

## BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



**Propriedade de**  
Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870 – 1180  
Registo na ERC n.º 125 525  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 110, Julho – Setembro 2008

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

**Editor**  
Jorge Morgado

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

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

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

**Grafismo**  
Paula Martins

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

**Tiragem**  
1850 exemplares

**Preço avulso**  
€ 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

Grupo de Químicos Jovens 3

### ATRACÇÃO QUÍMICA

“Química por Tabela”  
Espectáculo para Comunicação de Ciência 5  
*Paulo J. A. Ribeiro Claro, Brian Goodfellow, Paulo Trincão, Joana Oliveira, M. Valença, T. Pereira, F. Assis, I. Mendes, C. Marques, D. Ferreira, Helena Rodrigues, Miguel Cardoso*

### QUÍMICA E ENSINO

Águas Duras - Uma Actividade Prática de Laboratório 11  
*Mário Valente, Helena Moreira*

### OLHARES QUIRAIS

Newton e a Química Vegetal 19  
*A. M. Amorim da Costa*

### ARTIGOS

Duas Formas Alternativas da Equação de um Balanço Entálpico a um Reactor 27  
*Isabel M. A. Fonseca*

Das Dificuldades da Química Verde aos Segundos Doze Princípios 33  
*Adélio A. S. C. Machado*

Desenvolvimento de Novos Catalisadores para a Produção de Biodiesel 41  
*J. F. Puna, J. F. Gomes, J. C. Bordado*

### QUÍMICA E SOCIEDADE

Químicos em Portugal 45  
*Paulo Ribeiro Claro, Lina Brito*

DESTAQUES 49

AGENDA 52



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

A publicação deste número do QUÍMICA sobrepõe-se ao início do novo ano lectivo.

Este ano, o início das aulas ao nível do Ensino Básico e Secundário (acompanhado do lançamento “com pompa e circunstância” da nova coqueluche do Plano Tecnológico – o Magalhães) decorreu sem grandes perturbações (ou com menor perturbação do que tem acontecido em anos anteriores).

Conhecidos os resultados da 1ª fase do acesso ao Ensino Superior, pode concluir-se que estes foram francamente positivos. A grande maioria das vagas disponíveis foi ocupada: das 50.219 vagas disponíveis, foram ocupadas 44.302 (88,2%). Houve apenas seis cursos a nível do Ensino Universitário e Politécnico que não registaram qualquer entrada, sendo cinco destes em regime pós-laboral.

Este grau de ocupação é superior ao do ano passado. E se a comparação directa entre as notas mínimas de acesso de determinados cursos entre Universidades/Politécnicos pode ser falseada por diferenças das provas de ingresso requeridas, no geral as médias de acesso foram superiores. Os cursos de Química e Física foram menos procurados do que as correspondentes Engenharias. Medicina e cursos em áreas afins continuam a ter médias de acesso exorbitantes! A este panorama não terão sido alheios os resultados obtidos nos exames nacionais de Matemática...

Relacionado com este tema da formação profissional, o Prof. Paulo Claro, secretário-geral da SPQ, publica nesta revista um estudo sobre o número de licenciados na área da Química em Portugal desde 1967 e a sua ocupação profissional.

Para os mais atentos à actualidade científica não terá certamente passado despercebida a inauguração do LHC (“Large Hadron Collider”), o maior acelerador de partículas do mundo, no passado dia 10 de Setembro. O projecto foi iniciado em 1977, tendo custado cerca de 2,95 mil milhões de euros. Este acelerador localizado no CERN-Suíça, destina-se a efectuar estudos de choques de feixes

de protões de energias extraordinariamente elevadas (7 tera electrões volt, TeV). Os físicos procuram desvendar um dos “últimos” mistérios: a existência de uma partícula (de Higgs) considerada essencial para a confirmação do modelo mais consensual de evolução do nosso Universo.

Pretende-se “viajar no tempo”, até muito próximo do “tempo zero” do nosso Universo, através da prossecução de estudos em gamas muito elevadas de energia. Mas, porque as ciências experimentais dependem dos equipamentos, as últimas notícias dão como certo que, após uma semana de testes, a actividade do LHC só será retomada em Fevereiro de 2009. Os físicos do CERN asseguram que o LHC não será a máquina do “fim do mundo”, como alguns cientistas anteciparam em notícias mais sensacionalistas, podendo antes transportar-nos para o seu início.

Neste número do QUÍMICA queria realçar as seguintes contribuições: uma Actividade de Laboratório proposta em torno do efeito do dióxido de carbono sobre a dureza das águas; um artigo dedicado a uma faceta menos conhecida de Newton – a sua actividade alquimista; e um outro artigo sobre as dificuldades de implementação dos princípios da Química Verde e a expansão desses mesmos princípios (passando a incluir mais doze).

Na secção “Atracção Química” são apresentadas várias experiências de divulgação da Química que têm vindo a ser desenvolvidas na Universidade de Aveiro. Dada a sua simplicidade e espectacularidade, esperamos que possam ser reproduzidas em muitas Escolas.

Com o iniciar de um novo ano lectivo, este é um desafio que lançamos !

Boa Leitura !

## GRUPO DE QUÍMICOS JOVENS



### European Young Chemists Network (EYCN).

No passado mês de Setembro, durante o 2º Congresso da *European Association for Chemical and Molecular Sciences* (EuCheMs) que se realizou em Turim, Itália, decorreu mais uma reunião da *European Young Chemists Network* (EYCN) da qual o Grupo de Químicos Jovens (GQJ) da SPQ é membro.

A reunião tinha como tema "Between science and industry" e contou com a presença de dois oradores vindos do meio industrial: o Prof. Michael Dröschner, director de inovação e gestão química da EVONIK, e o Dr. Ger not Klotz, director executivo de inovação e desenvolvimento do *European Chemical Industry Council* (CEFIC).

Ambos proferiram apresentações mostrando a importância dos recursos humanos qualificados, especialmente os jovens cientistas e engenheiros, na estrutura de Investigação e Desenvolvimento das suas instituições.

Durante o workshop, foi apresentada a *ResearchGATE* ([www.researchgate.net](http://www.researchgate.net)), a primeira rede social para investigadores. Na parte final da reunião, houve ainda tempo para debater alguns planos futuros da EYCN, com especial ênfase para o seu primeiro congresso a realizar em Março do próximo ano em Essen (Alemanha).

### European Young Chemists Award.

O congresso da EuCheMs teve outra iniciativa exclusiva para Jovens Químicos: o 2º *European Young Chemists Award*.

Este prémio destina-se a premiar jovens químicos, com idade inferior a 35 anos, pelo seu trabalho de investigação.

Foram submetidas perto de 100 candidaturas, e escolhidos 15 finalistas para apresentarem os seus trabalhos durante o congresso da EuCheMs.

Entre os finalistas encontrava-se o nosso colega Luís Branco do *REQUIMTE/FCT-UNL*. O júri decidiu atribuir o primeiro prémio a Fábio Arnesano da Universidade de Bari, Itália, pelo seu

trabalho "Copper-triggered aggregation of Ubiquitin".



### Grupo de Químicos Jovens.

O GQJ vai realizar a sua primeira actividade em Outubro, o 1º *Portuguese Young Chemists Meeting* (1PYCheM). No encontro haverá espaço para discutir estratégias para o futuro, bem como apelar aos interessados em promover a Química para se juntarem à equipa do GQJ.

Para poder ser membro do GQJ, terá de ter menos do que 35 anos e fazer chegar a sua intenção à sede da SPQ através de fax (217 952 349) ou email ([sede@spq.pt](mailto:sede@spq.pt)).

Carlos Baleizão

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### FUNGO DEGRADA LENHINA

No interior de um escaravelho longicórnio descobriu-se um fungo que ajuda o insecto a digerir lenhina (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** (2008) 12932). Esta descoberta pode conduzir ao desenvolvimento de processos mais eficientes e menos agressivos de conversão de vegetais em biocombustíveis.

A lenhina é uma macromolécula aromática natural que protege a celulose e a hemicelulose das plantas de ataques microbianos. Desta forma também dificulta o acesso aos açúcares contidos no interior da matriz celulósica e a sua possível conversão em biocombustíveis.

Ming Tien, professor de bioquímica e biologia molecular na *Pennsylvania State University*, e seus colegas, alimentaram escaravelhos longicórnios asiáticos e térmitas *dampwood* do Pacífico (termopsidae) com madeira.

A análise das fezes por pirólise termoquímica com hidróxido de tetrametilamónio demonstrou que a lenhina sofreu despolimerização e desmetilação em ambas as espécies. No caso da térmita, os investigadores também observaram hidroxilação do anel aromático.

Tien e os seus colegas identificaram o fungo encontrado no escaravelho mas ainda não o detectaram na térmita. Para além disso constataram que

as modificações químicas que levam à degradação da lenhina no escaravelho são semelhantes às alterações reportadas em estudos anteriores de degradação de lenhina por fungos *white-rot*. Os investigadores sugerem que enzimas produzidas em conjunto por fungos e bactérias estão na origem da capacidade de alguns insectos digerirem a lenhina. (adaptado do artigo "Fungus Degrades Lignin in Bug Guts" de Rachel Petkewich publicado em 4/09/2008 no site *Chemical & Engineering News*: <http://pubs.acs.org/cen/news/news.html>).

Paulo Brito

## Most accessed articles 9/2006 – 8/2007

### Cu<sup>I</sup>-Catalyzed Alkyne–Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective

V. D. Bock, H. Hiemstra,  
J. H. van Maarseveen

*Eur. J. Org. Chem.* 2006, pp. 51–68

### Recent Advances in Asymmetric Organocatalytic 1,4-Conjugate Additions

S. B. Tsogoeva

*Eur. J. Org. Chem.* 2007, pp. 1701–1716

### Asymmetric Ring-Opening of Epoxides and Aziridines with Carbon Nucleophiles

M. Pineschi

*Eur. J. Org. Chem.* 2006, pp. 4979–4988

### Gold-Catalyzed Hydroamination of C–C Multiple Bonds

R. A. Widenhoefer, X. Han

*Eur. J. Org. Chem.* 2006, pp. 4555–4563

### Organocatalytic Synthesis of Drugs and Bioactive Natural Products

R. M. de Figueiredo, M. Christmann

*Eur. J. Org. Chem.* 2007, pp. 2575–2600

Articles were downloaded ca. 500,000  
times in the last 12 months by scientists  
in over 120 countries. *EurJOC* is among  
the top ten most frequently visited  
journals in Wiley InterScience.

For more information please visit:

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

Subscribe now!

Please send an e-mail to:

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

(North and South America)

[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

(Germany/Austria/Switzerland)

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

(all other areas)

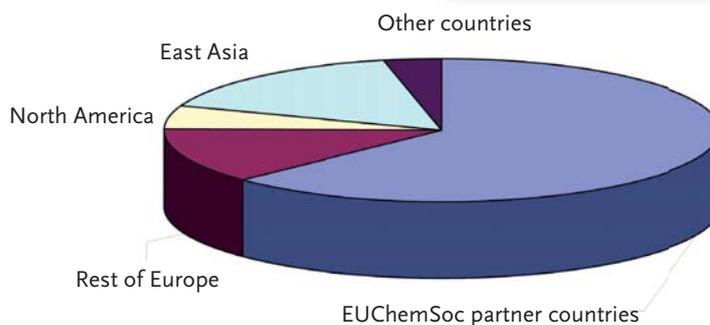


**WILEY-VCH**

# Made in Europe for the World

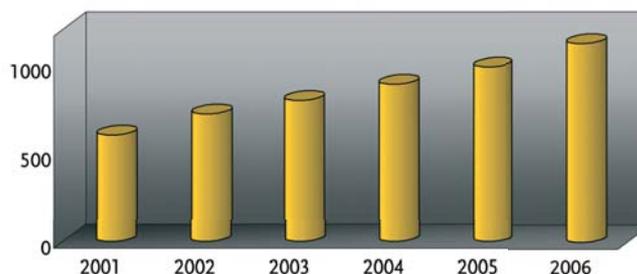


## Geographical distribution of published articles 2006



## Manuscripts received 2001–2006

Since 2002, *EurJOC* has seen an average yearly increase of 11 % in manuscripts submitted.



## *EurJOC* Facts

- ISI Impact Factor (2006): 2.769  
*EurJOC* ranks 18th of 56 journals included in the category “Chemistry, Organic” in the Journal Citation Reports® (ISI Web of Knowledge<sup>SM</sup>). The Median Impact Factor in this category is 1.894 and the Aggregate Impact Factor is 2.564.
- Increased frequency in 2007: 36 Issues
- Owned and supported by the 13 national chemical societies of EUChemSoc (Editorial Union of Chemical Societies)



## *EurJOC* offers:

- **RSS Feeds:** be automatically informed of new articles as soon as they are published online in EarlyView
- Citation tracking
- **Backfiles (Liebigs Annalen 1832-1997)**
- Attractive personal subscription rates for society members

18-1080096E

## “QUÍMICA POR TABELA” ESPECTÁCULO PARA COMUNICAÇÃO DE CIÊNCIA

PAULO J.A. RIBEIRO CLARO<sup>1</sup>, BRIAN GOODFELLOW<sup>1</sup>, PAULO TRINCÃO<sup>2</sup>, JOANA OLIVEIRA<sup>2</sup>, M. VALENÇA<sup>2</sup>, T. PEREIRA<sup>2</sup>, F. ASSIS<sup>2</sup>, I. MENDES<sup>2</sup>, C. MARQUES<sup>2</sup>, D. FERREIRA<sup>2</sup>, HELENA RODRIGUES<sup>2</sup> E MIGUEL CARDOSO<sup>2</sup>



*Química por Tabela é um espectáculo que pretende contribuir para a comunicação e divulgação da Ciência / Química, a partir de uma abordagem não-formal. O espectáculo é actualmente constituído por treze experiências, escolhidas por serem visualmente apelativas e permitirem interação com o público. Para cada experiência foi desenvolvido um enquadramento cénico próprio, um guião de representação, e textos de explicação do fenómeno observado. Como as experiências apresentam diferentes níveis de complexidade na sua execução e nos princípios científicos subjacentes, permitem a adaptação a diferentes públicos – embora o público-alvo seja a população escolar que visita o Centro Ciência Viva de Aveiro. Das mais de 50 apresentações já realizadas, constata-se a excelente receptividade de públicos em faixas etárias que vão do pré-escolar à 3ª idade.*

### INTRODUÇÃO

A forma como os jovens vêem a Química é cada vez mais deturpada e descontextualizada da realidade. Encaram-na como uma disciplina muito teórica, feita só de fórmulas e nomes de substâncias estranhas e que não se concretizam no seu quotidiano.

De facto, e infelizmente, para muitos alunos do ensino secundário, a Química é assim mesmo. As escolas – por falta de condições físicas, pelo elevado número de alunos por turma, pela importância reduzida atribuída ao trabalho laboratorial, ou mesmo por falta de motivação dos professores – nem sempre reúnem condições para a realização de todas as actividades experimentais desejadas, fundamentais enquanto elemento motivador e “vinculado aos sentidos”[1], mas também como metodologia de ensino e aprendizagem, pela verificação de hipóteses e análise de resultados.

Apesar da progressiva implantação do paradigma C.T.S.A. (Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente), o qual procura relacionar as competências a desenvolver em cada ciclo de ensino com o quotidiano do aluno, a Química atravessa, ainda, uma crise comprovada pelo decréscimo de inscrições em cursos de Química nas universidades portuguesas.

Torna-se, assim, evidente a necessidade de fazer algo mais para salientar a importância da ciência na sociedade e da Química, em particular, no quotidiano do aluno. Importa procurar formas cativantes de comunicar Química. A realização de actividades experimentais entusiasma os alunos, prende-lhes a atenção e desperta-lhes o interesse, levando-os a envolverem-se nos procedimentos e desejarem torná-los como seus. Tal facto é aproveitado como uma ferramenta facilitadora do processo ensino-aprendizagem [2]. A utilização de demonstrações de Química como veículo de promoção e divulgação da ciência – e de despertar a curiosidade e incentivar o interesse dos alunos e do cidadão em geral – tem recebido a atenção de inúmeros autores, reflectindo-se na publicação de livros especializados [3-6], no desenvolvimento de sítios da internet dedicados [7-10] e em publicações diversas [11-14].

