para valores elevados do Factor E, este é igual à intensidade de massa e ao inverso da utilização atómica; no caso ideal de não serem necessários reagentes auxiliares, solventes, etc., a economia atómica e a intensidade de massa são o inverso uma da outra.

Como o estabelecimento destas relações exige hipóteses simplistas, elas não têm grande significado químico nem interesse prático, mas a sua existência mostra que as métricas apresentadas não são independentes – aferem todas uma grandeza mais fundamental, a produtividade atómica.

**Quadro 2** Relações entre os valores teóricos das métricas de massa para uma reacção simples

<p><b>Economia atómica (AE) e a intensidade de massa (MI)</b> <math>AE = 1/MI</math></p>
<p><b>Factor E e intensidade de massa (MI)</b> <math>MI = (MP + MRes)/MP = 1 + E</math> Se <math>E \gg 1</math>, <math>MI \approx E</math></p>
<p><b>Factor E e utilização atómica (AU)</b> <math>(1/AU) = (MP + MRes)/MP = 1 + E</math> Se <math>E \gg 1</math>, <math>AU = 1/(1 + E) \approx 1/E</math></p>

## CONCLUSÕES

A necessidade cada vez mais premente de inventar vias de síntese mais verdes que as tradicionais, e de as escalar por desenvolvimento verde de processo para se chegar a processos industriais mais eficientes e benignos para o ambiente que os vigentes, arrasta consigo a necessidade de avaliar quantitativamente a veracidade das reacções, vias de síntese, processos químico-industriais, etc., para hierarquizar as alternativas disponíveis em cada caso e facilitar a escolha das mais apropriadas para se caminhar para a Sustentabilidade – neste contexto, para obter comparações tanto quanto possível fidedignas, procura-se estabelecer métricas de veracidade apropriadas. No entanto, dada a diversidade de situações a aferir, esta tarefa não é fácil e exige uma variedade de métricas dirigidas a diferentes tipos de variáveis [14,15].

A QV exige mais métricas de massa destinadas a aferir a qualidade da manipulação dos átomos que as clássicas (rendimento e selectividade), para guiar a execução das reacções de síntese no sentido da minimização de resíduos e do aumento da incorporação dos átomos no produto. Fundamentalmente, as quatro métricas de veracidade discutidas avaliam uma mesma característica fundamental da reacção, a produtividade atómica, embora de dois pontos de vista diferentes – por um lado, a extensão em que é conseguida a colocação dos átomos disponíveis no produto desejado e, por outro, o seu não desperdício em resíduos.

Na prática real da química é vulgar não se dispor de dados completos sobre resíduos e as métricas que se podem calcular variam de caso para caso. Nos casos em que é possível calcular mais do que uma, é frequente obter-se valores discrepantes, devido a incertezas nos dados, hipóteses simplificativas ou estimativas impostas pela incompletude destes, etc. [15]. Por outro lado, como a QV é recente e os conceitos estão ainda em construção, não houve oportunidade para uma sistematização eficaz das métricas – por isso, a literatura é, por vezes, confusa e inclui métricas alternativas para um mesmo fim e

várias designações para uma mesma métrica. Os químicos industriais têm vindo a experimentar e usar uma variedade de métricas para aferir a veracidade [10,14,15], obtidas e manejadas em regime exploratório e que presentemente continuam a ser sujeitas a investigação. Esta visa, por exemplo, avaliar a fidedignidade das métricas e a sua sensibilidade à alteração de condições (robustez), aferi-las mutuamente por comparação, adquirir prática da sua utilização em condições industriais reais, etc. – com vista à sua progressiva revisão para aperfeiçoamento, até se atingir, eventualmente, um conjunto que possa ser convencionado como padrão. Em suma, o estudo das métricas da QV está longe de estar completo e constitui presentemente um campo de investigação activo (por exemplo, quanto a métricas para uso laboratorial, ver [16,17]).

## NOTAS

<sup>1</sup> Originariamente, os termos *métrica* e *metrificação*, e os conceitos a eles subjacentes, eram usados apenas em poesia e música. Posteriormente, foram adoptados para designar actividades de caracterização de sistemas dinâmicos complexos. Neste contexto, chama-se *métrica* a um sistema de avaliação quantitativa do funcionamento de um sistema que permita sentir e avaliar o modo como ele funciona – os seus resultados informam sobre as características e estado de evolução do sistema e servem de base, por exemplo, para tomar decisões sobre as alterações a realizar no respectivo controlo para corrigir o percurso e cumprir o objectivo pretendido. A *metrificação* de um sistema envolve, em geral, várias grandezas, ou razões de duas grandezas, ou funções de várias grandezas (por exemplo, *métricas globais*), ou índices adimensionais. As métricas devem ser: (i) simples e intuitivas, para permitir uma compreensão imediata e fácil do modo como o sistema funciona; (ii) em número tão pequeno quanto possível, para não requererem trabalho desnecessário; (iii) fáceis de obter, por medição directa ou, preferivelmente, por cálculo simples a partir de dados já disponíveis; (iv) robustas, para não sentir os efeitos de pequenas flutuações no sistema devidas ao acaso; e (v) não devem ser perversas – não induzir em erro o utilizador, de tal modo que este reaja sobre o sistema modificando a sua evolução no sentido contrário ao desejado, provocando uma mudança incontrolável,

etc. As métricas não constituem uma descrição rigorosa do sistema, fornecem apenas informação indicativa do seu estado e modo de funcionamento. No entanto, como o conhecimento dos sistemas complexos envolve, em geral, incertezas elevadas (princípio da incerteza geral), o seu uso é muito útil para se avaliar e manejar tais sistemas. Por outro lado, as métricas proporcionam informação com alcance mais amplo do que aquilo que efectivamente medem – incluindo informação para avaliar a globalidade do sistema. A sua determinação repetitiva ao longo do tempo pode evidenciar tendências de evolução, ou fenómenos em emersão no sistema, que de outra forma passariam despercebidos; são também muito úteis na avaliação comparativa de sistemas alternativos com vista a optar por aquele que melhor permite cumprir o objectivo requerido. Como em Química Industrial a realização de reacções químicas envolve sistemas dinâmicos e estes são frequentemente complexos, o uso de métricas no seu controlo é importante e vulgar – embora sem esta designação.