Foi exactamente neste contexto que nasceu o “Química em Espectáculo!!!”[15], a partir do qual foi desenvolvida a actividade “Química por Tabela” (versão desenvolvida por colaboração entre a Fábrica – Centro Ciência Viva de Aveiro e o Departamento de Química da Universidade de Aveiro). Neste “espectáculo” são exploradas reacções com efeitos visuais apelativos, num fundo cénico de luz, som e imagem.

Além da comunicação de ciência, o seu objectivo é mostrar que a partir da realização de experiências simples também se pode aprender, num

registo que se pretende sempre agradável. Ao longo de 45-50 minutos, o público é convidado a participar numa sequência de 13 transformações químicas ou físicas, para as quais é dada a explicação pelos dois apresentadores, licenciados em química, que procuram uma aproximação da ciência ao público em geral (mas principalmente ao escolar), promovendo a sua participação nas actividades. Também a introdução de animações ao longo de cada experiência permite a melhor percepção das reacções envolvidas e qual o elemento químico preponderante em cada reacção. A ponte entre a ciência e o quotidiano é constantemente procurada, integrando as diferentes designações técnicas e científicas na realidade do público.

A explicação de cada experiência – ou desafio aos estudantes para que procurem a explicação posteriormente, quer a partir de pistas fornecidas quer questionando o seu professor (ao qual é fornecido um texto de apoio) – é uma componente fundamental desta actividade. De facto, a Química não deve ser reduzida a puro entretenimento. Segundo Rayner-Canham [10, 16], a apresentação da Química sob a forma de “Química divertida” ou de “magia Química” transporta uma mensagem que pode ser bastante contraproducente para a imagem que se pretende transmitir: como ciência, a Química “é uma tentativa séria de explicar a realidade” e as demonstrações devem ser sempre acompanhadas de explicações científicas. De outro modo, cria-se a confusão entre ciência e pseudo-

<sup>1</sup> Departamento de Química/CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> Fábrica - Centro Ciência Viva de Aveiro, 3810-171 Aveiro, Portugal

ciência, já que “para o cidadão comum pode não haver muita diferença entre transformar uma moeda de cobre em ‘prata’, ou dobrar uma colher metálica com o poder da mente...” [10, 16].

Tendo por base o conjunto de experiências e demonstrações “Química em Espectáculo!!!”[15], a equipa de desenvolvimento de actividades da Fábrica organizou e produziu o “Química por Tabela” com a colaboração de especialistas de artes cénicas, sonoplastia e desenho de luz, visando dar ao espectáculo um carácter mais elaborado e torná-lo um cartaz em cine-teatros e/ou concursos nacionais e internacionais da especialidade: guião, apresentação (formação teatral), desdobrável de apoio aos professores, explicações, desenho de luz, animações, música, regras de segurança, gestão dos laboratórios, desenvolvimento de novas experiências, planeamento e aprovisionamento de materiais e reagentes e processos de tratamento de resíduos.

As treze experiências apresentadas – que envolvem reacções de oxidação-redução, complexação, combustão, ácido-base e quimioluminescência, mas também processos de transformação física – são identificadas por designações que fazem parte do espectáculo:

### 1) Queimar dinheiro

*É pedida ao público uma nota de qualquer valor (quanto mais elevado melhor), a qual é embebida no “líquido para queimar dinheiro” e depois ateadada. Em condições de baixa luminosidade, vê-se a chama (azul e amarela) a envolver a nota, que contudo não sofre qualquer dano e é devolvida intacta ao seu dono.*

O “líquido para queimar dinheiro” é uma mistura etanol/água a 50% v/v (com algum cloreto de sódio). A nota não sofre qualquer dano, uma vez que apenas o álcool arde (o ponto de ebulição do etanol é 78°C e o seu ponto de ignição é 12°C) enquanto a água protege o papel. A cor amarela da chama resulta da presença de iões sódio na solução.

### 2) Gelo seco a cores

*A cinco provetas de 1L cheias com soluções coradas (carmim, amarelo, verde, azul, violeta) são adicionados pedaços de ‘gelo seco’ (dióxido de carbono no estado sólido). Liberta-se um “fumo branco” em cada proveta, enquanto as soluções mudam gradualmente de cor (carmim a incolor, amarelo a vermelho, etc...). Por adição de algumas gotas de um desentupidor de canos comercial (solução alcalina), as cores originais são restauradas (dependendo da quantidade de ‘gelo seco’ ainda presente, pode ocorrer nova mudança de cor).*

A sublimação do dióxido de carbono provoca o arrefecimento do ar, criando o “fumo branco” por condensação da humidade ambiente. A reacção entre o dióxido de carbono e a água leva à formação de bicarbonato e protões, (equação 1), com a consequente descida do valor do pH e mudança de cor do indicador.



Quando se adiciona o líquido desentupidor de canos (solução básica), o valor de pH sobe e a cor das soluções volta à inicial. Esta experiência poderá ser “reutilizada” no mínimo 10 vezes, sem necessidade de novas soluções de indicador. Os indicadores utilizados nesta experiência são: fenolftaleína, vermelho de metilo, vermelho de cresol e azul de bromotimol.

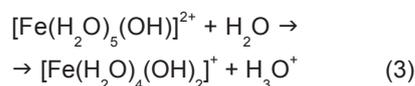
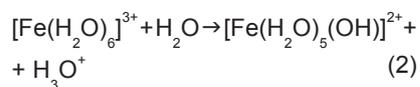
Quando não há disponibilidade de dióxido de carbono sólido, a experiência pode ser efectuada com pastilhas de sais ácidos (facilmente adquiridas em farmácias: Alka-Seltzer, Aspirina C efervescente, etc...). O aspecto visual não é tão espectacular – por ausência dos “fumos” – mas as alterações de cor também são obtidas.

### 3) Cinco cores numa solução

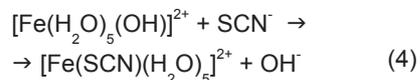
*Uma solução é transferida sucessivamente entre cinco copos. A solução é inicialmente incolor e muda para carmim no 2º copo, para amarelo no 3º copo, para vermelho no 4º copo e para azul-escuro no 5º copo.*

A solução incolor do primeiro copo (800mL água + 5 gotas de indicador) contém o indicador fenolftaleína, incolor numa solução de pH < 8,2, que muda para carmim na presença da solução básica de pH > 8,2 existente no segundo copo (400mL água + 10 gotas de carbonato de sódio 5%).

No terceiro copo (20 gotas de cloreto de ferro (III) 50%) os iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  libertados por hidrólise do sal de ferro (III) fazem baixar o pH da solução, promovendo a perda de cor da solução de fenolftaleína; ao mesmo tempo, a solução muda para amarelo devido à presença das espécies de ferro hidrolisadas (equações 2 e 3):



No quarto copo (400mL água + 15 gotas de tiocianato de amónio 30%) os sais de ferro (III) formam complexos com os iões  $\text{SCN}^-$ , que dão à solução a cor vermelho-alaranjada (equação 4).



No quinto copo (400mL água + 15 gotas de hexacianoferrato de potássio 5%) a extrema estabilidade do complexo  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  – o “Azul da Prússia” – domina as espécies em solução.

### 4) Semáforo químico

*É preparada uma solução perante a audiência, anunciando que se trata de um ‘semáforo químico’. A solução é inicialmente verde mas em cerca de 20-30 segundos muda para vermelho e depois para amarelo. Ao ser despejada noutra copo a solução retorna a cor verde, reiniciando o ciclo. O processo pode ser repetido algumas vezes (as cores tornam-se mais ténues a cada ciclo) permitindo boa interacção com o público, sempre surpreendido com o retornar da cor verde.*

O corante azul “índigo carmim” (indicador de oxidação-redução) é extremamente sensível ao oxigénio existente no ar sendo, por isso, facilmente

oxidado. Na solução (500mL glucose 20% + 114 mL hidróxido de sódio 30% + índigo carmim) o indicador é reduzido de forma lenta pela glucose (vermelho, depois amarelo) e oxidado de forma rápida pelo oxigénio solubilizado durante a transferência da solução (que retoma a cor verde).

## 5) Quebrar borracha

*Um tubo de borracha, claramente flexível à temperatura ambiente, torna-se rígido após ser mergulhado em azoto líquido – e pode ser partido em pequenos pedaços.*

O azoto líquido tem um ponto de ebulição de -196°C. As propriedades dos materiais a essa temperatura são alteradas, nomeadamente por aumento da eficácia das forças intermoleculares. A baixa temperatura as cadeias poliméricas ficam mais próximas, havendo um aumento das interacções intermoleculares – da qual resulta a perda de flexibilidade do material.

## 6) Encher balões

*Para encher balões “como um químico” não é necessário soprar: cada balão é adaptado a um copo Kitasato, o qual é rolhado após adição de alguns centilitros de azoto líquido. Os balões enchem em menos de 1 minuto.*

*Se não estiverem presos ao Kitasato os balões libertam-se e circulam pela sala enquanto esvaziam. Os balões bem presos que não forem retirados do respectivo Kitasato acabam por rebentar ruidosamente, para gáudio da audiência. Embora concebida para audiências de 3-6 anos de idade esta demonstração tem-se revelado um sucesso para todas as idades.*

O azoto líquido em contacto com o vidro à temperatura ambiente entra em ebulição (p.e. -196°C) produzindo, conseqüentemente, o gás necessário para encher balões (equação 5).



## 7) Quimioluminescência (com ésteres de oxalato)

*Os reagentes são misturados num Erlenmeyer obtendo-se uma solução de*

*cor laranja que, em condições de baixa luminosidade, brilha suavemente. Por adição de um catalisador a emissão aumenta significativamente, iluminando o rosto do apresentador. A emissão pode perdurar cerca de três horas.*

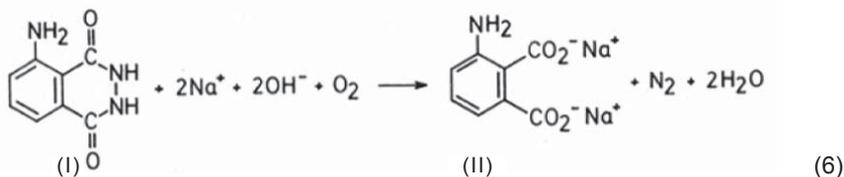
Os reagentes são peróxido de hidrogénio 30% e éster de ácido oxálico em solução de etilenoglicol. O mecanismo exacto da reacção não é conhecido. É admitido que os ésteres de oxalato são primeiro oxidados pela água oxigenada e depois convertidos para dióxido-etanodiona. Este último composto forma um complexo de transferência de carga com o corante, e o complexo decompõe-se para dar origem a dióxido de carbono e ao corante em estado electrónico excitado. A luz é emitida quando as moléculas do corante voltam ao estado fundamental.

A acção catalítica do salicilato é visível pelo aumento do brilho quando pequenas quantidades do sal alcalino são adicionadas à mistura.

## 8) Quimioluminescência (com luminol)

*Os reagentes, em solução aquosa, são colocados em dois funis de decantação ligados a um tubo de vidro em espiral. Quando se abrem as torneiras a reacção inicia-se e a mistura percorre o tubo de vidro, sendo recolhida num copo que contém alguns miligramas de fluoresceína. Em condições de baixa luminosidade, a espiral ilumina-se com a luminescência azul característica do luminol, enquanto a solução no copo emite a luminescência verde característica da fluoresceína.*

O luminol (I), em solução alcalina, exibe quimioluminescência na presença de água oxigenada (oxidante). A intensidade pode ser aumentada por catalisadores como  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , que também aumentam a rapidez do decaimento da emissão de luz. Durante a reacção, o luminol é convertido a sal dissódico do ácido 3-aminofáltico (II) (equação 6).



A adição de fluoresceína à mistura de reacção resulta numa emissão de coloração amarela-esverdeada, devido a emissão de fluorescência da fluoresceína. Neste caso ocorre uma transferência de energia do aminofaltato (II) excitado para a fluoresceína, gerando o estado excitado desta última, o qual decai para o estado fundamental, acompanhado pela emissão de fluorescência.

## 9) As cores da Tabela Periódica

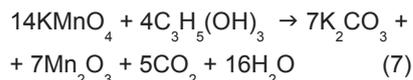
*Utilizando pulverizadores de pressão e um isqueiro, são produzidas longas chamas coloridas (amarelo, vermelho, verde, violeta, etc).*

A combustão das soluções de metanol com diferentes sais permite observar os espectros de emissão atómica (Na - amarelo, Sr - vermelho, Ba - verde, etc., espécies usadas no “fogo de artifício”). Tal como na produção de “fogo de artifício” tem de ser evitada a contaminação das soluções pelo ião sódio, já que a forte emissão amarela deste ião se sobrepõe a todas as outras.

## 10) Fogo sem fósforos

*Num cadinho, são colocados 5g de permanganato de potássio, sobre os quais se derramam 5 mL de glicerol. Após cerca de 10-15 segundos em que “nada acontece” (será que a experiência falhou?) nota-se a libertação de um fumo branco, seguido de imediato por labaredas.*

A oxidação da glicerina por acção do permanganato de potássio (equação 7) inicialmente é um processo lento, mas vai acelerando à medida que o sistema aquece e eventualmente entra em combustão.



Recomenda-se a utilização de papel de filtro para forrar o interior do cadinho, já que a combustão do papel amplifica a visibilidade das chamas.

## 11) Fogo com água

*Num almofariz misturam-se, cuidadosamente, 2 g de zinco, 2 g nitrato de amónio, 0,5 g cloreto de amónio e 0,25g de nitrato de bário. A mistura é transferida para um cadinho e é-lhe adicionada 1 ou 2 gotas de água. A irrupção de uma chama verde é observada após alguns segundos.*

A água é o meio que promove a existência de iões em solução de forma a promover uma reacção de oxidação-redução, extremamente exotérmica, entre o pó de zinco e o nitrato de amónio (que fornece o oxigénio e oxida o Zn a ZnO). A presença de cloreto de amónio acelera a reacção. A cor verde é devida à presença de nitrato de bário (opcional).

## 12) Tintas invisíveis

*Um cartaz “em branco” é pulverizado com uma solução, fazendo surgir textos ou desenhos em tons de azul escuro e vermelho acastanhado.*

O cartaz é antecipadamente pintado com soluções incolores de tiocianato de amónio e hexacianoferrato de potássio. As cores surgem quando a superfície do cartão é borrifada com uma solução de cloreto de ferro (III), devido ao aparecimento dos complexos:

Vermelho – complexos  
 $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Azul escuro - complexo  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$   
 (“Azul da Prússia”)

## 13) Esferovite desaparecida

*Um copo de grande dimensão, cheio de flocos de esferovite, é despejado na boca de um boneco de dimensão muito inferior mas que se mostra insaciável, “consumindo” toda a esferovite.*

A esferovite é poliestireno expandido e o seu volume resulta essencialmente do ar incorporado na expansão do polímero. Como o poliestireno é muito solúvel em acetona, a solubilização é acompanhada pela redução do volume devido à libertação do ar. O “boneco insaciável” contém um copo com 100 mL de acetona, suficiente para solubilizar um grande volume de esferovite.

## Avaliação pelo público

Desde a sua estreia em 8 de Fevereiro de 2008 (aproveitando o 174º aniversário do nascimento de Mendeleev), foram já realizados 45 espectáculos no Centro Ciência Viva de Aveiro, nos quais participaram cerca de 2200 pessoas, de todas as idades, apesar de predominar o público em idade escolar. Foi também já apresentado em Escolas, Feiras de Ciência, Centros Sociais, e empresas da região, deste modo atingindo também públicos que normalmente não visitam centros de ciência.

No final de alguns espectáculos foi distribuído um questionário com o objectivo de ter a noção da avaliação que o público faz às experiências realizadas e ao formato da apresentação, e assim ter a percepção de como fazer evoluir este projecto.

No seu conjunto, a actividade é avaliada com 3,67 numa escala de satisfação de 0 a 4. As experiências individualmente são classificadas no intervalo 2,96-3,67, na mesma escala.