<sup>2</sup> Nos *processos contínuos*, em que o reactor (*reactor de fluxo*) é alimentado continuamente com reagentes e se retira continuamente produto, reciclando-se frequentemente reagentes não transformados, a métrica do rendimento é mais elaborada. Neste caso, a metrificacão envolve duas grandezas, o *rendimento global* do processo – comparação das quantidades saídas para fora da instalação global com as entradas de fora – e o *rendimento por passagem* no reactor – comparação das quantidades saídas do reactor com as entradas no mesmo, que incluem as recicladas e as de fora. Os processos contínuos são, em geral, os usados na Química Industrial Pesada, para obter os produtos químicos preparados em grandes toneladas.

<sup>3</sup> Os coprodutos são compostos não desejados obtidos em paralelo com o produto principal, que podem ser de dois tipos: resíduos ou subprodutos. Os subprodutos são os compostos que encontram aplicação noutro processo, sendo, portanto, vendáveis ou utilizáveis; os resíduos não são aproveitáveis e têm de ser depositos no ambiente, podendo exigir tratamento prévio para os tornar inócuos. A diferença entre resíduo e subproduto pode ser ténue: por exemplo, um coproduto pode encontrar aplicação numa dada instalação industrial ou num dado local, por servir para a preparação de outro composto, sendo aí um subproduto; mas, noutro local em que este outro composto não seja fabricado, constituirá um resíduo. No entanto, seguindo o critério definido acima, se se encontrar

um modo de utilização para ele, o resíduo “é promovido” a subproduto! Por isso, frequentemente, os termos coproduto e resíduo são usados como sinónimos. A Ecologia Industrial tem como objectivo montar uma nova Indústria Química em que se maximize o aproveitamento de resíduos como reagentes para fechar os ciclos de materiais na tecnosfera.

<sup>4</sup> Os resíduos podem ser de tipos variados – coprodutos não desejados, reagentes em excesso que não foram transformados, reagentes auxiliares, nomeadamente solventes (mas não só), etc. – mas acarretam sempre desperdício de átomos.

<sup>5</sup> Note-se, embora seja secundário na análise das métricas de massa, que a força motriz que levou a esta descoberta foi o conjunto de problemas ambientais que os resíduos provocam: necessidade de deposição no ambiente (com precauções especiais quando são perigosos), tratamento prévio quando são tóxicos, etc. – todas estas operações (e não só) implicam acréscimo de custos e, por isso, um esforço intencional de minimização de resíduos no desenvolvimento dos processos industriais para o fabrico de produtos químicos tem sempre benefícios económicos, em muitos casos importantes.

<sup>6</sup> A produtividade dos materiais sempre foi importante em termos económicos, mas é cada vez mais importante à medida que a delapidação dos recursos naturais não renováveis avança e aumenta a sua escassez. A Ecologia Industrial procura implementar genericamente a *desmaterialização* – uma forma de aumentar a produtividade dos materiais – pelo que a sua prática é muito importante em Química Industrial Verde.

<sup>7</sup> Embora seja possível exprimir a utilização atómica e a economia atómica em termos de quantidades de substâncias (por exemplo, para a economia atómica: razão de número de moles de átomos nos reagentes incorporados no produto e o número total de moles de átomos nos reagentes) não é costume fazê-lo, pois estas métricas seriam menos discriminatórias – mostram diferenças menores quando usadas para comparar reacções ou processos.

## REFERÊNCIAS

[1] A. A. S. C. Machado, “Química e Desenvolvimento Sustentável – QV, QUIVES, QUISUS?”, *Química - Bol. S. P. Q.* **95** (2004) 59-67.  
[2] P. T. Anastas e J. C. Warner, *Green Chemistry - Theory and Practice*, Oxford UP, Oxford, 1998.

[3] A. Steinbach e R. Winkenbach, “Choose Products for their Productivity”, *Chem. Eng.*, Abril (2000) 94-104.  
[4] R. A. Frosch (ed.), *Industrial Environmental Performance Metrics – Challenges and Opportunities*, National Academy Press, Washington, 1999.  
[5] D. T. Allen e D. R. Shonnard, *Green Engineering – Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2002.  
[6] A. A. S. C. Machado, “O Quadro de Classificação Periódica da Sustentabilidade – Uma Metáfora para a QV e a Ecologia Industrial”, *Química - Bol. S. P. Q.* **98** (2005) 21-28.  
[7] B. M. Trost, “The Atom Economy – A Search for Synthetic Efficiency”, *Science* **254** (1991) 1471-1477.  
[8] R.A. Sheldon, “Organic Synthesis – Past, Present and Future”, *Chem. Ind. (London)* (1992) 903-906.  
[9] R. A. Sheldon, “Consider the Environmental Quotient”, *ChemTech* **24**(3) (1994) 39-47.  
[10] A. D. Curzons, D. J. C. Constable e D. N. Mortimer, “So You Think your Process is Green, How do You Know?”, *Green Chem.* **3** (2001) 1-6.  
[11] M. Lancaster, *Green Chemistry - An Introductory Text*, RSC, Londres, 2002, p. 13-15.  
[12] M. C. Cann e M. E. Connelly, *Real-World Cases in Green Chemistry*, ACS, 2000, p. 5-12.  
[13] K. M. Doxsee e J. E. Hutchison, *Green Organic Chemistry – Strategies, Tools and Laboratory Experiments*, Thomson, 2004, p. 91-92.  
[14] A. D. Curzons, D. J. C. Constable et al., “Green Chemistry Measures for Process Research and Development”, *Green Chem.* **3** (2001) 7-9.  
[15] D. J. C. Constable, A. D. Curzons e V. L. Cunningham, “Metrics to Green Chemistry – Which are the Best?”, *Green Chem.* **4** (2002) 521-527.  
[16] K. van Anken, L. Streckowski e L. Patiny, “EcoScale – A Semiquantitative Tool to Select an Organic Preparation Based on Economical and Ecological Parameters”, *Beilstein J. Org. Chem.* **2** (2006) 3-9.  
[17] M. Eissen, R. Mazur, H. G. Quebbemann e K. H. Pennemann, “Atom Economy and Yield of Synthesis Sequences”, *Helv. Chim. Acta* **87** (2004) 524-535.