Da análise dos inquéritos constata-se que há 3 experiências particularmente apreciadas pelo público: “Semáforo químico”, “Fogo com água” e “Quimio-luminescência (com luminol)”. A experiência “Semáforo químico” é eleita como a mais interessante (3,67/4) devido à alternância cíclica entre as suas três cores, associadas às cores de um semáforo de trânsito. A experiência “Quimio-luminescência (com luminol)” é a segunda com melhor avaliação (3,66/4) surpreendendo o público pela emissão de “luz fria”, num espaço circundante escurecido. A experiência “Fogo com água” (3,49/4) é sempre muito apelativa para os jovens devido a ser uma reacção violenta, quase explosiva, da qual resulta uma chama de cor verde. No extremo oposto encontra-se a experiência “Tintas invisíveis” (2,83/4), para a qual não foi ainda encontrado o aproveitamento mais adequado.

Tendo em conta que a realização de experiências demonstrativas e interactivas é um modo não-formal de comunicação de ciência, neste caso Química, promovendo o processo ensino-aprendizagem, privilegiando a

imaginação e a criatividade, considera-se que o espectáculo “Química por Tabela” é uma mais-valia no processo de divulgação de Química. Prova disso são algumas das respostas dadas nos inquéritos, que seguidamente se citam:

“Gostei da forma de apresentação, divertida. Ajudou-me a gostar mais da química porque não conhecia muitas reacções”. [Estudante 11º ano]

“Gostei muito do show, está bem conseguido e é bastante educativo. As experiências são visualmente bonitas e apelam à curiosidade científica”. [Professor 1º Ciclo]

“... Penso que esta actividade ajuda a desenvolver competência a nível das aprendizagens nestas áreas, apresentada num contexto não-formal, que motiva o participante...” [Professor 1º Ciclo]

“Muito interessante ver como a Química se pode transformar em espectáculo. Uma excelente forma de tornar esta ciência acessível a todos!...” [Professor do Ensino Secundário - Biologia]

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Giordan, “O papel da experimentação no ensino de ciências”, *Química Nova na Escola* (1999) 43.
- [2] F.F. da Silva, “Experimentos demonstrativos no Ensino da Química: uma visão geral”, *Química Nova*, 2007.
- [3] H. W. Roesky, “*Spectacular Chemical Experiments*”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007.
- [4] C. Schrempf, “*Bangs, Flashes, and Explosions*”, ExploScience Publications, Alta Loma, California, 2007.
- [5] K. Hutchings, I. Bertin, “*Classic Chemistry Experiments*”, Royal Society of Chemistry, 2000.
- [6] B. Z. Shakhshiri, “*Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*”, vol. 1 a 4, The University of Wisconsin Press, 1981-1992.
- [7] UoL Department of Chemistry, Delights of Chemistry - Uma colecção de experiências de salão, incluindo fotografias e animações. As descrições, muito pormenorizadas, merecem por si só uma visita já que permitem reproduzir facilmente as experiências.  
<http://www.chem.leeds.ac.uk/delights/> [visitado em Set. 2008]
- [8] EaPSR Council, “Making the Chemical Connection” - *Chemical Connection* é um projecto que leva workshops e pa-

lestras de Química, divertidas e excitantes, a escolas e comunidades muito afastadas das universidades.

<http://www.chemicalconnection.org.uk/> [visitado em Set. 2008]

[9] T. Lister, "Classic Chemical Demonstrations", Royal Society of Chemistry, 1996.

[10] G. Rayner-Canham, "Chemistry's Everywhere! Show" – Esta apresentação pretende estabelecer uma ligação entre os princípios químicos ensinados nos últimos anos do ensino secundário e a aplicação destes princípios no dia-a-dia. <http://www.swgc.mun.ca/chem/Pages/chemshow.aspx> [visitado em Set. 2008]

[11] A. Arroio, K. M. Honório, K. C. Weber, P. Homem-de-Mello, M. T. D. P. Gambardella, A. B. E. D. da Silva, "The chemistry show: Motivating the scientific interest", *Química Nova* **29** (2006) 173-78.

[12] J. A. Vanin, "Picturing the Chemical Relevance", *Journal of Chemical Education* **68** (1991) 652-54.

[13] M. D. C. Galiazzi, F. P. Gonçalves, "The pedagogical nature of experimental activities: Research in a teaching credentials course in chemistry", *Química Nova* **27** (2004) 326-31.

[14] A. E. Fenster, J. A. Schwarcz, D. N. Harpp, "Chemistry for the Public .3.

The World of Chemistry - a Course for All", *Journal of Chemical Education* **70** (1993) 819-21.

[15] P. Ribeiro Claro, B. J. Goodfellow, "Química em Espectáculo!!!", 2004 - Sequência encenada de reacções químicas utilizada em recepções de alunos (visitas de escolas, olimpíadas de química, semana da ciência e tecnologia, início do ano lectivo, etc.) no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

[16] G. Rayner-Canham, "A chemistry show without the magic", *Canadian Chemical News*, 1 de Março (1998).

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### METANO "EM PÓ"

O gás natural tornou-se uma fonte de energia importante, sendo o metano o principal componente. O transporte do metano (e do gás natural) é habitualmente feito em gasodutos de alta pressão. Este processo de transporte é dispendioso e comporta bastantes riscos.

Uma equipa de cientistas britânicos, da Universidade de Liverpool, liderada por Andrew Cooper, desenvolveu um método que pode permitir o transporte do metano sob a forma de pó (*Journal of the American Chemical Society*, **130** (2008) 11608-9)! A equipa desenvolveu um pó de "água seca" que possui uma elevada capacidade de fixar o metano, através da formação de "hidratos de gás metano".

Hidratos de gás natural e hidratos de gás metano formam-se naturalmente quando se mistura o gás com água a alta pressão e baixa temperatura.

Por este motivo, existem enormes reservas naturais de hidratos de gás natural em zonas profundas dos oceanos. Há estudos tendentes a explorar este filão energético. Contudo, além da dificuldade de recolha há ainda os problemas da sua estabilização e transporte.

Por outro lado, com o aquecimento global aumenta o risco da sua decomposição com a conseqüente libertação dos gases, os quais, por provocarem

efeito de estufa, podem contribuir para um acentuar do aquecimento global.

Os hidratos de gás são compostos cristalinos não estequiométricos. Formam-se por arrefecimento de misturas de água e gás sob pressão ou por reacção do gás com gelo pré-formado. Trata-se de um fenómeno interfacial. Por essa razão, um aumento da área de contacto entre as moléculas de água e o gás facilita a sua formação.

O suporte em pó desenvolvido pela equipa de Liverpool, designado por "água seca", consiste em gotículas de água, rodeadas por nanopartículas hidrofóbicas de sílica. Com esta estrutura evita-se que as gotículas de água coalesçam, conseguindo assim maximizar a área superficial da água.

A versão macroscópica deste material são as gotas de água dispersas em terra seca, em que aquelas ficam recobertas com grãos de pó. A preparação consiste em misturar, a grande velocidade, as partículas de sílica com água em atmosfera normal (num misturador normal). Obtém-se assim um pó (com grãos de cerca de 20 micron). Se for esfregado sobre a pele, o pó de "água seca" desfaz-se, dando a sensação de frio, devido à libertação da água.

Os investigadores verificaram que por mistura do pó de "água seca" com metano ocorria a formação de hidrato de gás metano a temperaturas inferiores

a 279 K ( $\approx 6^\circ\text{C}$ ). Por aquecimento, o hidrato começa a decompor-se, com a libertação do metano, a cerca de 277,5 K, processo que se completa a 290,5K. Os resultados publicados mencionam que este hidrato se mantém estável se for mantido a cerca de 203K ( $\approx -70^\circ\text{C}$ ), embora pareça haver desenvolvimentos recentes que garantem a estabilidade do hidrato à temperatura ambiente.

Refira-se que 6 g deste material conseguem armazenar um litro de gás metano.

Esta forma de armazenar o metano, além de perspectivar a possibilidade de efectuar o transporte desde campos remotos de onde o uso de gasodutos é inviável, poderá facilitar a sua utilização em veículos movidos a gás (metano). (Adaptado de *Nature News de 3 de Setembro*).

JM

### A QUÍMICA DA ENERGIA SOLAR



A primeira bateria solar da Bell em Americus, Geórgia (Crédito da imagem: Bell Labs)

Os primórdios da História da energia solar estão marcados pela serendipidade. O efeito fotovoltaico foi observado em 1839 pelo físico francês, Alexandre Edmond Becquerel, que também observou pela primeira vez o paramagnetismo do oxigénio líquido. Um muito jovem Becquerel conduzia experiências electroquímicas quando, por acaso, verificou que a exposição à luz de eléctrodos de platina ou de prata dava origem ao efeito fotovoltaico.

A serendipidade foi igualmente determinante na construção da primeira célula fotovoltaica. Numa carta a Latimer Clark, datada de 4 de Fevereiro de 1873, Willoughby Smith descreve como descobriu o efeito fotovoltaico no selénio:

*«Being desirous of obtaining a more suitable high resistance for use at the Shore Station in connection with my system of testing and signalling during the submersion of long submarine cables, I was induced to experiment with bars of selenium - a known metal of very high resistance. I obtained several bars, varying in length from 5 cm to 10 cm, and of a diameter from 1.0 mm to 1.5 mm. Each bar was hermetically sealed in a glass tube, and a platinum*

*wire projected from each end for the purpose of connection. (...) While investigating the cause of such great differences in the resistance of the bars, it was found that the resistance altered materially according to the intensity of light to which they were subjected.»*

Na sequência desta descoberta, Adams e o seu aluno Richard Day desenvolveram em 1877 o primeiro dispositivo sólido de fotoprodução de electricidade, um filme de selénio depositado num substrato de ferro em que um filme de ouro muito fino servia de contacto frontal. Este dispositivo apresentava uma eficiência de conversão de aproximadamente 0,5%.

Charles Fritts duplicou essa eficiência para cerca de 1% uns anos depois construindo as primeiras verdadeiras células solares.

Estes dispositivos eram baseados igualmente em selénio, os primeiros constituídos por selénio com um filme muito fino de ouro e as primeiras células de grande área entre sanduiches de selénio entre duas camadas muito finas de ouro e outro metal.

No entanto, não eram as propriedades fotovoltaicas do selénio que excitavam a imaginação da época mas sim a sua fotocondutividade, isto é, o facto de a corrente que passava através do selénio ser proporcional à radiação incidente e dependente do comprimento de onda de uma forma que o tornava muito atractivo para medir a intensidade da luz em fotografia. E de facto, estes dispositivos encontraram a sua primeira aplicação nos finais do século XIX pela mão do engenheiro alemão Werner Siemens (o fundador do império industrial homónimo) que os comercializou como fotómetros para máquinas fotográficas.

Embora tenha sido Russell Ohl o inventor da primeira célula solar de silício, considera-se que a era moderna da energia solar teve início em 1954

quando Calvin Fuller, um químico dos *Bell Laboratories* em Murray Hill, New Jersey, nos Estados Unidos da América, desenvolveu o processo de dopagem do silício (que consiste na introdução de átomos com diferente número de electrões de valência).

Fuller partilhou a sua descoberta com o físico Gerald Pearson, seu colega nos Bell Labs e este, seguindo as instruções de Fuller, produziu uma junção p-n mergulhando a barra de silício dopado (com um elemento doador electrónico) num banho de lítio.

Ao caracterizar electricamente a amostra, Pearson descobriu que esta exibia comportamento fotovoltaico e partilhou a descoberta com ainda outro colega, Daryl Chapin, que tentava infrutiferamente arranjar uma alternativa para as baterias eléctricas que alimentavam redes telefónicas remotas.

As primeiras células fotovoltaicas assim produzidas tinham alguns problemas técnicos que foram “superados pela química” quando Fuller dopou silício primeiro com arsénio e depois com boro obtendo células que exibiam eficiências recorde de cerca de 6%.

A primeira célula solar foi formalmente apresentada na reunião anual da *National Academy of Sciences*, em Washington, e anunciada numa conferência de imprensa no dia 25 de Abril de 1954. No ano seguinte a célula de silício viu a sua primeira aplicação como fonte de alimentação de uma rede telefónica em Americus, na Geórgia.

PS

## ÁGUAS DURAS - UMA ACTIVIDADE PRÁTICA DE LABORATÓRIO

MÁRIO VALENTE<sup>1</sup> E HELENA MOREIRA

Neste artigo é sugerida uma actividade prática simples, integrada no programa de Física e Química A (nível 2), disciplina do 11º ano. Nesta actividade propõe-se o estudo experimental da química do ião cálcio em fase aquosa, na presença de catiões carbonato ou hidrogenocarbonato. Este sistema está envolvido em processos como a formação de estalactites e estalagmites, a formação das conchas de moluscos e as consequências da chuva ácida sobre o calcário, entre outros. Realça-se que este trabalho prático pode ser efectuado com meios rudimentares em qualquer laboratório escolar.

## INTRODUÇÃO

O estudo da dureza de uma água está preconizado no programa da disciplina de Física e Química A (nível 2) para o 11º ano [1] de escolaridade, no ponto 2.4.1- A solubilidade e o controlo da mineralização das águas:

- Associar dureza total de uma água à presença predominante dos catiões cálcio e magnésio;
- Interpretar a origem da dureza de uma água em casos particulares: tipo dos solos e adição de compostos de cálcio nas Estações de Tratamento de Águas (ETAs);
- Perspectivar consequências da dureza de uma água a nível doméstico (alimentação, higiene, limpeza e electrodomésticos que utilizam essa água) e a nível industrial;
- Referir processos de uso doméstico de minimizar a dureza das águas (aditivos anti-calcário e resinas de troca iónica);
- Relacionar a dureza de uma água com a eficiência da lavagem com sabão; e
- Interpretar o efeito do dióxido de carbono na mineralização de uma água.

Entendemos a química, em particular nos seus níveis introdutórios, como uma ciência eminentemente experimental, pelo que se torna fundamental, sempre que possível, o recurso a actividades de laboratório. Este tema presta-se perfeitamente à realização de uma actividade prática, o que é reconhecido no programa, na figura da Actividade Laboratorial 2.6. (dureza

da água e problemas de lavagem), que a nosso ver não é tão rica como poderia ser.

A presente sugestão de actividade prática contempla a verificação da formação de uma suspensão de carbonato de cálcio por acção do dióxido de carbono, a sua solubilização por acção de um excesso de dióxido de carbono, a sua re-precipitação por aquecimento, a verificação das consequências da presença de ião cálcio em solução na formação de espuma de sabão e a acção de agentes quelantes (EDTA).

## PARTE EXPERIMENTAL

## PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

O hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{HO})_2$ , é um sólido branco ligeiramente solúvel em água. Para a preparação de uma solução de hidróxido de cálcio sugere-se a utilização de cal viva (óxido de cálcio) muito facilmente (e economicamente) encontrada em qualquer superfície comercial destinada a materiais de construção.

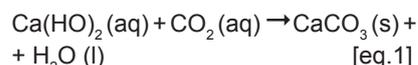
Esta solução deverá ser previamente preparada pelo professor, que usará, para um litro de água (da torneira, recém fervida), cerca de 5-10 g de cal viva, realizando a adição de forma cuidadosa pois a reacção entre o óxido de cálcio e a água é consideravelmente exotérmica. Após agitação da suspensão, o excesso de hidróxido de cálcio deve ser filtrado para o que se sugere a utilização de um funil grande com uma “bola de algodão” de dimensão adequada, isto é, que não possa deslizar pelo tubo do funil quando se iniciar a filtração.

A solução filtrada deve ser guardada em garrafas bem fechadas pois é muito sensível ao dióxido de carbono.

## EXPERIÊNCIA 1:

## A ACÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE A SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Enche-se um terço de tubo de ensaio com solução de hidróxido de cálcio recém preparada (Figura 1, tubo A). De seguida, com o auxílio de uma palhinha, borbulham-se lentamente várias expirações no seio da solução. Observa-se que esta rapidamente se torna turva (Figura 1, tubo B), com o aparecimento de um precipitado muito fino de carbonato de cálcio, o que é descrito pela seguinte equação:



Neste ponto poderá ser interessante questionar os alunos sobre a proveniência do carbono que expiramos sob a forma de dióxido de carbono. De facto, a glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) é o nosso “combustível”, e é obtida dos alimentos que ingerimos. É da sua oxidação completa, a nível celular, que obtemos energia e o dióxido de carbono resultante não é mais do que o resíduo final, que acaba por ser expelido na expiração.