# A successful concept

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



France



Germany



Czech Republic



Greece



Austria



Belgium



Hungary



Portugal

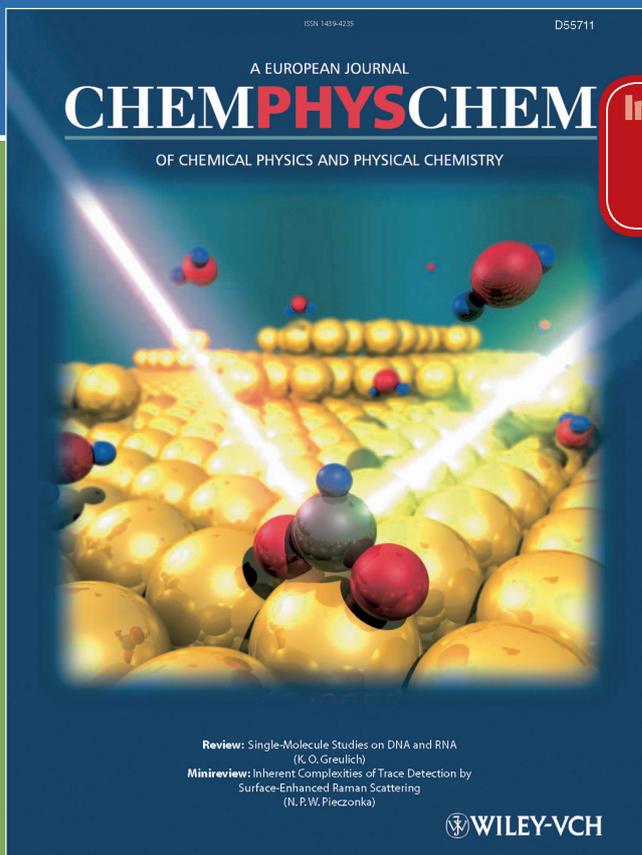
## Subscribe now!

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

[subinfo@wiley.com](mailto:subinfo@wiley.com)  
(USA/Canada)

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

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



Increased Impact  
Factor:  
**3.596**

*ChemPhysChem* a premier journal for physical chemistry and chemical physics covering

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

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

**Editor:**  
Peter Göllitz

**Deputy Editor:**  
Evelyn Wessel

Visit *ChemPhysChem* online

[www.chemphyschem.org](http://www.chemphyschem.org)



## A CIÊNCIA DA MEDIÇÃO - I

M. FILOMENA CAMÕES\*

*Só quando se consegue exprimir aquilo que se estuda, pelo valor numérico de uma medição, é que se sabe alguma coisa a esse respeito; antes disso o conhecimento é escasso e insatisfatório*

*William Thomson (Lord Kelvin), 1824 - 1907*

### MEDIR A DISTÂNCIA ÀS ESTRELAS

Já lá vão uns anos, certa manhã a Rádio transmitia uma reportagem da visita do Sr. Ministro da Ciência, da altura, a uma escola básica e/ou secundária do norte do País, onde decorria um evento que envolvia a construção e utilização de um instrumento para medir a distância às estrelas. Prestando-se o Ministro a ser interpelado pelos alunos, um deles avançou com a seguinte pergunta: “Para que é que isto serve?”. É fácil imaginar que o Sr. Ministro tenha respirado fundo, antes de ter avançado com uma resposta construtiva: “Olha, serve por exemplo para aprenderes a medir; aqui estás a medir a distância às estrelas, noutras circunstâncias medirás outras coisas, mas há princípios da medição que são comuns a todas as medições e que podes aprender com esta actividade”. Não se sabe se o miúdo terá retido o ensinamento, mas é bem provável que sim, pois não é todos os dias, nem é toda a gente que tem acesso pessoal a um ministro, seja ele da Ciência ou de outra pasta, e dele recebe ensinamentos úteis e sábios.

### MEDIR SEJA O QUE FOR

Era o último exame de Licenciatura em Ciências Físico-Químicas; tal como acontecia à generalidade dos alunos, era o exame oral da disciplina de Óptica. O Professor tinha por hábito começar o exame com uma “pergunta de algibeira”, sobre assunto que, obviamente, não cons-

tava de forma explícita nas *Folhas*. A reacção do aluno à pergunta introdutória e a qualidade da resposta condicionava irremediavelmente o modo como a oral iria decorrer e, com isso, o resultado final; pelo menos a forte correlação entre ambos assim o dava a entender. Uma delas foi: “Quando se faz uma medição de uma grandeza, seja ela qual for, de facto, na prática mede-se sempre a mesma grandeza; qual é essa grandeza?”; pensando em diversos aparelhos de medida imaginando o acto de ler a intensidade do sinal medido, fosse ele qual fosse, e imaginando uma escala com um ponteiro ao longo da qual se movimenta e cuja deflexão, maior ou menor, corresponde ao valor medido da grandeza, o aluno respondeu: “um comprimento”. A resposta poderia ter sido melhor, mas o Professor deu-se por satisfeito e a oral foi um sucesso. Do que a seguir se tratou não ficou registo na memória, a não ser vagamente que meteu Transformadas de Fourier. Embora à primeira vista o parecesse, a questão não era irrelevante e continha o mérito de fazer entender a essência de uma calibração!

### DE PEQUENINO É QUE SE APRENDE A MEDIR

Em 1989, o então recém-eleito Presidente da Divisão de Indústria da britânica *Royal Society of Chemistry*, RSC, apresentava-se aos mais de onze mil associados, em vésperas da celebração do 148º aniversário da RSC. Fazia-o começando por invocar as suas reminiscências da Escola e em particular da sua primeira aula de Química cerca de 50 anos antes, que nunca mais esquecera. A atracção

que a Química lhe tinha despertado resultava do fascinante envolvimento desta ciência com tantas facetas da vida do dia-a-dia.

Nesse dia “...Trinta e seis rapazes amontoavam-se em redor da bancada das demonstrações laboratoriais, cada um agarrando pela primeira vez um tubo de ensaio. Ouviram da boca do professor a seguinte indicação

“Encham o tubo com água até meio e mostrem-mo...”

Um por um, os alunos iam-se aproximando, mostravam o tubo e ouviam uma ou a outra das duas sentenças

“Qual é o teu nome?... Ficas de castigo sem ires ao recreio!”

“E o teu nome é como?...Tu podes ir para o recreio!”