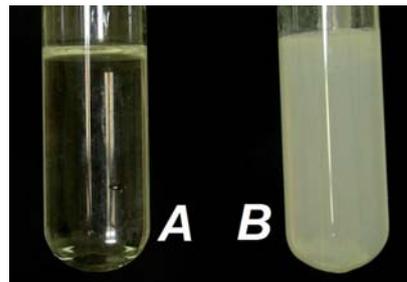


Figura 1 Tubos de ensaio contendo uma solução saturada de hidróxido de cálcio: A – antes e B – depois de se borbulharem sucessivas expirações

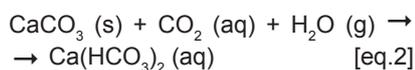
Colégio D. Duarte, Rua Visconde de Setúbal, 86, 4200-497 Porto, Portugal  
<sup>1</sup> madmage1@yahoo.com

## EXPERIÊNCIA 2:

### A ACÇÃO DE UM EXCESSO DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE A SUSPENSÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO

Prepara-se uma montagem que consiste num balão de kitasato no qual se colocam alguns pedaços de mármore ou calcário e um pouco de solução aquosa diluída (1:3) de ácido clorídrico, fechando rapidamente a boca do balão. À tubuladura lateral fixa-se um tubo de borracha que conduz a corrente de dióxido de carbono assim gerado para o interior do tubo de ensaio que contém a suspensão de carbonato de cálcio (Figura 1, tubo B).

O borbulhar de dióxido de carbono causa um deslocamento do equilíbrio descrito pela equação:



no sentido directo (aplicação do princípio de Le Chatelier), verificando-se uma solubilização do carbonato de cálcio (Figura 2, tubo B). A solução resultante constitui um exemplo extremo de água dura.

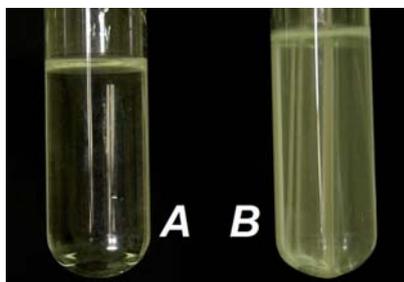


Figura 2 Tubos de ensaio contendo: **A** – uma solução saturada de hidróxido de cálcio e **B** – depois de se borbulhar um excesso de dióxido de carbono

## EXPERIÊNCIA 3:

### O EFEITO DO AUMENTO DE TEMPERATURA SOBRE UMA ÁGUA DURA

Passa-se um terço da solução de hidrogenocarbonato de cálcio acima preparada para um novo tubo de ensaio e aquece-se com o auxílio de uma lamparina de álcool. Verifica-se uma re-precipitação (Figura 3) de carbonato de cálcio, já que geralmente um aumento de temperatura causa uma diminuição da solubilidade da maioria dos gases em água (por exemplo, note-se que aparecem bolhinhas de ar

na superfície interna de um recipiente onde se aquece água, pouco antes de esta entrar em ebulição). A remoção do dióxido de carbono faz com que o equilíbrio descrito pela equação 2 se desloque no sentido da formação de carbonato de cálcio, o que origina o precipitado.



Figura 3 Aquecimento de uma solução saturada de hidrogenocarbonato de cálcio

Neste ponto devem salientar-se as consequências da utilização de águas duras em instalações industriais (como material de arrefecimento) ou em electrodomésticos como máquinas de lavar roupa (que possuem resistências de aquecimento): a deposição de carbonato de cálcio, de que resulta uma diminuição de rendimento de transferência de calor, o que pode causar danos no equipamento.

## EXPERIÊNCIA 4:

### A INFLUÊNCIA DA ÁGUA DURA NA ACÇÃO DO SABÃO

Passa-se um terço da solução de hidrogenocarbonato de cálcio acima preparada para outro tubo de ensaio e adicionam-se umas pequenas rasas de sabão em barra. Noutro tubo de ensaio contendo um volume aproximadamente igual de água da torneira também se adicionam algumas pequenas rasas de sabão em barra (não em excesso!).

Agitam-se vigorosamente as suspensões de sabão, de forma a provocar a formação de espuma. Verifica-se que o tubo de ensaio contendo água da torneira apresenta espuma (Figura 4, tubo A), mas o tubo de ensaio contendo água dura não apresenta espuma apreciável, mas sim um precipitado sobrenadante de sais de cálcio (Figura 4, tubo B).

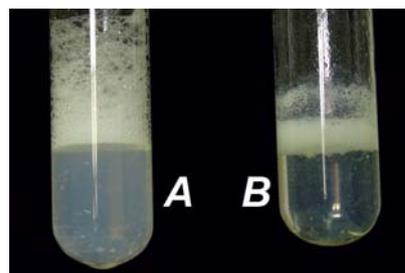


Figura 4 Suspensão de sabão: **A** – em água branda e **B** – em água dura, após agitação vigorosa

Numa proposta de investigação, pode sugerir-se que os alunos procurem uma razão para a formação do precipitado sobrenadante, a partir do conhecimento da estrutura e funcionamento do sabão tradicional e da presença de iões cálcio.

## EXPERIÊNCIA 5:

### A ACÇÃO DE AGENTES ANTI-CALCÁRIO

Adicionam-se aproximadamente 0,5 g de EDTA sódico (sal de sódio do ácido etilenodiaminotetracético) - ou outro agente anticalcário - ao último terço da solução de hidrogenocarbonato de cálcio acima preparada. Juntam-se à solução resultante algumas rasas de sabão em barra e agita-se vigorosamente. Pode observar-se a formação de espuma como se a água não fosse dura (Figura 4, tubo A).

Neste ponto é de referir aos alunos que o EDTA - ou outro agente anti-calcário - “sequestra” os iões cálcio (e magnésio), diminuindo drasticamente a sua concentração em solução, o que impede que se forme o precipitado sobrenadante (Figura 4, tubo B).

## CONCLUSÃO

Consideramos a actividade prática proposta útil, já que permite a visualização directa de todas as propriedades e consequências das águas duras que são mencionadas no programa da disciplina. A isso acresce que os reagentes envolvidos podem ser adquiridos com extrema facilidade e o equipamento usado é de uso corrente em qualquer laboratório escolar.

## REFERÊNCIA

- [1] Programa da disciplina de Física e Química A (nível 2) 11º ou 12º anos: [http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog\\_eg.asp](http://www.dgicd.min-edu.pt/programs/prog_eg.asp)

### ELECTRICIDADE SEM CARBONO

A revista *Nature* (em *News Feature*) do dia 14 de Agosto apresenta uma análise às potencialidades de desenvolvimento de fontes de electricidade com carbono zero, para responder às crescentes preocupações com o efeito de estufa, as alterações climáticas e a crescente procura de energia.

Segundo o estudo aí apresentado, produzem-se anualmente 18.000 terawatts-hora (TWh) (18.000 biliões ou  $18 \times 10^{15}$  watts-hora) de energia eléctrica por ano, correspondendo a cerca de 40% das necessidades mundiais totais de energia.

Esta energia eléctrica corresponde a uma potência média de 2,05 terawatts (TW). Como o consumo de energia não é constante ao longo do dia, a potência instalada é, por isso, bastante superior.

Para produzir o valor de energia eléctrica mencionado são produzidas por ano mais de 10 gigatoneladas (ou 10 mil milhões de toneladas) de dióxido de carbono.

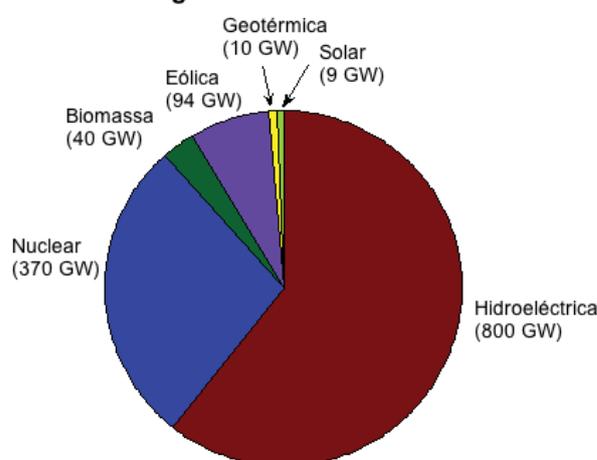
Para reduzir estas emissões, pode-se, por um lado, aumentar a eficiência de produção de energia (opção com ganhos limitados, havendo ainda o paradoxo de um aumento da eficiência de produção ser certamente acompanhado de um aumento do consumo) ou, por outro lado, na opção que globalmente permitirá combater as alterações climáticas, aumentar a contribuição das fontes de electricidade que não geram carbono – fontes de electricidade com carbono zero.

No referido estudo são analisados a contribuição actual e o potencial de expansão das fontes com carbono zero disponíveis (hidroeléctrica, fissão nuclear, biomassa, eólica, geotérmica, solar e oceânica). A fusão nuclear, que poderia satisfazer as necessidades energéticas da Terra, encontra-se ainda numa fase de desenvolvimento, não sendo de esperar que haja reactores comerciais antes de 2040. Uma

outra opção, que consiste na colocação em órbita de satélites com painéis solares capazes de absorver a energia solar ininterruptamente, re-enviando-a para a Terra sob a forma de micro-ondas, requer o transporte para órbita de milhares de toneladas de células solares. Contudo, o preço das viagens espaciais é ainda demasiado elevado, pelo que esta opção não deve estar disponível a médio prazo.

**Capacidade** – A potência máxima que poderia ser gerada se todos os recursos hídricos fossem explorados é superior a 10 TW. Contudo, a eficiência de exploração deste potencial pode não exceder os 30%. A Europa é quem faz um uso mais eficiente desta fonte, estando a África no outro extremo. A Ásia possui já a maior capacidade instalada, possuindo também o maior potencial de crescimento.

**Capacidade instalada de produção de energia eléctrica a carbono zero**



### Hidroeléctrica

As barragens hidroeléctricas em funcionamento têm uma capacidade instalada de 800 gigawatts (GW) e fornecem quase um quinto do consumo mundial de electricidade. Uma das razões para o enorme peso desta fonte de electricidade resulta do facto de se tratar de um recurso largamente disperso por todo o globo, sendo, nalguns países, a principal fonte de energia eléctrica.

**Custos** – Segundo a Associação Internacional de Hidroenergia (*International Hydropower Association, IHA*), os custos de uma instalação variam com a dimensão e localização, com um valor médio de cerca de 2 milhões de euros por megawatt de capacidade instalada. Os custos de operação são baixos, sendo os custos de produção de electricidade de 0,02€ a 0,07€ por kWh, o que torna as barragens competitivas com o carvão e o gás.

O caso da China, em que a barragem das Três Gargantas tem uma capacidade de 18 GW e tem em desenvolvimento uma capacidade adicional de 120 GW, é o mais conhecido. Segundo a IHA, a capacidade instalada pode triplicar se houver investimento suficiente.

**Vantagens** – A produção de electricidade por esta via evita a utilização de carvão, bem como os custos de exploração e de transporte de carvão. Possui a enorme versatilidade de poder responder às variações da procura, podendo ser usada como fonte de apoio a outras fontes renováveis de menor fiabilidade. Por isso, as barragens fornecem, em média, cerca de metade da potência da sua capacidade instalada.

**Desvantagens** – Os recursos hídricos não estão igualmente distribuídos pelas várias regiões do globo. Por vezes, com aconteceu na China e Índia, a construção de barragens implica a

movimentação de elevado número de pessoas. As barragens constituem barreiras para a movimentação de sedimentos e de peixes. Apesar de a produção de hidroelectricidade ser feita a carbono zero, a decomposição da biomassa acumulada nas albufeiras, com a libertação de dióxido de carbono e metano, pode ter um efeito idêntico à queima de combustíveis fósseis. Uma vez que esta tecnologia é já uma tecnologia “madura”, há pouca margem de melhoria de eficiência de produção.

**Conclusão** – Trata-se de uma tecnologia barata e estabelecida, com custos ambientais elevados. Poderá aumentar-se a capacidade instalada em cerca de um TW.

### Fissão Nuclear

Apesar de o acidente ocorrido na central nuclear de Chernobyl em 1986 (e de outro acidente anterior em Three Mile Island, na Pensilvânia (EUA)) ter relançado as dúvidas sobre a sua segurança, volta a estar na ordem do dia a utilização de energia nuclear. Em 2007, havia 35 centrais nucleares em construção, quase todas na Ásia. Os 439 reactores em operação correspondem a uma capacidade instalada de 370 GW, contribuindo com cerca de 15% para a produção global de electricidade.

**Custos** – Os custos de produção variam de cerca de 0,018€ a 0,050€ por kWh.

**Capacidade** – A produção de energia está limitada pelo stock de combustível. Os reactores actuais funcionam com urânio, estimando-se as reservas em cerca de 5,5 milhões de toneladas, o que garante o fornecimento para cerca de 80 anos, considerando o consumo actual de 66.500 toneladas por ano e se não forem descobertas novas jazidas. Com as possibilidades de se usar outro elemento (tório, Th) como combustível (com a necessária modificação dos reactores) e a modificação dos reactores actuais, as necessidades poderiam ser inteiramente satisfeitas por esta fonte.

**Vantagens** – Os custos do combustível são relativamente baixos, e os reactores podem funcionar à capaci-

dade total quase constantemente (nos EUA fornecem cerca de 90% da capacidade instalada).

**Desvantagens** – Não há uma solução consensual sobre a forma de armazenar os resíduos gerados durante os últimos 50 anos, o que dificulta a aceitação pelo público de novas construções. Por outro lado, é difícil separar a disseminação destas fontes de electricidade do problema da proliferação de armas nucleares. A possibilidade de se utilizar esta fonte a longo prazo requer a aceitação pública da tecnologia actual e de nova tecnologia. Dados os elevados custos de construção, os baixos custos de produção resultam do longo tempo de vida das centrais nucleares. Esta seria uma opção cara a curto prazo.

**Conclusão** – É possível que se atinja uma capacidade instalada da ordem dos TW nas próximas décadas, mas, politicamente, pode ser difícil de sustentar esta evolução.

### Biomassa

Madeira, resíduos de colheitas agrícolas e outras fontes biológicas são usados como fonte de electricidade. A capacidade de produção foi estimada em 2005 em cerca de 40 GW, maior do que qualquer outra fonte de energia renovável, com excepção das fontes de electricidade eólica e hidroeléctrica. A biomassa é ainda usada como complemento do carvão e do gás nalgumas instalações de produção de electricidade.

**Custo** – Os custos de produção são da ordem de 0,02€ a 0,04€ por kWh, quando a biomassa é queimada em conjunto com carvão, aumentando para 0,03€ a 0,06€ por kWh em instalações especificamente construídas para queimar biomassa. Para minimizar os custos de produção, é importante garantir uma fonte de biomassa fiável e próxima (para reduzir os custos do transporte).

**Capacidade** – A biomassa é limitada pela área de terreno disponível, eficiência da fotossíntese e disponibilidade de água. A OCDE estimou, em 2007, que haverá cerca de quinhentos milhões de hectares de terrenos não

utilizados na agricultura que poderiam ser usados para a produção de biomassa sustentada pela chuva. Prevê-se que, em 2050, se poderá atingir um aumento na produção de electricidade de 3 a 5 TW. O armazenamento da energia solar sob a forma de energia de ligação química dá à biomassa a vantagem de ser a fonte ideal, entre todas as renováveis, de combustível para transportes. Contudo, a transformação de biomassa em combustível é menos eficiente do que a sua queima para produzir electricidade.

**Vantagens** – As plantas são, por natureza, neutras do ponto de vista do balanço do carbono e renováveis. As tecnologias de queima são eficientes e bem estabelecidas. Se for queimada em instalações equipadas para reter e armazenar carbono, pode tornar-se na única tecnologia negativa em termos de carbono, podendo, por isso, promover a redução da quantidade de dióxido de carbono na atmosfera.

**Desvantagens** – Muito do terreno disponível vai ser necessário para produzir alimento que satisfaça as necessidades de uma população crescente. É, por isso, provável que haja uma oposição crescente à utilização de terrenos para produzir biomassa para a produção de energia. A utilização de biomassa para a produção de electricidade, por retirar carbono que iria enriquecer os terrenos, pode não ser, a longo termo, sustentável.

**Conclusão** – Se o aumento das culturas para a produção de energia se tornar aceitável e sustentável, parte delas pode vir a ser usada na produção de electricidade. A possibilidade de conseguir unidades com balanço de carbono negativo é uma capacidade única e atractiva.

### Eólica



A energia eólica tem sofrido uma expansão muito para além do expectável há alguns anos. A capacidade instalada estimada em Janeiro de 2008 era de 94 GW. Nos últimos cinco anos sofreu um aumento anual

de 25%. Se nos próximos seis anos aumentar a uma média de 21%, no final deste período a capacidade terá duplicado. Apesar desta perspectiva, a sua contribuição, em termos globais, tem sido pequena. As instalações têm produzido apenas cerca de 20% da sua capacidade total.

Também Portugal tem promovido significativamente esta alternativa para aumentar a contribuição das fontes de energia renováveis.

**Custos** – O custo das instalações quase duplica quando, em vez de serem feitas em terra, elas são construídas no mar. O custo de produção é de 0,04€ a 0,06€ por kWh, o que a torna competitiva, no limiar inferior, com o custo de produção a partir do carvão. Como num grande número de países as instalações beneficiam de subsídios, os custos descem abaixo dos custos de produção a partir do carvão, o que resultou na enorme expansão destas instalações. A evolução mais significativa na redução dos custos de produção tem sido conseguida através do desenvolvimento tecnológico, em particular das turbinas, através do aumento de eficiência e redução de preço.

**Capacidade** – Estima-se em centenas de TW a quantidade de energia produzida pelo movimento da atmosfera da Terra. Em 2005, dois investigadores da Universidade de Stanford (EUA) estimaram que seria possível produzir 72 TW de electricidade usando 2,5 milhões de turbinas actuais, colocadas em 13% dos locais nos quais a velocidade do vento é de pelo menos 25 km/h.

**Vantagens** – A maior vantagem da produção eólica é que, tal como a hidroeléctrica, não necessita de combustível. Os únicos custos são os da construção e manutenção das instalações e das redes de distribuição. O desenvolvimento tecnológico pode reduzir custos de instalação e aumentar a sua sustentabilidade.

**Desvantagens** – A intermitência do vento é a grande limitação desta forma de produção eléctrica. Podem facilmente satisfazer-se 20% das necessidades de uma rede de distribuição, mas para conseguir ultrapassar

este valor, é necessário ultrapassar ou limitar o efeito da variabilidade do vento. Por outro lado, a energia do vento é de muito baixa densidade, o que se traduz em grandes áreas de ocupação. A Alemanha cobriu a maior parte das suas terras mais ventosas com turbinas, conseguindo uma capacidade instalada de 22 GW. Contudo, apenas satisfaz 7% da suas necessidades de electricidade.

**Conclusão** – Com grande ocupação de várias regiões do globo e com uma redução dos custos de acesso às instalações no mar, poderá atingir-se uma capacidade de 1 TW ou mais.

### Geotérmica

O interior da Terra contém enormes quantidades de calor: algum permanece desde a sua formação, outro foi gerado pelo decaimento de elementos radioactivos.

Como a condutividade térmica das rochas é baixa, o fluxo de calor para a superfície é muito lento; se fosse mais rápido, o centro da Terra teria congelado e os seus continentes teriam parado de se movimentar há muito tempo. Apenas em alguns locais (fontes geotérmicas) este fluxo de calor até à superfície é significativo. E, nestes, têm sido construídas centrais para converter esse calor em electricidade. Entre a dúzia de países onde esta produção é possível, em apenas cinco – Costa Rica, El Salvador, Islândia, Quénia e Filipinas – a electricidade produzida por esta forma excede 15% da produção total. A capacidade total instalada é de cerca de 10 GW, tendo crescido cerca de 3% ao ano.

**Custos** – Os custos foram estimados em 0,04€ por kWh para os melhores locais. A situação é idêntica à exploração dos recursos minerais, em termos da natureza dos terrenos, e temperaturas das fontes geotérmicas.

**Capacidade absoluta** – A Terra perde 40 a 50 TWano de calor, o que corresponde a um pouco menos de 0,1 W por metro quadrado. Em termos de comparação, a energia solar atinge a Terra com uma média de 200 W por metro quadrado. Com a tecnologia actual, estima-se que se possam ex-

plorar 60 GW do fluxo de calor. Com uma tecnologia mais avançada, antecipa-se que se possa atingir cerca de 1 TW, o que tornaria esta fonte tão produtora de electricidade quanto as barragens, actualmente.

**Vantagens** – As centrais geotérmicas não requerem combustível e têm uma fonte de energia regular. O calor restante depois da produção de electricidade pode ser usado para aquecimento doméstico ou em processos industriais. A pesquisa e perfuração de fontes geotérmicas previamente não exploradas tornou-se mais fácil com tecnologia de mapeamento e com tecnologia de perfuração desenvolvidas pela indústria do petróleo.

**Desvantagens** – Fontes de elevada qualidade são raras. Pode haver fuga de dióxido de carbono a partir de alguns campos geotérmicos e pode haver contaminação – a água que transporta o calor até à superfície pode transportar compostos que não deveriam ser libertados em aquíferos. Em regiões secas, a disponibilidade de água pode constituir um constrangimento. A exploração em larga escala requer tecnologia que, embora plausível, não foi ainda demonstrada.

**Conclusão** – A capacidade poderá ser aumentada em mais de uma ordem de grandeza. Na ausência de melhorias espectaculares, é pouco provável que ultrapasse a produção hidroeléctrica e eólica e que atinja 1 TW.

### Solar



As plantas, através da fotossíntese, conseguem converter até cerca de 1% da energia solar que atinge a sua superfície. Um painel fotovoltaico comercial

pode converter cerca de 12% a 18% da energia solar em energia eléctrica, havendo módulos com eficiências de conversão de 20%. A capacidade solar instalada está estimada em cerca de 9 GW. A energia eléctrica efectivamente produzida estima-se em cerca de 14% (factor de capacidade) deste

valor, dado que as noites e as nuvens diminuem a potência disponível. De todas as fontes de energia renováveis é a que tem um factor de capacidade mais baixo.

Além das células fotovoltaicas, também a energia térmica solar pode, após concentração, ser usada para aquecer fluidos que movimentam turbinas produtoras de electricidade.

**Custos** – Contabilizando os custos de fabrico das células fotovoltaicas e de instalação, os custos de produção de electricidade, durante o tempo de vida de uma instalação, são da ordem de 0,18€ a 0,29€ por kWh. Contudo, os custos de fabrico estão a decrescer e prevê-se que os custos de instalação também diminuam com a integração das células fotovoltaicas nos materiais de construção em vez da utilização de painéis suspensos para aplicações domésticas.

**Capacidade** – A superfície da Terra recebe cerca de 100.000 TW de potência solar. A energia recebida durante uma hora chegaria para satisfazer as necessidades de energia da humanidade durante um ano. Há regiões desertas do globo onde uma linha de células fotovoltaicas actuais com 7 ou 8 km de comprimento poderia gerar 1 GW de electricidade. Teoricamente, as necessidades mundiais de energia primária poderiam ser satisfeitas com uma área de células solares inferior a um décimo da área do deserto do Saara. Há também uma estimativa segundo a qual a utilização de painéis solares em todos os telhados das residências e edifícios comerciais dos EUA poderia produzir uma quantidade anual de electricidade igual à usada no país em 2004. Em climas mais temperados, as perspectivas não são tão promissoras.

**Vantagens** – O Sol representa uma fonte de energia ilimitada, sem custos, que é largamente distribuída e não deixa resíduos. A tecnologia solar é bem aceite pelo público. Esta tecnologia é muito adequada à produção de energia fora das redes de distribuição e em áreas sem infraestruturas bem desenvolvidas. Quer a tecnologia fotovoltaica quer a tecnologia térmica solar concentrada possuem elevada margem de crescimento.

**Desvantagens** – A escuridão é a derradeira limitação. As células fotovoltaicas não geram electricidade durante a noite e em lugares com cobertura por nuvens frequente e intensa. A produção de electricidade flutua de forma imprevisível durante o dia. Alguns sistemas térmicos solares concentrados contornam esta limitação armazenando calor durante o dia, sendo este usado durante a noite (sais fundidos constituem um meio de armazenamento). Esta é uma das razões pelas quais estes sistemas são preferíveis aos sistemas fotovoltaicos para grandes instalações. Outro problema resulta de as grandes instalações serem construídas em desertos, pelo que a distribuição de electricidade pode criar problemas.

Uma possível desvantagem de alguns sistemas fotovoltaicos mais avançados é a utilização de elementos raros que podem estar sujeitos a aumentos de preço e restrições de fornecimento.

**Conclusão** – A médio e longo termo, considerando também os possíveis desenvolvimentos tecnológicos, a energia solar parece ser a tecnologia sem carbono mais promissora. Contudo, sem um significativo desenvolvimento das opções de armazenamento, não pode resolver o problema na globalidade.

### Oceânica

Os oceanos oferecem duas fontes de energia cinética: a das marés e a das ondas. Nenhuma delas representa, actualmente, uma contribuição significativa para a produção mundial de electricidade, contudo, esta situação não tem desmotivado os entusiastas do desenvolvimento de esquemas para o seu aproveitamento.

A maior instalação de produção de energia a partir das marés, no Reino Unido, com uma capacidade de 240 MW está em uso desde há quarenta anos. Uma outra unidade, com uma tecnologia diferente, foi instalada este Verão na Irlanda do Norte, com uma turbina de 1,2 MW.

A maioria das tecnologias para capturar a energia das ondas tem permanecido em fase de teste. Este ano foram

instaladas na costa de Portugal, próximo da Póvoa de Varzim, três máquinas que, combinadas, possuem uma capacidade de 2,25 MW.

**Custos** – Para a produção de electricidade a partir da energia das marés, os custos estão estimados em 0,14€ a 0,28€ por kWh, sendo de 0,65€ por kWh para os sistemas com base na utilização da energia das ondas. Ambas as tecnologias se encontram muito longe da produção em larga escala, necessária para reduzir significativamente os custos.

**Capacidade** – A interacção da massa da Terra com os campos gravíticos da Lua e do Sol produz uma energia de marés estimada em 3 TW. Só uma pequena fracção está realisticamente disponível para a produção de energia eléctrica.

A potência das ondas oceânicas está estimada em mais de 100 TW, estimando-se que apenas 1 a 10 TW estejam acessíveis. Contudo, mesmo com um desenvolvimento muito significativo, não se antevê que a potência das ondas se possa aproximar da capacidade hidroeléctrica actualmente instalada.

**Vantagens** – As marés são previsíveis e, em alguns locais, as barragens podem oferecer o potencial de produzir electricidade em larga escala, que seria significativa em termos regionais. As ondas não são tão constantes, mas são mais fiáveis do que os ventos.

**Desvantagens** – Ondas e marés são muito variáveis, geograficamente. A construção de turbinas que resistam no mar durante décadas em condições violentas é difícil. As ondas e marés tendem a ser encontradas longe das redes de distribuição eléctrica, pelo que o transporte da energia gera problemas adicionais.

**Conclusão** – A contribuição é insignificante à escala global.

(Adaptado do relatório publicado por Quirin Schiermeier, Jeff Tollefson, Tony Scully, Alexandra Witze e Oliver Morton em *News Feature, Nature* de 14 de Agosto, vol. 454)

JM

### PRÉMIO NOBEL DA FÍSICA 2008

A Academia de Ciências Real Sueca decidiu, no passado dia 7 de Outubro, atribuir o Prémio Nobel da Física de 2008 a um trio de cientistas de origem japonesa pelo seu trabalho sobre a quebra de simetrias fundamentais da natureza.

Este prémio foi repartido entre Yoichiro Nambu, nascido em 1921 em Tóquio, Professor Jubilado no Instituto Enrico Fermi na Universidade de Chicago, pelo seu trabalho sobre a descoberta dos mecanismos da quebra espontânea de simetria na física subatómica; e a dupla constituída por Makoto Kobayashi, que nasceu em 1944 in Nagoya, e é Professor Jubilado na organização de Pesquisa do Acelerador de Altas Energias (*High Energy Accelerator Research Organization (KEK)*) em Tsukuba e por Toshihide Maskawa, nascido em 1940, Professor Jubilado no Instituto de Física Teórica de Quioto, na Universidade de Quioto, pela descoberta da origem da quebra de simetria que prevê a existência de pelo menos três famílias de *quarks* na natureza.

São os desvios de simetria ao nível microscópico que explicam que o nosso mundo são se comporte de forma exactamente simétrica.

Nos anos de 1960, Yoichiro Nambu formulou a sua descrição matemática de quebra espontânea de simetria na física das partículas elementares. As teorias de Nambu estão presentes no Modelo Standard da física das partículas elementares.

As quebras de simetria estudadas por Nambu são diferentes das descritas por Makoto Kobayashi e Toshihide Maskawa. Estas parecem ter existido na natureza desde o início do universo. Apesar de se terem inicialmente manifestado em experiências de partículas em 1960, só recentemente as explicações de Kobayashi e Maskawa foram confirmadas. Em 2001, dois detectores de partículas (nos EUA e no Japão) detectaram, independente-

mente, as quebras de simetrias previstas por Kobayashi e Maskawa quase três décadas antes.

Uma quebra de simetria do mesmo tipo ainda não explicada está na génese do universo no Big Bang. Se tivessem sido criadas quantidades iguais de matéria e de anti-matéria, deveriam ter-se aniquilado. Contudo, um pequeno desvio de uma partícula a mais de matéria por cada 10 mil milhões de partículas de anti-matéria, permitiu que o nosso universo sobrevivesse. Permanece sem resposta a forma como tal ocorreu. Talvez o novo acelerador de partículas LHC no CERN possa vir a revelar alguns dos mistérios que continuam a desafiar-nos. (Adaptado do "Press Release" de nobelprize.org)

### PRÉMIO NOBEL DA QUÍMICA 2008

O Prémio Nobel da Química de 2008 foi repartido entre Osamu Shimomura (do Laboratório de Biologia Marítima e da *Boston University Medical School*, EUA), Martin Chalfie (da Universidade de Columbia, Nova Iorque) e Roger Y. Tsien (da Universidade da Califórnia, San Diego) pela descoberta e desenvolvimento da proteína fluorescente verde (GFP).

A GFP foi inicialmente observada numa alforreca em 1962, tendo-se

tornado numa das ferramentas mais importantes em biociência contemporânea. Com a ajuda desta proteína, usando-a como marcador fluorescente, os investigadores podem seguir movimentos, posições e interações de proteínas marcadas. Tal permitiu observar processos até então invisíveis, tais como o desenvolvimento de células nervosas no cérebro ou a propagação de células cancerígenas.

Osamu Shimomura (nascido em Quioto em 1928) isolou pela primeira vez a GFP de alforrecas *Aequorea victoria*, que se encontram nas correntes da costa oeste da América do Norte. Descobriu que esta proteína exibía uma forte fluorescência verde quando exposta a luz ultra-violeta.

Martin Chalfie (nascido em 1947) demonstrou a importância da GFP como marcador genético luminoso em vários processos biológicos.

Roger Y. Tsien (nascido em Nova Iorque em 1952) contribuiu para a compreensão do mecanismo de fluorescência da GFP. Além disso, expandiu as cores para além do verde de forma a obter proteínas e células com várias cores, o que permite o seguimento simultâneo de vários processos biológicos. (Adaptado do "Press Release" de nobelprize.org)

JM



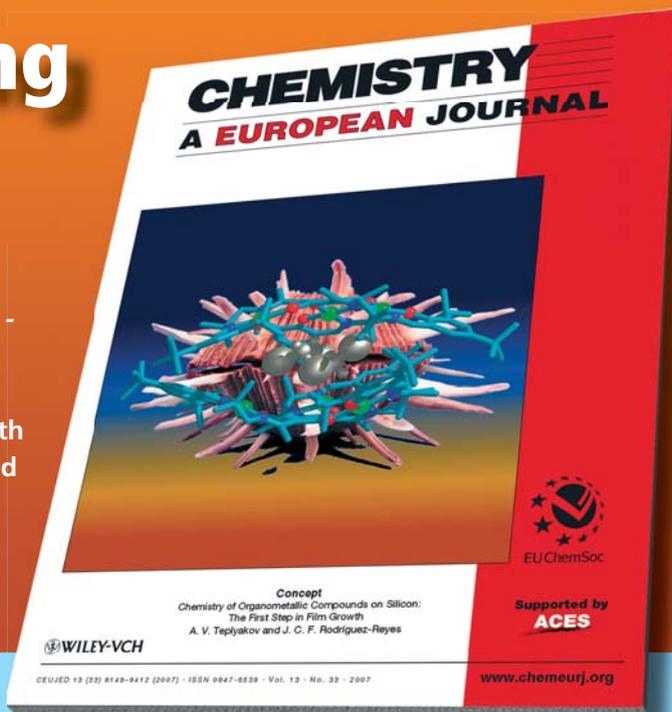
# Communicating Chemistry

"Communications are an important complement to the Full Papers in *Chemistry - A European Journal*. This change makes the journal even more attractive to younger



authors, providing them with an ideal location of the rapid communication of urgent results."