A princípio, a atribuição do castigo parecia-lhe arbitrária, mas de repente, percebeu! Olhou rapidamente para o seu tubo e depressa concluiu que não ia escapar! Olhou de seguida para o colega do lado e, vendo que também ele não iria ao recreio, sem demoras o convenceu que lhe podia vender a correcção do erro e com isso o direito de ambos irem ao recreio! É que o seu tubo estava bastante mais de meio, enquanto o do colega ficava cá muito por baixo.... Meio cheio era mesmo meio cheio, caso contrário... não havia recreio!

Naquela primeira lição tinha aprendido vários ensinamentos importantes. Aprendera como é importante prestar atenção às instruções e segui-las cuidadosamente. Aprenderam a medir

\*mfcamoes@fc.ul.pt

rigorosamente. Aprendera... Aprendera... Até aprendera a lei da oferta e da procura ...”.

Mas se medir volumes é uma operação unitária que os químicos executam sistematicamente, muitas são as operações e medições de outras grandezas a que recorrem frequentemente, como é o caso da pesagem para avaliação de massas, na base da generalidade dos estudos científicos e de grande relevância metrológica.

### METROLOGIA CIENTÍFICA E METROLOGIA LEGAL

Antoine Lavoisier, é reconhecido como o Pai da Química por ter introduzido o método científico no estudo quantitativo dos sistemas materiais, através do uso da balança e das determinações de variações de massa que ocorriam durante as transformações a que eram submetidos. Curiosamente, foi também Lavoisier o proponente e grande impulsionador do Sistema Métrico Decimal na época da Revolução Francesa. A unidade padrão de massa proposta pela academia francesa foi o grama, g, tendo, a 22 de Junho de 1799, sido depositados nos Arquivos da República em Paris, dois padrões de platina representando respectivamente o metro e o quilograma, no que foi um dos primeiros passos para o desenvolvimento do Sistema Internacional de Unidades, SI. A situação em França condicionou a adesão dos países, que olhavam para a questão como um gesto de apoio ou de oposição política. Cerca de um século mais tarde, a 20 de Maio de 1875, dezassete países assinaram a Convenção do Metro (A República Portuguesa assinou em 1876; o número de adesões tem crescido, sendo 51 Países membros e 24 Países associados, a 10 de Setembro de 2007) que criou o BIPM (*Bureau International des Poids et des Mesures*), território internacional, em Sèvres, nos arredores de Paris. Foram criados novos protótipos e, em 28 de Setembro de 1889, foram enviadas cópias para os países signatários. Para Portugal, onde reinava D. Maria II, foram distribuídos o Protótipo nº 10 do Metro Padrão, confiado à

Comissão dos Trabalhos Geodésicos, Topográficos e Hidrográficos do Reino, actualmente entregue à responsabilidade do IGP (Instituto Geográfico Português) e o Padrão Nacional da Massa, cópia nº 69 do Protótipo Internacional, à guarda do Laboratório de Massa do IPQ (Instituto Português de Qualidade).

Vigorava até então, em Portugal, o sistema legal de Medidas de Peso e de Capacidade estabelecido por D. Manuel I em 1500. Com uma longa e rica história sobre as medidas de peso e capacidade em Portugal e no resto da Europa [1], o sistema de metrologia legal português estabelecido por D. Manuel I tentou harmonizar as várias medidas que com a mesma designação tinham valores consideravelmente diferentes. O Marco Padrão Manuelino, Fig. 1, foi construído em 1499 sendo constituído por massas marcadas de bronze que encaixam dentro umas das outras até à maior que funciona como caixa de todas, pesando tanto como a soma das outras, uma por uma cada com massa metade da seguinte e todas juntas pesando o dobro da maior.

primário. O Marco Manuelino, equivalente a 229,5 g, subdividia-se em 16 onças e estas ainda em grãos (1 gr  $\approx$  0,05 g) destinados fundamentalmente a pesar ouro e prata. Múltiplos do Marco eram usados para pesagem de produtos de menor valor comercial, designadamente cereais. Dois marcos perfazem um arrátel, 459 g, que é para Portugal o equivalente à Libra Inglesa. Em valor de massa crescente eram usuais a Arroba e o Quintal. Os padrões secundários do Arrátel conhecidos, que terão na altura sido distribuídos pelo País, têm massas que, avaliadas recentemente, variam entre 452,0 g (Évora) e 459,5 g (Lisboa), o que é ainda uma variação considerável, tornando a comparabilidade de resultados de pesagens em instituições de várias localidades pouco credível.

A definição e a estabilidade de unidades de medição são do maior interesse público a todos os níveis, do meramente comercial ao científico, garantindo a rastreabilidade que permite a comparabilidade dos resultados das medições. No topo da pirâmide metrológica para as medições de



Figura 1 Marco Padrão Manuelino

Réplicas foram distribuídas pelo País, construindo a pirâmide das medições, rastreáveis desde a base com as pesagens de rotina em trocas comerciais, até ao topo da qualidade metrológica, ocupado pelo padrão

massa, Fig. 2, a definição do quilograma, kg, uma das sete grandezas fundamentais do SI, assenta num artefacto material, não sendo ainda baseada num fenómeno natural. Ao contrário de, por exemplo o metro, que

em 1983 foi redefinido relativamente a uma constante física fundamental, a velocidade de propagação da luz no vácuo,  $c_0$ , (o metro, m, é o comprimento do trajecto percorrido pela luz, no vácuo, no tempo de  $1/299792458$  do segundo) a definição do quilograma é a de um objecto convencional, o protótipo internacional do quilograma (um cilindro de 39 milímetros de diâmetro e de altura, feito de uma liga de 90% de platina e 10% de irídio, construído com massa igual à de 1 litro de água desmineralizada, à temperatura da sua densidade máxima, 4 °C).

Neste período de cerca de 100 anos, a massa do padrão primário internacional tinha diminuído cerca de 50 µg relativamente à média dos padrões nacionais supostamente idênticos, o que aponta para a necessidade de redefinir o kg. Embora variações desta ordem de grandeza não se reflectam na generalidade das operações, elas são relevantes sob o ponto de vista fundamental, pelo que prosseguem estudos com o objectivo de acordar uma nova definição que obedeça a requisitos de fácil compreensão, baseada em leis físicas consensualmente aceites, consistente com a



**Figura 4** Cristal de silício, com número de átomos e volume bem determinados, candidato a referência do kg padrão, comparado com duas esferas análogas feitas em prata



**Figura 2** Hierarquia do sistema metroológico

Depositado no BIPM desde 1889, Fig. 3, juntamente com mais 6 cópias, fechados com três chaves diferentes na mão de pessoas distintas, a verificação das cópias nacionais relativamente ao padrão internacional [2], levada a cabo entre 1988 e 1992, revelou alterações, tal como já tinha também sido observado para o metro-padrão.



**Figura 3** Padrão de 1 kg, feito de uma liga de platina e irídio, depositado no BIPM, em França

definição anterior e com as restantes unidades SI e com possibilidade de ser materializada num padrão estável, de fácil reprodução, com um valor de incerteza preferencialmente inferior ao verificado anteriormente [3]. Tendo em mente a meta de 2011, estão em curso experiências que visam associar a definição do kg à constante de Planck,  $h$ , e à constante de Avogadro,  $N_A$ . Para garantir massa constante, como alternativa para o padrão de platina, apresenta-se como referência viável uma esfera de 1 kg de silício, Si, com volume bem determinado, feita com um número definido de átomos. Num projecto internacional de colaboração entre o BIPM e cientistas da Rússia, da Alemanha, da Itália, da Bélgica, do Japão, dos Estados Unidos da América e da Austrália, foi criado um cristal de silício que se encontra em Sidney, na Austrália, para onde foi enviado para acabamento e avaliação (ver Fig. 4).

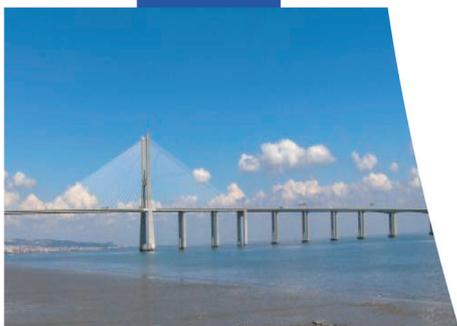
## REFERÊNCIAS

- [1] Luís Seabra Lopes, "Sistemas Legais de Medidas de Peso e Capacidade, do Condado Portucalense ao Século XVI", *Portugália*, Nova Série, vol. XXIV, FL/ Univ. Porto, (2003) 113-164.
- [2] G. Girard, "The Third Periodic Verification of National Prototypes of the Kilogram (1988-1992)" *Metrologia* **31** (1994) 317-336.
- [3] P. Becker, P. de Bièvre, *et al.* "Considerations on future redefinitions of the kilogram, the mole and of other units", *Metrologia* **44** (2007) 1-14.

# 6<sup>th</sup> International Vanadium Symposium



**Lisbon2008**  
17-19 July Portugal



## THE CHEMISTRY AND BIOLOGICAL CHEMISTRY OF VANADIUM

[www.vanadiumsix.com](http://www.vanadiumsix.com)

### Organizing Committee

**João Costa Pessoa** (Chair)  
[joao.pessoa@mail.ist.utl.pt](mailto:joao.pessoa@mail.ist.utl.pt)

**Hitoshi Michibata** (Co-chair)  
[hmichi@sci.hiroshima-u.ac.jp](mailto:hmichi@sci.hiroshima-u.ac.jp)

**Kan Kanamori** (Co-chair)  
[kanamori@sci.u-toyama.ac.jp](mailto:kanamori@sci.u-toyama.ac.jp)

#### Secretariat

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior  
Técnico, TU Lisbon  
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbon, Portugal  
[v6@spq.pt](mailto:v6@spq.pt)



Design by Hugo Tomás and Isabel Correia

## DESTAQUES

**INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL ENGINEERING & SCIENCES 2008 (ICCES'08): SYMPOSIUM "IMAGE PROCESSING AND ANALYSIS"**

**17-22 MARÇO 2008 EM HONOLULU, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA**

No âmbito da *International Conference on Computational and Experimental Engineering & Sciences 2008 (ICCES'08)*, irá ser realizado um Simpósio sobre processamento e análise de imagem organizado por investigadores portugueses da Universidade do Porto. Dos tópicos a serem abordados no evento incluem-se a recuperação, descrição, compressão e segmentação de imagem, a descrição, pesquisa, comparação, reconstrução e registo de objectos, o desenvolvimento de *software* para o processamento e análise de imagem e aplicações de processamento e análise de imagem. Para informações mais detalhadas, aceder à página *web* da ICCES'08.

E-mail: [tavares@fe.up.pt](mailto:tavares@fe.up.pt)

URL : [icces.org/cgi-bin/ices08/pages/index](http://icces.org/cgi-bin/ices08/pages/index)

**II ENCONTRO NACIONAL DE BROMATOLOGIA, HIDROLOGIA E TOXICOLOGIA**

**17-18 ABRIL 2008 EM LISBOA**

O II Encontro Nacional de Bromatologia, Hidrologia e Toxicologia, organizado pela Ordem dos Farmacêuticos, realiza-se nos dias 17 e 18 de Abril de 2008 na Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa. O programa do evento consiste em comunicações orais e em poster abordando os seguintes tópicos: análise de contaminantes e resíduos, suplementos botânicos e dietéticos, detecção e análise de toxinas naturais, questões emergentes em segurança alimentar, fertilizantes e tópicos relacionados, nutrição, métodos analíticos, microbiológicos e toxicológicos e qualidade. Os detalhes relativos à inscrição no encontro podem ser obtidos na respectiva página *web*.