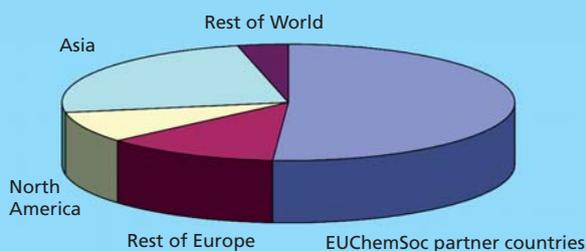
Jan-Erling Bäckvall



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

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

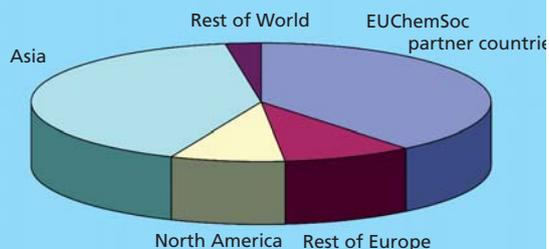
Geographical Distribution of Published Articles in 2007



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

High ISI Impact Factor: 5.015 (2006)

Submitted Papers According to Origin of Submission 2007



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

### Customer Service:

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

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



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

**WILEY-VCH**

## NEWTON E A QUÍMICA VEGETAL

A. M. AMORIM DA COSTA

*A visão de Newton sobre matéria química não se esgota na sua visão mecânica do Universo compaginada nos Principia Mathematica (1687). Partidário das filosofias corpusculares, ele acreditava que todos os corpos eram constituídos de partículas primitivas extremamente pequenas, sólidas, compactas, duras, impenetráveis e móveis, com tamanhos, figuras e proporções os mais adequados à formação dos compostos que constituem. Na secção final do seu tratado de Óptica (1704), encontramos toda uma série de questões relativas a especulações sobre a estrutura da matéria que complementadas por muitos dos seus escritos alquímicos, a que os estudiosos da sua obra só começaram a dar a devida atenção a partir dos anos trinta do século XX, levam-nos a uma outra visão, particularmente no que se refere aos fenómenos de natureza vegetal, nos quais se incluem os chamados fenómenos da “vegetação metálica”. Deste modo, a Química Vegetal da Química dos nossos dias tem um significado muito diferente da Química Vegetal da obra de Newton.*

## INTRODUÇÃO

A partir da segunda metade do século XVI, sob a influência de Paracelso (1493-1541) e J. B. Van-Helmont (1579-1644), a prática da Química foi totalmente enquadrada na arte médica, constituindo o que ficou conhecido por medicina espagírica, iatroquímica ou farmacológica. Desenvolvida e aprofundada ao longo de todo o século XVII, esta orientação perdurou até ao terceiro quartel do século XVIII, ao tempo em que Lavoisier (1743-1794) lançou as bases da chamada “química pneumática”. Em todo este período, a química e a farmácia foram duas práticas indissociáveis [1].

Nela pontificaram, em especial, os químicos do *Jardin du Roi* criado, em 1640, pelo Rei Luís XIII, nas margens do Sena, em Paris, com destaque para Jean Béguin (1550-1620), Nicaise Le Febvre (1610-1669), Christopher Glaser (1615-1672) de quem foi discípulo Nicolas Lémery (1645-1715), mais tarde, professor de química na Escola de Farmácia de Montpellier e autor do mais influente Manual de Química do século XVII, com mais de treze edições enquanto era ainda vivo [2] e G. François Rouelle (1703-1770) de quem foram alunos, entre outros, D. Diderot (1713-1784), Joseph Proust (1754-1826) e A. Lavoisier. Todos eles químicos e farmacêuticos por profissão, pouco devotados a grandes especulações teóricas, unanimemente

consideraram que o grande objectivo e empenho da tarefa química deveria ser a preparação dos medicamentos necessários à receita médica.

J. Béguin deixou-o bem claro, em 1604, numa série de lições públicas sobre matéria química e, anos depois, em 1610, no tratado *Tyrocinium Chymicum*, destinado aos principiantes em química. Nele define a química como “a procura prática e experimental dos medicamentos” [3,4]. O mesmo fizeram N. Le Febvre e C. Glaser nos tratados químicos que escreveram [5,6].

Para prepararem os desejados medicamentos, os iatroquímicos recorriam a substâncias dos três reinos da Natureza, minerais, vegetais e animais, como amplamente o demonstram as muitas Farmacopeias que a partir de então foram sendo elaboradas e publicamente divulgadas. Todavia, conhecidas as dificuldades da solubilização da maioria dos metais e sua consequente dificuldade em serem assimilados pelos organismos que os ingerem, e, conhecidos também os muitos efeitos perniciosos, nomeadamente tóxicos, resultantes da ingestão de alguns deles, em doses inadequadas, sendo muito difícil encontrar o doseamento correcto, as substâncias do reino mineral sempre foram parte menor do elenco do receituário medicinal dos iatroquímicos, não obstante não aceitarem a posição do receituário galénico que os bania por completo.

Duarte Madeira Arraes (?-1652), médico do Rei D. João IV de Portugal, deixou-o bem claro ao recomen-

dar que o médico metódico e douto se deveria abster tanto quanto possível de usar os medicamentos metálicos pois que, embora sejam “especiosos catárticos e façam efeitos admiráveis em gravíssimas e extremas doenças”, “por mais que lhe pareçam que têm a decente preparação”, “he impossivel que ainda assim não escape alguma qualidade venenosa e perniciosa de que os mineraes são bem aquinhoados”; (...) “até agora poucos foram os que particularmente usaram delles que chegassem a morrer velhos. E se lá chegaram, viveram cachéticos e hydropicos” [7].

De facto, a grande fonte das substâncias utilizadas pelos iatroquímicos sempre foi o Reino vegetal, na peugada das dezenas e dezenas de produtos da matéria médica elencados desde Dioscórides a Ibn Al Baiter a que se vieram juntar os muitos produtos vegetais com efeitos terapêuticos trazidos dos “novos mundos” das Descobertas seiscentistas.

Conhecê-los bem do ponto de vista químico tornou-se para eles uma tarefa obrigatória. Não foi por acaso que os iatroquímicos do *Jardin du Roi* montaram o seu laboratório de preparações farmacêuticas num Jardim, conhecido também por *Jardim real das plantas medicinais* que só em 1718 passaria a Jardim Real das Plantas e, depois da Revolução Francesa, a Jardim das Plantas, onde viria a ser formado o Museu Nacional de História Natural dos nossos dias. A prática da Química no *Jardin du Roi*, centrada no estudo de produtos farmacêuticos ex-

traídos de compostos naturais, sobretudo os de origem vegetal, perdeu até ao século XIX. Nele trabalharam, entre outros, Fourcroy (1755-1809), N. L. Vauquelin (1763-1829), M. E. Chevreul (1786-1889) e Gay-Lussac (1778-1850), sendo de destacar o trabalho de Vauquelin na descoberta e isolamento de diversos alcalóides e toda uma série de compostos orgânicos extraídos de plantas. Herdeiro do *Jardin du Roi*, o Museu de História Natural de Paris tem, ainda hoje, nas suas instalações, um Laboratório de Química cujo objectivo primeiro é o estudo de substâncias naturais.

Não foi também por mero acaso que a criação de um grande número de jardins botânicos afectos a grandes instituições científicas teve a marca do interesse da iatroquímica. Basta que lembremos aqui o que sobre alguns deles referiu o Marquês de Pombal na carta que dirigiu a D. Francisco de Lemos, Reitor da Universidade de Coimbra, reprovando a planta apresentada por D. Vandelli (1730-1816) e Giovanni A. dalla Bella (1726-ca.1823) para o *Horto Botânico* que os Novos Estatutos dados à Universidade em 1772 determinavam se construísse. Opunha-se o Marquês à grandiosidade do jardim delineado pelos dois professores porque entendia que não servia ao fim desejado, aquele que vira praticado nos Jardins Botânicos das Universidades da Inglaterra, Holanda e Alemanha e lhe constava que sucedia também no de Pádua, donde eram originários os dois professores: “todos estes jardins são reduzidos a um pequeno recinto cercado de muros, com as commodidades indispensáveis para um certo numero de herbas medicinais e próprias para o uso da faculdade medica; sem que se excedesse d’ellas a compreender outras herbas, arbustos e ainda árvores das diversas partes do mundo, em que se tem derramado a curiosidade dos sequeazes de Linneu...” [8].

Este grande interesse químico pelas substâncias de origem vegetal constituiu aquilo que muitos dos químicos dos séculos XVII e XVIII trataram sob a designação de “Química Vegetal”. Essencialmente centrada em problemas de análise química, procurando

prioritariamente os princípios activos do ponto de vista farmacêutico de muitos dos componentes que era possível extrair das plantas, a Química Vegetal interessava-se também por todo o tipo de fenómenos relacionados com a sua fisiologia, com muitas experiências sobre a sua respiração e sobre os melhores processos de as conservar, como aconteceu, em particular, no *Laboratório Chimico* da Universidade de Coimbra nos anos que se seguiram à Reforma de 1772 [9].

A mesma designação é usada ainda hoje em muitos Manuais e Cursos de matéria química cujo objecto se centre no estudo químico de vegetais, um pouco à revelia da divisão da química, apresentada em 1777 por Torben O. Bergmann (1735-1784), em *Química Orgânica* e *Química Inorgânica*, relegando para esta última o estudo dos compostos de origem mineral, e incluindo na primeira o estudo de todos os compostos obtidos directamente dos seres vivos, animais ou vegetais.

A “Química Vegetal” era um dos assuntos do conteúdo da Química Orgânica. Outra não deverá ser, porventura, a sua caracterização e classificação se nos confinarmos estritamente ao estudo material dos compostos vegetais. A designação assume, todavia, um carácter polémico quando se ousa avançar para além do estritamente material. Desde logo é posto em causa o seu carácter científico. Não deixa de ser paradoxal que se deva a Isaac Newton (1642-1727), o pai mais consagrado da ciência moderna, a marca principal dessa polémica. É a ela que aqui nos queremos referir.

## NEWTON E A QUÍMICA DOS VEGETAIS

A visão mecânica do Universo compaginada nos *Principia Mathematica* de Newton não é aquela que melhor traduz a visão do seu autor sobre matéria química [10]. Para bem nos inteirarmos sobre a sua posição a respeito desta é necessário analisar a secção final do seu tratado de *Óptica* [11] de 1704, onde encontramos toda uma série de questões relativas a especulações sobre a estrutura da matéria, numa abordagem essencialmente experimental; e é necessário, sobretudo, analisar muitos dos seus

escritos relacionados com a sua intensa actividade como alquimista. Depois da descoberta, na década de 1930, de um grande volume de manuscritos de Newton sobre assuntos de alquimia que haviam passado despercebidos depois da sua morte, a faceta alquimista de Newton não pode deixar de ser tida na devida consideração quando se pretende estudar a sua posição em matérias do domínio da química. Deles se depreende que Newton dedicou um tempo imenso à alquimia, provavelmente maior do que à mecânica. Porque o fez no quadro de uma actividade privada e sem divulgação imediata, nem mesmo o seu assistente directo terá tido conhecimento por menorizado dela. Hoje, referindo-nos à sua visão sobre matéria química, não a podemos ignorar.

Do ponto de vista da mecânica, Newton foi partidário das filosofias corpusculares acreditando que todos os corpos eram constituídos de partículas primitivas extremamente pequenas, sólidas, compactas, duras, impenetráveis e móveis, com tamanhos, figuras e proporções os mais adequados à formação dos corpos que constituem. Sólidas e incomparavelmente mais duras que quaisquer dos corpos porosos delas formados, tais partículas nunca se romperiam nem seriam desfeitas em bocados [12]. Combinando-se entre si e com porções de espaço vazio entre elas, essas partículas primitivas dariam origem a partículas maiores que, por novas combinações entre si e com outras porções de espaços vazios, acabariam por dar origem às diversas espécies de matéria visível e invisível. Tudo isto sob a acção de certas forças pelas quais, por causas que considerava ainda desconhecidas, seriam ou mutuamente impelidas umas para as outras, convergindo em figuras regulares, ou mutuamente repelidas. Tratar-se-ia de forças do tipo das forças da atracção universal que explicavam os fenómenos celestes, actuando a curta-distância, entre as partículas constituintes de todos os corpos [13,14].

Nesta sua visão mecânica da constituição da matéria, Newton confessava que por muitas razões era induzido a suspeitar que todos os fenómenos da natureza poderiam depender dessas

forças pelas quais as partículas dos corpos, por algumas causas até então desconhecidas, seriam mutuamente impelidas umas em direcção às outras, formando corpos regulares, ou então mutuamente repelidas [15].

Lendo, todavia, os seus escritos relacionados com muitas das suas práticas de alquimia, por mais que uma vez o vemos afirmar a necessidade de outros princípios para além de tais forças, para explicar a complexidade do mundo físico. Em particular, quando se trata de explicar certos *Princípios Activos* que ele considerava serem responsáveis pelo complexo comportamento **químico** da matéria.

De facto, nestes escritos verificamos que Newton professava, neste domínio, a ideia de um universo preenchido pelo éter com elementos **animistas**, incluindo a crença numa substância subtil denominada *magnésia*, como princípio constitutivo dos materiais magnéticos, uma emanção que *revivifica* a matéria, e a crença numa “*virtude fermental*” ou espírito vegetal, a *força da fermentação* a que se referia em algumas das suas *questões da Opticks*. Esta seria uma autêntica entidade alquímica “*o agente vital difundido através de todas as coisas que existem no Mundo; o espírito mercurial, mais subtil e completamente volátil, disperso através de todos os lugares ...*”.

Com a *virtude fermental*, Newton buscava um princípio único capaz de modificar a matéria e de produzir as suas múltiplas formas, inclusive as diversas **formas de vida**, para cuja geração seria necessário, em seu entender, algo mais que uma simples acção mecânica. Os filósofos naturais da época eram unânimes em afirmar que a simples acção mecânica jamais poderia dar conta de certo tipo de processos da natureza como, por exemplo, o processo de assimilação, no qual a comida se transforma nos corpos de animais, vegetais e minerais. Tão pouco poderia dar conta da grande variedade de formas no mundo, emanadas todas de uma matéria única. Pura e simplesmente, as leis mecânicas na base das quais seriam explicados, na sua generalidade, os fenómenos químicos não poderiam

explicar **todo** o comportamento da matéria orgânica e inorgânica. Em particular, a química dos vegetais não poderia ser totalmente enquadrada no âmbito da matéria química. Um vegetal seria muito mais que um ser inanimado, possuindo uma respiração etérea para refrigerá-lo e para refrigerar também o seu fermento vital, num processo em que seriam emitidas fortes exalações.

Deste modo, a Química vegetal não poderia prescindir do estudo do espírito vital subtil que ele buscava, traduzido no mistério sagrado que envolvia a matéria na sua estrutura íntima. Para Newton, a Química vegetal extravasaria necessariamente o âmbito da química vegetal das preparações farmacêuticas da espagírica, nas suas manipulações de análise e síntese dos compostos vegetais. E não poderia ser confinada à visão mecânica da química que ele próprio caracterizara nos *Principia* e na *Optiks*.

Tentando caracterizar a **virtude fermental** dos vegetais, Newton foi um confesso adepto do animismo e da alquimia. Esta vertente da sua actividade permite-nos perceber quão arbitrarias e fluidas eram ainda as fronteiras entre magia e ciência ao tempo em que escreveu esses dois tratados básicos da ciência moderna. E ilustra de maneira clara as continuidades que, paralelamente às rupturas, moldaram a revolução de que nasceu a ciência moderna. Não é de todo defensável a existência de hiatos e descontinuidades radicais entre a ciência antiga, distorcida pela superstição e o empirismo ingénuo, e a ciência moderna, assente no empirismo racional. Pela dedicação com que cultivou uma e outra, e pela crença que em ambas depositou, Newton acabaria por ser considerado “*o último dos magos e o primeiro dos físicos*” [16].