E-mail: [colegios@ordemfarmaceuticos.pt](mailto:colegios@ordemfarmaceuticos.pt)

URL: [www.ordemfarmaceuticos.pt](http://www.ordemfarmaceuticos.pt)



**9<sup>TH</sup> ECRICE (EUROPEAN CONFERENCE ON RESEARCH IN CHEMICAL EDUCATION)**

**6-9 JULHO 2008 EM ISTAMBUL, TURQUIA**

A *9th European Conference on Research in Chemical Education (9<sup>th</sup> ECRICE)* irá decorrer em 2008 em Istambul. As conferências ECRICE realizam-se bianualmente desde há duas décadas e são o ponto alto dos eventos organizados pela Divisão de Ensino da Química da EuCheMS (Associação Europeia para as Ciências Química e Moleculares, da qual a SPQ é sócia fundadora). A série de conferências ECRICE pretende promover a investigação no ensino da química em todos os níveis onde a química é ensinada, desde a primária até ao ensino superior. A ênfase está na investigação e não na prática, embora as duas estejam frequentemente relacionadas. As conferências ECRICES reúnem professores universitários, educadores e professores de química de toda a Europa, fornecendo um fórum Pan-Europeu único para a partilha dos resultados de investigação obtidos sobre o ensino e a aprendizagem da química. A próxima edição da ECRICE será na Turquia em 2008, um país com uma comunidade muito activa na investigação sobre o ensino da química. A localização da conferência, na fronteira entre a Europa e o Médio Oriente, irá também permitir uma maior participação de países da Europa de Leste e do Médio Oriente. Os tópicos da conferência incluem: (i) programas e projectos educacionais na Europa, (ii) a nanoquímica e o ensino da química, (iii) estudos de química no contexto do processo de Bolonha, (iv) química verde e ensino de química ambiental, (v) investigação em ensino da química, (vi) história da química, (vii) química e indústria, (viii) educação contínua, (ix) aprendizagem e ensino da química, (x) o passado e o futuro dos manuais de química e (xi) o ensino da química e ética.

E-mail: [tkd@turchemsoc.org](mailto:tkd@turchemsoc.org)

URL: [www.ecrice2008.org](http://www.ecrice2008.org)

#### 4<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIFFUSION IN SOLIDS (DSL-2008)

9-11 JULHO 2008 EM BARCELONA, ESPANHA

A 4ª Conferência Internacional sobre Difusão em Sólidos (DSL-2008) irá realizar-se em Barcelona entre 9 e 11 de Julho de 2008. A organização da DSL-2008 tem como objectivo reunir os investigadores das instituições de ensino superior e de investigação e de laboratórios envolvidos no estudo da difusão em sólidos, proporcionando assim uma plataforma adequada para a troca de ideias, para a criação de redes, para a divulgação de informação relevante e para a reflexão sobre os desafios futuros a enfrentar pelos investigadores interessados no tema. Na DSL-2008 estão previstas três sessões especiais: (i) termodinâmica, cinética e estrutura de interfaces e fenómenos associados, (ii) transferência de massa e de calor em meios porosos e (iii) transferência de calor em materiais celulares e compósitos – escoamento de gases e de líquidos, convecção e radiação. A data limite para submissão de trabalhos é 25 de Março de 2008. Para mais informações visitar a página *web* do evento.

E-mail: [info@ironix-conferences.com](mailto:info@ironix-conferences.com)

URL: [www.dsl2008-barcelona.com](http://www.dsl2008-barcelona.com)

#### IUPAC CONFERENCE ON PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY (IPCOC2008)

13-18 JULHO 2008 EM SANTIAGO DE COMPOSTELA, ESPANHA

A edição de 2008 da *IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry* (IPCOC2008) irá decorrer na Universidade Real de Santiago de Compostela, Espanha, entre 13 e 18 de Julho de 2008. As conferências IPCOC são especialmente dedicadas aos cientistas com actividade na área da Química-Física Orgânica e Reactividade, abrangendo a diversidade da investigação na fronteira do conhecimento, sendo dado ênfase às suas interacções com outras áreas. O programa do evento inclui lições plenárias e convidadas e sessões orais e em poster. O programa científico, bem como informações relativas à inscrição e submissão de trabalhos podem ser obtidas na página *web* do evento.

E-mail: [secretary@icpoc2008.org](mailto:secretary@icpoc2008.org)

URL: [www.icpoc2008.org](http://www.icpoc2008.org)



#### 6<sup>TH</sup> INTERNATIONAL VANADIUM SYMPOSIUM (V6-2008)

17-19 JULHO 2008 EM LISBOA

O 6º Simpósio Internacional do Vanádio vai realizar-se em Lisboa de 17 a 19 de Julho de 2008 na Fundação Calouste Gulbenkian. É organizado através do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico – UT Lisboa. A Sociedade Portuguesa de Química associa-se a este simpósio como entidade patrocinadora. As edições anteriores deste simpósio bienal reuniram tipicamente participantes de mais de 20 países. As áreas temáticas em foco são a Química e Bioquímica do Vanádio. Este campo de investigação é bastante vasto e engloba áreas de investigação fundamental e aplicada, nomeadamente: Química Inorgânica, de Coordenação e Biológica do Vanádio; Vanádio em Catálise (compostos orgânicos, polímeros, utilização industrial); Aplicações Terapêuticas de Compostos de Vanádio; Enzimologia, Toxicologia e Transporte; Polivanadatos, Novos Materiais e Processos.

Prevê-se que todos os grupos internacionais com trabalhos relevantes sobre a Química e Bioquímica do Vanádio estarão presentes. O 6<sup>th</sup> *International Vanadium Symposium* pretende ser uma excelente oportunidade para a apresentação e discussão de novos resultados e desenvolvimentos nos diversos tópicos de investigação e para o encontro de todos os interessados nestes temas que envolvem o vanádio.

A data limite para submissão de resumos é 15 de Maio de 2008, podendo os trabalhos ser apresentados em sessões orais ou em poster. O programa disponível à data e outras informações relevantes podem ser obtidas na página *web* da V6-2008.

E-mail: [v6@spq.pt](mailto:v6@spq.pt)

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

# CONTROLO 2008

<http://home.utad.pt/controlo2008>

## **CONTROLO'2008 - 8TH PORTUGUESE CONFERENCE ON AUTOMATIC CONTROL** **21-23 JULHO 2008 EM VILA REAL, PORTUGAL**

A 8ª Conferência Portuguesa de Controlo Automático (CONTROLO'2008) irá decorrer em Vila Real entre 21 e 23 de Julho de 2008. A CONTROLO'2008 apresenta-se como uma oportunidade excelente para apresentar novos resultados e discutir os desenvolvimentos mais recentes da investigação na área do controlo automático. A conferência encontra-se organizada em três tipos de sessões: lições plenárias, dadas por especialistas na área, sessões orais e sessões em poster. O programa de trabalhos incidirá nos desenvolvimentos teóricos e implementações práticas em todas as áreas do conhecimento envolvendo sistemas e controlo. Informações detalhadas sobre o evento podem ser obtidas na respectiva página *web*.

E-mail: [controlo2008@utad.pt](mailto:controlo2008@utad.pt)

URL: [home.utad.pt/controlo2008](http://home.utad.pt/controlo2008)

## **10<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CHEMICAL AND BIOLOGICAL ENGINEERING CONFERENCE (CHEMPOR 2008)** **4-6 SETEMBRO 2008 EM BRAGA**



A 10ª edição da Conferência Internacional de Engenharia Química e Biológica (CHEMPOR) irá decorrer em Braga de 4 a 6 de Setembro de 2008, sendo organizada pelo Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho e pela Ordem dos Engenheiros. A Sociedade Portuguesa de Química associa-se a este evento como entidade patrocinadora.

Tradicionalmente, a CHEMPOR reúne académicos, cientistas, engenheiros, empresários e clientes para discutir os desenvolvimentos mais recentes nas diferentes áreas da engenharia química e biológica. Um dos tópicos principais da CHEMPOR 2008 é a Qualidade de Vida, devido à importância da engenharia química e biológica nesta área. Este tópico é complementado por outros que incluem as Ciências e os Fundamentos da Engenharia, Processos Industriais e Engenharia de Processos. Está também previsto um painel de discussão sobre Educação em Engenharia Química e Biológica.

A CHEMPOR 2008 pretende assim fornecer uma excelente oportunidade para a apresentação de novos resultados e para a discussão dos tópicos de investigação mais recentes e dos novos desenvolvimentos na área da engenharia química e biológica.

A data limite para a submissão de resumos alargados é 18 de Março de 2008. Estes serão analisados pela Comissão Científica e publicados no livro de resumos. Será dada ênfase especial a contribuições da indústria e a desenvolvimentos resultantes de colaborações entre a indústria e o meio académico. Todos os autores que irão apresentar comunicações deverão fazer o seu registo na Conferência até 15 de Julho de 2008.

E-mail: [chempor2005@eq.uc.pt](mailto:chempor2005@eq.uc.pt)

URL: [www.deb.uminho.pt/chempor2008](http://www.deb.uminho.pt/chempor2008)

## **2º CONGRESSO EUROPEU DE QUÍMICA** **16-20 SETEMBRO 2008 EM TORINO, ITÁLIA**

O 2º Congresso Europeu de Química será co-organizado pela EuCheMS e pela Sociedade Italiana de Química. É um evento muito importante para todas as Sociedades de Química Europeias, sendo esperada uma grande participação dos seus membros, oriundos de Universidades, Indústria e de Instituições Públicas e Privadas de Investigação e Análise.

Como determinado pela EuCheMS, os principais objectivos destes congressos, que reúnem todos os ramos das ciências química e molecular são: a promoção da química e da ciência química e molecular na fronteira do conhecimento, a dinamização da colaboração entre cientistas a trabalhar em investigação, na indústria e na educação, para desenvolver a química Europeia e a melhoria da imagem da química na sociedade.

O Congresso será organizado em sessões comuns, através de lições plenárias proferidas por cientistas de renome, e em sessões paralelas, focando áreas importantes da química. O programa destas sessões paralelas incluirá lições temáticas e lições convidadas, assim como comunicações orais e em poster, seleccionadas dos resumos submetidos.

E-mail: [info@euchems-torino2008.it](mailto:info@euchems-torino2008.it)

URL: [www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)

Secção compilada por Helder Gomes

**17-22 Março 2008 em Honolulu, Estados Unidos da América**  
International Conference on Computational and Experimental Engineering & Sciences 2008 (ICCES'08): Symposium "Image Processing and Analysis"  
E: tavares@fe.up.pt \* URL: [icces.org/cgi-bin/ices08/pages/index](http://icces.org/cgi-bin/ices08/pages/index)

**25-28 Março 2008 em Vilamoura**  
8<sup>th</sup> European Conference on Industrial Furnaces and Boilers (INFUB-8)  
E: cenertec@cenertec.pt \* URL: [www.cenertec.pt/infub](http://www.cenertec.pt/infub)

**17-18 Abril 2008 em Lisboa**  
II Encontro Nacional de Bromatologia, Hidrologia e Toxicologia  
E: [colegios@ordemfarmaceuticos.pt](mailto:colegios@ordemfarmaceuticos.pt)  
URL: [www.ordemfarmaceuticos.pt](http://www.ordemfarmaceuticos.pt)

**5-9 Maio 2008 no Funchal**  
5<sup>th</sup> Marie Curie Cutting Edge Conference - Synthesis and applications of self-assembling materials at nano-scale  
URL: [www.inventscience.org](http://www.inventscience.org)

**8-9 Maio 2008 em Aveiro**  
II Conferência Nacional de Métodos Numéricos em Mecânica de Fluidos e Termodinâmica  
E: [sabrina@ua.pt](mailto:sabrina@ua.pt) \* URL: [iicnmnft.web.ua.pt](http://iicnmnft.web.ua.pt)

**11-15 Maio 2008 em Cracóvia, Polónia**  
Catalysis for Society Conference  
URL: [www.catalysisforsociety.krakow.pl](http://www.catalysisforsociety.krakow.pl)

**20-23 Maio 2008 em Vilamoura**  
Modern Synthetic Methods & Chiral Europe: Reaction to Reality  
E: [sciup@scientificupdate.co.uk](mailto:sciup@scientificupdate.co.uk)  
URL: [www.scientificupdate.co.uk/conferences/msm/index.php](http://www.scientificupdate.co.uk/conferences/msm/index.php)

**11-13 Junho 2008 na FEUP, Porto**  
XXI Encontro Nacional da SPQ – Química e Inovação  
URL: [www.spq.pt](http://www.spq.pt)

**11-14 Junho 2008 em Edimburgo, Reino Unido**  
COPS-VIII, 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids,  
URL: [www.lifelong.ed.ac.uk/COPS8](http://www.lifelong.ed.ac.uk/COPS8)

**22-26 Junho no Porto**  
2008 TERMIS-EU (The European Chapter of Tissue Engineering and Regenerative Medicine International Society) Meeting  
URL: [www.termis.org/eu2008](http://www.termis.org/eu2008)

**22-27 Junho 2008 em Málaga, Espanha**  
XXI SICAT, XXI Simpósio Ibero-americano de Catalise  
URL: [www.sicat2008.es/](http://www.sicat2008.es/)