## METALOGÉNESIS E PALINGÉNESIS

O animismo dos escritos alquimistas de Newton, que suporta o tratamento que fez da química vegetal na consideração duma virtude fermental traduzida numa emanção que *revivifica* a matéria vegetal como seu elemento constitutivo, estendeu-se aos seus

estudos sobre os metais. Seduzido pelas ideias de Ireneu Filaleto sobre a exalação mineral no processo da formação dos metais, Newton deixou-se fascinar pela beleza da “*teia*” duma liga de cor púrpura viva que conseguiu preparar a partir de antimónio e cobre.

Hoje, qualquer de nós pode deixar-se possuir por igual fascínio, em nossas próprias casas, com preparações semelhantes, seguindo receitas muito simples, amplamente divulgadas em catálogos que referem o crescimento de cristais. Os “*kits*” da Smithsonian e outros estão ao alcance de todos. Com um sentimento de magia, é fácil preparar autênticos jardins de cristais, com um colorido deslumbrante, a partir de soluções muito simples de variados elementos metálicos. Seduzido por este fenómeno, Newton acreditava que a geração dos metais se processaria no seio da Terra-mãe, por transformações contínuas em tudo idênticas às transformações observadas nos vegetais. A química mineral e a química vegetal deveriam ter enquadramento similar, ambas empenhadas na caracterização de princípios e processos semelhantes. A formação ou génese dos metais no seio da Terra-mãe, a *metalogénesis*, seria, nos seus aspectos fundamentais, um processo de vegetação, a *vegetação metálica*. Conhecer a natureza da *virtude fermental* que está na sua origem, e o mecanismo da sua actuação, seria entrar no segredo e na posse da chave do processo da metalogénesis.

Ao tempo em que Newton se interessava pela *virtude fermental* da vegetação metálica, muitos dos estudiosos das plantas interessados na sua descrição e classificação interessavam-se também pela sua análise química, já no quadro das preparações farmacêuticas a que se dedicavam, já no quadro de estudos gerais de botânica. Era o que acontecia, em França, no já referido *Jardin du Roi* e também na Academia Real das Ciências e um pouco pelo resto da Europa, na Inglaterra, em Itália, na Polónia, etc. Nesta prática, a maceração dos mais variados tipos de plantas em frascos de vidro, aquecidos por utilização de diferentes graus de calor, começando com um banho de água mais ou

menos quente, seguido de um aquecimento directo em fogo brando que se ia tornando cada vez mais intenso, tornou-se um processo rotineiro. Foi nesta prática que se desenvolveu um grande interesse pela chamada *palin-génesis*, o processo da “ressurreição” duma planta destruída pelo fogo, a partir das cinzas formadas, a que nos referiremos mais adiante. Tal como na vegetação metálica, o que estaria em causa seria a natureza e o modo de acção da virtude fermental que actuaría num caso e noutro. Nela residiria a possibilidade do praticante de alquimia ser capaz de fazer, no curto tempo da vida de um vivente humano, o que a Natureza leva séculos no seio da Terra-mãe, a transformação dos metais vis em metais nobres, e também a possibilidade do elixir da longa vida, que num processo de “ressurreição” contínua aproximaria o homem mortal da imortalidade do próprio Deus.

Nesta convicção, Newton e os seus contemporâneos que partilhavam a mesma crença limitavam-se a fazer sua uma crença que vinha da Antiguidade Clássica e atravessara toda a Idade Média: a ideia generalizada entre os *mineralogistas* ocidentais de que os metais cresciam no seio das minas donde eram extraídos [17].

Pouco menos de um século antes de Newton, Jerónimo Cardan (1501-1576) referia-se ao assunto em termos bem claros: “o que é uma mina senão uma planta coberta de terra? Os metais existem nas montanhas do mesmo modo que as árvores, com as suas raízes, os seus troncos, os seus ramos e as suas folhas próprias” [18]. Por sua vez, séculos antes, R. Bacon (1219-1292) escrevia que “alguns escritores antigos referem que se podia encontrar na ilha de Chipre uma espécie de ferro que cortado em pequenos bocados e enterrado em terreno lavrado frequentemente, aí vegetaria de modo tal que todos os bocados enterrados se tornariam muito maiores” [19].

Com esta ideia, de que os metais nascem e crescem no seio da terra, muitos proprietários de minas iam ao ponto de suspender de tempos a tempos a actividade da sua exploração, deixando-as repousar, por períodos

mais ou menos longos, para que a mina recuperasse do seu processo de formação, tal qual é habitual fazer com os terrenos de cultura vegetal.

Na Antiga Grécia, Aristóteles (384-322 a.C.) na sua obra *Meteorológica* [20] descreveu a formação das substâncias minerais em termos de exalações subterrâneas devidas ao calor do sol que penetrava através da crosta terrestre e se ia acumulando no seio da terra. Actuando sobre a humidade subterrânea, este calor levaria à formação de exalações húmidas que se libertariam das substâncias ali existentes, deixando-as com um excesso de exalações secas, o que explicaria a existência de substâncias líquidas e substâncias sólidas, substâncias em que predominaria o elemento água e substâncias em que predominaria o elemento Terra. Os metais seriam substâncias compostas resultantes da combinação, em proporções diversas, das substâncias com exalações húmidas com as substâncias com exalações secas, por interacção das próprias exalações [21].

Ainda na Antiguidade, Plínio, o Velho (23-79), tido como o mais importante naturalista do seu tempo, na sua *História Natural* escreveu que as minas de chumbo, em Espanha, donde se extraía a galena, “renasciam” ao fim de certo tempo [22]. Indicações semelhantes encontram-se na *Geografia* de Strabo de Capadócia (57 a.C.-21 d.C.) [23] e muitos outros autores ao longo de toda a Idade Média.

Jorge Agricola (1494-1555), na sua obra *De Re Metallica*, o mais autorizado tratado sobre extracção e tratamento de metais nos 250 anos que se seguiram à sua primeira publicação em Basileia, no ano de 1556, num diálogo entre Daniel, um profundo conhecedor de todas as tradições mineralógicas, e um jovem mineiro ainda aprendiz, iniciando-o nas técnicas de rejuvenescimento das minas e na arte de extracção, refere outro tanto.

Também Paracelso, no seu livro *De Mineralibus* e no tratado sobre a *Economia dos Minerais e sua Genealogia*, confessa a sua crença no processo da vegetação metálica dizendo que nela, à semelhança do que se passa com

as plantas, os minerais envoltos pelo elemento Ar, germinam no seio da terra a partir de sementes jacentes no elemento matricial Água, com um período de desenvolvimento mais ou menos longo, até se tornarem espécimes amadurecidos. Na complexa matriz que é o seio da terra formada de substâncias com exalações húmidas e substâncias com exalações secas, da interacção de umas com as outras, resultaria a formação duma “árvore” com frutos prontos para serem colhidos pelo homem quando chegada a estação própria. Se o homem não colher esses frutos no tempo próprio, eles tornam-se pó como em pó se tornam os frutos vegetais não colhidos. Mas, qual Fénix, das cinzas a que são reduzidos podem renascer em processo de renovação contínua. Por isso não se esgotarão jamais no seio materno em que são gerados. Cabe ao homem ressuscitá-los das cinzas em que jazem.

É na comunhão desta ideia centrada numa *virtude fermental* de metais e vegetais que metalogénesis e palinogénesis assumem igual enquadramento conceptual e a química vegetal enquadra a vegetação metálica.

A terminologia usada pode ser encontrada na filosofia dos antigos Estóicos que a usavam para se referirem à contínua re-criação do Universo sob acção do Demiurgo depois de ter sido por ele absorvido. Filo de Alexandria (20 a.C.-50 d.C.) usara-a ao falar de Noé e seus filhos para referir a renovação e renascimento da terra após o dilúvio a que tinham sobrevivido. E Plutarco (45-125) usara-a para se referir à chamada metempsicose, a perenidade da alma que sobrevive à morte do corpo em que habita, por transmigração, à hora da morte dele, para um novo corpo, num processo de eterna renovação e eterno renascimento.

Todavia, a interligação da vegetação metálica de Newton com a *virtude fermental* que ele tinha como elemento intrínseco de todo o processo vegetativo, permite-nos estabelecer uma relação muito mais estreita entre os dois processos, a metalogénesis e a palinogénesis pela qual havia, ao tempo de Newton, um grande e generalizado in-

teresse, sobretudo entre aqueles que mais se interessavam pela química vegetal.

Muito desse interesse, sobretudo ao longo do século XVII, foi alimentado por um relato de Joseph Du Chesne (1546-1609), médico e Embaixador de Henrique IV, conhecido por Quercetanus, referindo uma experiência de que fora testemunha, num laboratório de Cracóvia, em que várias plantas teriam sido “ressuscitadas”, após terem sido calcinadas, a partir das cinzas obtidas. De facto, este relato foi ao tempo, e por muitos anos, testemunho de referência sobre o fenómeno. O próprio Diderot, no seu texto sobre palingénese na *Encyclopédie*, o refere com grande destaque.

Diz J. Du Chesne que um médico Polaco (cujo nome não menciona), em Cracóvia, o levou ao seu Laboratório e aí lhe mostrou as cinzas de diversas plantas pertencentes a diferentes espécies que conservava em mais de trinta frascos hermeticamente fechados. Tomando um desses frascos, o médico aqueceu-o durante algum tempo sob fogo brando. Maravilhado e espantado, Du Chesne assistiu ao germinar, no frasco, de um rebento que rapidamente tomou a cor, o formato e o tamanho da espécie original de que as cinzas provinham, acabando no desabrochar duma flor. Quando o médico deixou de aquecer o frasco, à medida que o arrefecimento se dava, a “ressuscitada” planta que dentro dele se formara transformou-se de novo nas cinzas de que brotara. Ali mesmo, o médico afiançou a Du Chesne que obtivera idênticos resultados utilizando cinzas de rosas, de túlipas e de calêndulas, podendo repetir as experiências vezes sem conta [24].

K. Digby (1603-1665) numa palestra de 1660, que intitulou de *Discurso sobre a Vegetação das Plantas*, foi um dos muitos autores que no século XVII manteve vivo o interesse pelo fenómeno da palingénese, creditado no relato de Du Chesne, referindo ele próprio o interesse que ao assunto votaram muitos dos autores da época, com especial menção de A. Kircher (1602-1680) e W. Davisson (1662-1728) [25-29].

Ao interesse pela “ressurreição” de plantas a partir das suas cinzas se associou rapidamente o interesse pela experimentação que permitia preparar as chamadas árvores metálicas ou “árvores de Diana” a partir de soluções de sais metálicos que atraíram a atenção de muitos curiosos das práticas laboratoriais [30]. A descrição das experiências que se faziam no âmbito desta experimentação era correntemente referida como palingénese; hoje, é preferencialmente designada por *vegetação metálica*.

A curiosidade pelo fenómeno narrado tornou-se grande, mesmo entre os mais cépticos. Tornou-se grande o número de curiosos que em algumas cidades, por exemplo em Paris, pagavam para assistir a experiências anunciadas e descritas como ressurreições de rosas e túlipas. Plantas “ressuscitadas” tornaram-se objectos apetecidos para exibição em Gabinetes de curiosidades de História Natural [31].

Neste contexto, na caracterização da natureza e modo de actuação da *virtude fermental* constitutiva de minerais e vegetais como a concebia Newton, a *palingénese* servia melhor a causa dos interesses alquimistas do que a sua caracterização confinada ao fenómeno da *metalogénese*. Se volta apenas para esta, servia, como já atrás o referimos, o objectivo alquimista da transformação dos metais vis em metais nobres, mas relegava para segundo plano o grande objectivo da regeneração contínua do homem pelo uso do Elixir da longa vida, até à possibilidade de o transformar no próprio Deus.

O estudo *virtude fermental* pela via da *metalogénese*, a *vegetação metálica*, assente no estudo da química mineral era mais sedutor e, porventura, mais realista, na prossecução do objectivo alquimista da transformação dos metais vis em metais nobres. Porém, o seu estudo pela via da *palingénese*, assente na *química vegetal*, seria não só muito mais abrangente, como também mais nobre e adequado ao homem com o olhar posto no próprio Deus e comprometido na Sua Glória. E esta era uma atitude que os filósofos da Renascença não descuravam

de modo algum. Newton professou-a e nela se comprometeu.

Comum a vegetais e minerais, a *virtude fermental* admitida por Newton como parte constitutiva de uns e outros e de que aqui nos servimos para diferenciar entre a sua concepção da química vegetal e a química dos vegetais (a fitoquímica), a química a que nos referimos hoje quando usamos a mesma terminologia, não deve ser identificada com a “força vital” do vitalismo, pois esta seria uma força de que só os seres vivos seriam dotados. Devido a ela, os seus defensores acreditavam que nenhuma substância orgânica poderia ser preparada ou produzida fora da acção de um qualquer ser vivo. Para Newton esta não era a questão. A *virtude fermental* de Newton, nota essencial da sua química vegetal, era a sua crença e a sua afirmação do espírito seminal de todas as coisas da filosofia química de J.B. van-Helmont.

Não consta que este pioneiro da nova química iniciada com Paracelso alguma vez se tenha interessado pela palingénese, ou tenha escrito alguma coisa sobre ela; todavia, vários dos seus discípulos, nomeadamente Kircher, nas suas referências ao fenómeno por mais que uma vez o fizeram dizendo que ele era uma prova das teorias seminais por ele defendidas, segundo as quais todas as coisas seriam formadas a partir de sementes próprias que não seriam simples objectos materiais, mas antes o “arquê” ou ideia do seu princípio activo [32]. Para Newton, a *virtude fermental* seria uma dessas sementes.

## REFERÊNCIA

- [1] A. M. Amorim da Costa, “Nomenclatura Química portuguesa no século XVIII”, in Werner Thielmann (ed.), *O Século da Luzes*, Frankfurt am Main (2006) 273-292.
- [2] N. Lémery, *Cours de chymie*, 1675.
- [3] J. Béguin, *Tyrocinium Chymicum E Natura Fonte et Manuali Experientia*, Renatum Ruellium, Paris, 1610.
- [4] T.S.Patterson, “Jean Béguin and his Tyrocinium Chymicum”, *Annals of Science* 2 (1937) 243-298.
- [5] N. Le Febvre, *Traité de Chymie*, Paris, 1660.
- [6] C. Glaser, *Traité de la Chimie*, Paris, chez l’auteur, 1663. Nota: este trata-

- do foi traduzido para inglês e publicado em Londres em 1677 com o título *The Complete Chymist*, respectivamente, em 1660 e 1663.
- [7] D. M. Arraes, *Tratado das Virtudes dos Óleos de Enxofre, Vitríolo, Philosophorum, Alecrim, Salva e Agoa Ardente*, Lisboa, 1648; Ms. 193 da Biblioteca Geral da Universidade Coimbra, pp. 22-22vs.
- [8] A. M. Amorim da Costa, *Primórdios da Ciência Química em Portugal*, Lisboa, Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, 1984, pp.29-30.
- [9] J. A. Simões de Carvalho, *Memória Histórica da Faculdade de Filosofia*, Coimbra, Imprensa da Universidade, 1782, p. 282.
- [10] I. Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, Apud Josephi Streater, Londres, 1687.
- [11] I. Newton, *Opticks or a treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light*, Sam. Smith & Walford, London, 1704.
- [12] I. Newton, *op. cit.* "Opticks", p. 400
- [13] *Unpublished Scientific Papers of Isaac Newton*, A .R. Hall e M. B. Hall (eds.), Cambridge University Press, Londres (1962) 341.
- [14] A. M. Amorim da Costa, "Newton e a Química", *Química - Bol. Soc. Port. Química* **27** (1987) 40-42.
- [15] I. Newton, *Philosophiae Naturalis...*, *loc. cit.*, Auctoris Praefatio ad Lectorem.
- [16] *Newton e o Cálculo Diferencial Integral* in <http://plato.if.usp.br/1-2003/fmt0405d/apostila/renasc7/node12.html>
- [17] M. Eliade, *Forgerons et Alchimistes*, Flammarion Ed. Paris, 1956, pp. 47-48.
- [18] H. Cardanus, trad 1556, pp.106-108, cit. in G. Bachelard, *La Terre et les Rêveries de la Volonté*, Paris, 1948, 244-245.
- [19] R. Bacon, *Sylva Sylvarum*, III, p.153 cit. in G. Bachelard, *op.cit.*, p.244.
- [20] Aristotle, *Meteorologia*, IV.
- [21] J. A. Morris, "The Mineral Exhalation Theory of Metallogenesis in Pre-Modern Mineral Science", *Ambix* **53** (2006) 43-65.
- [22] G. P. Secundus, *Naturalis Historia*, XX-XIV, 49.
- [23] S. d'Amasée, *Géographie*, V, 2.
- [24] J. Du Chesne, *In Hermeticis disciplinis defensio contra Anonymum* p.231; *Idem, Le Grand Miroir du Monde*, Lyon, 1593, p.89.
- [25] J. Marx, "Alchimie et palingénésie", *Isis* **62** (1971) 275-289.
- [26] A.G.Debus, "A Further note on Palingenesis", *Isis* **64** (1973) 226.
- [27] F. Secret, "Palingenesis, Alchemy and metempsychosis in Renaissance medicine", *Ambix* **26** (1979) 81-92.
- [28] C. Bonnet, *Palingénésie philosophique ou idées sur l'état passé et futur des êtres vivants*, 1770.
- [29] P. S. B. Lion, *Essais de palingénésie social*, 1833.
- [30] G. Schott, *Technica Curiosa Sive Mirabilia Artis*, Wurzburg, 1664, 1351-1360.
- [31] G. Voigt, *Curiositates Physicae, de resurrexione plantarum, cantatione cygnea, congressu et partu viperaru, chamaeleonis vitu*, Gustrovi, 1668.
- [32] A. M. Amorim da Costa, "No Mundo dos Fluidos: o Gás, o Blás e o Magal de J.B. van-Helmont" in *A Palavra Perdida*, Lisboa, 2005, Ed. Apenas Livros, 11-26.