**29 Junho-4 Julho 2008 em Taipei, Taiwan**  
42nd International Symposium on Macromolecules – IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2008)  
E: [acsu@mx.nthu.edu.tw](mailto:acsu@mx.nthu.edu.tw) \* URL: [www.pst.org.tw/macro2008](http://www.pst.org.tw/macro2008)

**1-4 Julho 2008 em Bilbao, Espanha**  
I Simpósio Ibérico de Hidrogénio, Pilhas de Combustível e Baterias Avançadas, HYCELTEC 2008.  
URL: [www.hyceltec.net](http://www.hyceltec.net)

**8-12 Julho 2008 em Quioto, Japão**  
International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis  
URL: [www.shokubai.org/intern/ICC-Pre/](http://www.shokubai.org/intern/ICC-Pre/)

**6-9 Julho 2008 em Istambul, Turquia**  
9<sup>th</sup> European Conference on Research in Chemical Education  
E: [mehmah@istanbul.edu.tr](mailto:mehmah@istanbul.edu.tr) \* URL: [www.ealice2008.org](http://www.ealice2008.org)

**9-11 Julho 2008 em Barcelona, Espanha**  
4<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids (DSL-2008)  
E: [info@ironix-conferences.com](mailto:info@ironix-conferences.com)  
URL: [www.dsl2008-barcelona.com](http://www.dsl2008-barcelona.com)

**13-18 Julho 2008 em Santiago de Compostela, Espanha**  
IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (IP-COC2008)  
E: [secretary@icpoc2008.org](mailto:secretary@icpoc2008.org) \* URL: [www.icpoc2008.org](http://www.icpoc2008.org)

**13-18 Julho 2008 em Seoul, Coreia**  
14<sup>th</sup> Internacional Congress on Catalysis  
URL: [www.icc2008korea.com](http://www.icc2008korea.com)

**13-18 Julho 2008 em Nagano, Japão**  
Carbon 2008, International Carbon Conference  
URL: [endomoribu.shinshu-u.ac.jp/carbon2008/](http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp/carbon2008/)

**17-19 Julho 2008 em Lisboa**  
6<sup>th</sup> International Vanadium Symposium (V6-2008)  
E: [v6@spq.pt](mailto:v6@spq.pt) \* URL: [www.vanadiumsix.com](http://www.vanadiumsix.com)

**18-22 Julho 2008 em Barcelona, Espanha**  
EuroScience Open Forum 2008  
E: [info@esof2008.org](mailto:info@esof2008.org) \* URL: [www.esof2008.org](http://www.esof2008.org)

**21-23 Julho 2008 em Vila Real**  
CONTROLO'2008 - 8<sup>th</sup> Portuguese Conference on Automatic Control  
E: [controlo2008@utad.pt](mailto:controlo2008@utad.pt) \* URL: [home.utad.pt/controlo2008](http://home.utad.pt/controlo2008)

**28 Julho-1 Agosto 2008 em Gotemburgo, Suécia**  
XXII IUPAC Symposium on Photochemistry  
E: [gust@asu.edu](mailto:gust@asu.edu) \* URL: [photoscience.la.asu.edu/Goteborg2008](http://photoscience.la.asu.edu/Goteborg2008)

**3-8 Agosto 2008 em Pointe aux Piments, Maurícias**  
20<sup>th</sup> International Conference on Chemical Education: Chemistry in the Information & Communications Techno-logies Age (20<sup>th</sup> ICCE)  
E: [p.ramasami@uom.ac.mu](mailto:p.ramasami@uom.ac.mu) \* URL: [www.uom.ac.mu/20icce.htm](http://www.uom.ac.mu/20icce.htm)

**31 Agosto-3 Setembro 2008 em Belfast, Irlanda**  
5<sup>th</sup> International Conference On Environmental Catalysis  
URL: [www.centacat.qub.ac.uk/5icce](http://www.centacat.qub.ac.uk/5icce)

**2-4 Setembro 2008 em Maputo, Moçambique**  
5<sup>o</sup> Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia  
E: [sg@fe.up.pt](mailto:sg@fe.up.pt) \* URL: [paginas.fe.up.pt/clme/2008](http://paginas.fe.up.pt/clme/2008)

**2-6 Setembro de 2008 em Paris, França**  
FEZA 2008, 4<sup>th</sup> International FEZA Conference, "Zeolites and related materials: trends, targets and challenges"  
URL: [www.congres.upmc.fr/feza2008/](http://www.congres.upmc.fr/feza2008/)

**4-6 Setembro 2008 em Braga**  
10<sup>th</sup> International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR 2008)  
E: [chempor2005@eq.uc.pt](mailto:chempor2005@eq.uc.pt)  
URL: [www.deb.uminho.pt/chempor2008](http://www.deb.uminho.pt/chempor2008)

**8-11 Setembro em Namur, Bélgica**  
IMMS 2008, 6<sup>th</sup> International Mesoporous Materials Symposium  
URL: [webapps.fundp.ac.be/imms2008/](http://webapps.fundp.ac.be/imms2008/)

**16-20 Setembro 2008 em Torino, Itália**  
2<sup>nd</sup> EuCheMS Chemistry Congress  
E: [info@euchems-torino2008.it](mailto:info@euchems-torino2008.it) \* URL: [www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)

**29 Setembro-3 Outubro em Malta**  
XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMRE-ACTOR-18  
URL: [www-sbras.nsc.ru/ws/CR-18/index.en.html](http://www-sbras.nsc.ru/ws/CR-18/index.en.html)

**6-10 Outubro 2008 no Porto**  
6<sup>th</sup> Marie Curie Cutting Edge Conference - Stem cells from the Petri dish to the clinical application  
URL: [www.inventscience.org](http://www.inventscience.org)

**12-17 Outubro 2008 em Dalian, China**  
13<sup>th</sup> International Biotechnology Symposium (ISB 2008): 'Biotechnology for the Sustainability of Human Society'  
E: [fwbai@dlut.edu.cn](mailto:fwbai@dlut.edu.cn) URL: [www.ibs2008.org](http://www.ibs2008.org)

**25 Maio-5 Junho 2009 em Braga**  
1<sup>st</sup> Marie Curie Cutting Edge Practical Training Course: "Fabrication and characterisation of tissue engineering scaffolds"  
URL: [www.inventscience.org](http://www.inventscience.org)

Secção compilada por Helder Gomes