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### UMA FUSÃO CATALÍTICA

Através da combinação de duas formas de activação de moléculas bem conhecidas, a catálise fotoredox e a organocatálise, químicos da Universidade de Princeton conseguiram obter a primeira  $\alpha$ -alquilação de aldeídos enantioselectiva (*Science*, DOI: 10.1126/science.1161976).

Graças a um novo conceito de catálise combinada, esta reacção outrora complicada torna-se "trivial" do ponto de vista operacional de acordo com os investigadores responsáveis, os químicos David W. C. MacMillan e David A. Nicewicz. Para além disso, segundo estes, esta estratégia pode conduzir a avanços na investigação de outras reacções enantioselectivas.

MacMillan e Nicewicz escolheram um complexo ruténio(II) biperidina,  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , como catalisador fotoredox. Apesar deste agente ser já usado em algumas aplicações, tais como o armazenamento de energia, a sua

utilização em síntese orgânica não é comum. Os investigadores pensaram que o complexo poderia ser usado para captar energia a partir da luz ambiente e assim, introduzir um electrão no ciclo catalítico. MacMillan salienta que os mecanismos de electrão único são vulgares na Natureza, mas que os químicos de síntese não se interessam tipicamente por eles.

No mecanismo proposto por MacMillan e Nicewicz, o complexo de ruténio gera um radical alquilo deficiente em electrões a partir de um brometo de alquilo.

Este radical combina-se com uma enamina formada pela condensação de um aldeído com um catalisador amina quiral. Uma hidrólise subsequente produz o aldeído  $\alpha$ -alquilado.

Como este processo apenas necessita de radiação ambiente pouco energética para activar o ciclo catalítico, e não de luz ultravioleta de alta energia, MacMillan supõe que o processo possa ser viável à escala da síntese industrial. MacMillan acredita que "este conceito

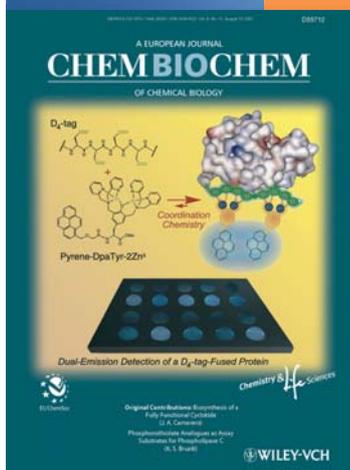
pode levar a um novo paradigma para a catálise assimétrica e que ao mesmo tempo abre a porta a muitas reacções actualmente desconhecidas".

Para esse propósito, o seu grupo já aplicou o novo conceito de organocatálise fotoredox a outros tipos de transformações como trifluorometilações, aminações, benzilações e alquilocianações de aldeídos. (adaptado do artigo "A Catalytic Merger" de Bethany Halford publicado em 8/09/2008 no *site Chemical & Engineering News*: <http://pubs.acs.org/cen/news/news.html>).

Paulo Brito

# Impact at the Interfaces

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



Since 2000  
**Where Chemistry  
Meets Life Science**

**ChemBioChem**

Impact Factor  
(2006): 4.100

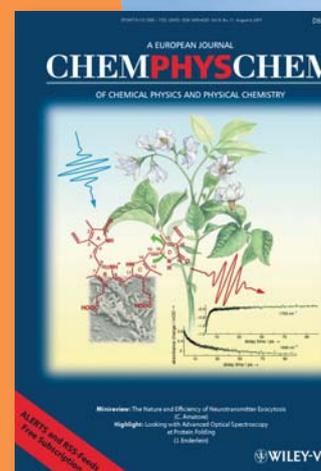
For more information,  
please visit  
[www.ChemBioChem.org](http://www.ChemBioChem.org)

Since 2000  
**A Successful  
Concept**

**ChemPhysChem**

Impact Factor  
(2006): 3.449

For more information,  
please visit  
[www.ChemPhysChem.org](http://www.ChemPhysChem.org)



Since 2006  
**Chemistry  
Enabling Drug  
Discovery**

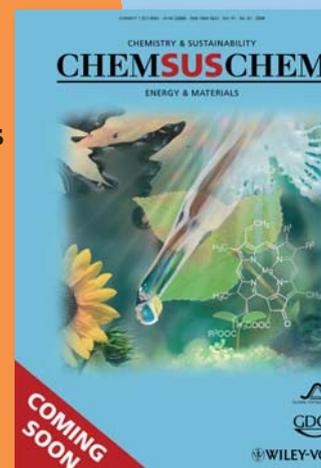
**ChemMedChem**

For more information,  
please visit  
[www.ChemMedChem.org](http://www.ChemMedChem.org)

Coming Soon in 2008  
**Chemistry  
& Sustainability  
Energy & Materials**

**ChemSusChem**

For more information,  
please visit  
[www.ChemSusChem.org](http://www.ChemSusChem.org)



Subscribe now!

[cs-journals@wiley.com](mailto:cs-journals@wiley.com) (USA/Canada)  
[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de) (Germany/Austria/Switzerland)  
[cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk) (all other areas)



# Where Chemistry Meets Life Science

14 national  
chemical societies  
of EUChemSoc



are co-owners of  
*ChemBioChem*



Austria



Belgium



Czech Republic



France



Germany



Greece



Hungary



Italy



Netherlands



Poland



Portugal



Spain



Sweden

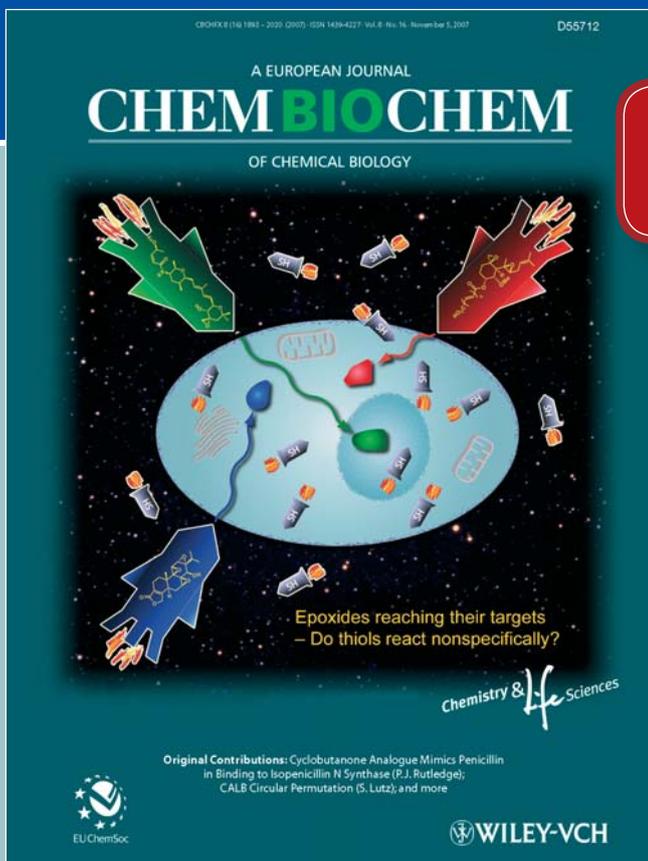
## Subscribe now!

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

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

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

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



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

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

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

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

**Chairmen of the Editorial Advisory Board:**

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

**Editor:** Peter Göllitz

**Deputy Editor:** Lobat Doostdar

**Managing Editor:** Lisa Abel

**ChemBioChem offers:**

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

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



## DUAS FORMAS ALTERNATIVAS DA EQUAÇÃO DE UM BALANÇO ENTÁLPICO A UM REACTOR

ISABEL M. A. FONSECA

*A realização de balanços energéticos, em particular, em sistemas com reacção química, apresenta uma maior complexidade do que os balanços mássicos. Neste artigo deduzem-se duas formas alternativas da equação dum balanço entálpico a um reactor. A resolução de um exemplo, recorrendo às duas equações, permite avaliar a utilidade de cada uma delas e o grau de dificuldade que lhes está inerente.*

### INTRODUÇÃO

Lecciono, há já alguns anos, uma disciplina – Estequiometria Industrial – cujo tronco principal é a realização de balanços mássicos e energéticos em sistemas em estado estacionário. A disciplina dirige-se a alunos das licenciaturas de Química Industrial e Engenharia Química.

Os balanços, equações que resultam da aplicação dos princípios da conservação da massa e da energia a um determinado sistema, constituem uma ferramenta essencial em domínios tão importantes como operações unitárias, cinética, dinâmica de sistemas e outros. Em tom de brincadeira, costumo dizer aos alunos que toda a gente faz balanços, não dá é por isso. E, para sustentar a minha afirmação, refiro como exemplo, os balanços de “massa” (em euros) que todos realizamos quando pagamos uma despesa no hipermercado – o que entra na caixa registadora menos o que sai (troco) dá o que se acumula. Na sequência deste “balanço”, introduzo a equação geral dum balanço a um determinado sistema na forma que considero mais pedagógica:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{velocidade de entrada} \\ \text{de matéria (ou energia)} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{velocidade de saída} \\ \text{de matéria (ou energia)} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{velocidade de acumulação} \\ \text{de matéria (ou energia)} \\ \text{no sistema} \end{array} \right] \quad (1)$$

Por conseguinte, o balanço de massa e o balanço de energia apresentam a mesma forma. Se o termo da acumulação for nulo, diz-se que o sistema

está em estado estacionário, o que significa que o conteúdo do sistema (em matéria ou energia) não se altera com o tempo. Nestas circunstâncias a eq. (1) pode ser escrita na forma,

$$\left[ \begin{array}{c} \text{quantidade de energia} \\ \text{que entra no sistema} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{quantidade de energia} \\ \text{que entra no sistema} \end{array} \right] = 0 \quad (2)$$

no caso dum balanço de energia. As quantidades de energia indicadas reportam-se a um certo intervalo de tempo.

A minha experiência, com amostras significativas de alunos (~120 alunos), veio demonstrar que eles compreendem e realizam mais facilmente os balanços de matéria, do que os balanços de energia. A quantificação da massa de um sistema, ou dos caudais que entram e saem do sistema, que é necessário fazer para efectuar o balanço mássico é relativamente intuitiva. O mesmo não se verifica com a energia, que é um conceito mais complexo. Um balanço de energia tem de incluir vários termos diferentes que traduzem as várias formas em que a energia pode existir (energia interna, potencial, cinética) e os diferen-

tes mecanismos de transferência de energia (por transferência de massa, por transferência de calor ou por realização de trabalho). Outra razão pela qual os balanços energéticos são mais complexos do que os mássicos, prende-se com o facto de os valores das energias internas e das entalpias utili-

zadas nos balanços serem referidos a um determinado estado de referência que se admite ter energia interna ou entalpia nulas. Embora a escolha do estado de referência seja, em princí-

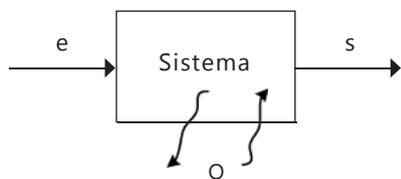
pio, arbitrária, existem estados mais adequados do que outros, o que se traduzirá por uma simplificação da equação do balanço. Convém aqui relembrar que a definição do estado de referência implica a especificação da temperatura, pressão e estado de agregação. Por simplificação, este último é algumas vezes omitido, no caso de todas as espécies se encontrarem no mesmo estado. Os valores da energia interna e da entalpia relativas (definidas em relação a um estado de referência) encontram-se tabelados. Por exemplo, os valores destas grandezas para a água encontram-se nas “Steam Tables”, onde o estado de referência adoptado é a água pura, no seu ponto triplo, ao qual se atribui o valor zero.

Os diversos livros de texto que abordam esta questão apresentam metodologias diferentes para a realização dos balanços energéticos, umas mais pedagógicas do que outras. Considero que aquela que refiro aqui é das mais simples e facilmente assimilável pelos alunos.

Na maioria dos processos, os termos do balanço relativos às energias cinética e potencial apresentam uma grandeza desprezável quando comparados com os termos da entalpia, do

calor e do trabalho e, portanto, para fins práticos, não são considerados. O balanço energético é então designado por balanço entálpico.

Considere-se o sistema seguinte, com apenas uma corrente de entrada (e), e uma corrente de saída (s), por uma questão de simplificação, em estado estacionário:



**Figura 1** Sistema com uma corrente de entrada (e) e uma corrente de saída (s) em estado estacionário. Q representa a quantidade de calor transferida entre o sistema e o seu exterior por unidade de tempo

O balanço entálpico a este sistema é, de acordo com a eq. (2):

$$(H^e + Q) - (H^s) = 0 \quad (3)$$

ou

$$H^e + Q = H^s \quad (4)$$

em que  $H^e$  e  $H^s$  representam as entalpias das correntes de entrada e de saída do sistema, respectivamente, e Q a quantidade de calor transferida entre o sistema e o exterior (por convenção, positiva se é transferida para dentro do sistema, e negativa se é para fora). Estas três quantidades são referidas a um intervalo de tempo. A eq. (4) representa um balanço entálpico a um sistema aberto em estado estacionário, referido a um certo intervalo de tempo.

A importância da função entalpia ( $H=U+PV$ ) advém do facto de considerar implicitamente o trabalho do fluxo efectuado pelo fluido em movimento nas tubagens das correntes de entrada e saída do sistema, questão que é abordada em detalhe em vários livros de texto [1-3]. As entalpias  $H^e$  e  $H^s$  contidas na eq. (4) são valores absolutos. No entanto, os valores da entalpia que se encontram tabelados são valores relativos, ou seja, estão referidos a um estado de referência ao qual se atribui entalpia nula. A relação entre a entalpia absoluta, H, e a entalpia relativa,  $H^r$ , é dada pela expressão,

$$H = H^r + H^0 \quad (5)$$

sendo  $H^0$  a entalpia do estado de referência. A substituição das entalpias absolutas na eq. (4), conduz à expressão:

$$(H^{e,r} + H^0) + Q = (H^{s,r} + H^0) \quad (6)$$

que devido ao cancelamento dos termos da entalpia do estado de referência origina,

$$H^{e,r} + Q = H^{s,r} \quad (7)$$

equação formalmente análoga à eq. (4).

Em conclusão, os balanços de energia podem ser escritos em termos das entalpias absolutas ou relativas. Na prática, não dispomos de entalpias absolutas e, por isso, usam-se sempre entalpias relativas. Contudo, há que ter particular cuidado para que os valores da entalpia nos balanços se reportem ao mesmo estado de referência.

Vamos abrir aqui um parêntese para introduzir alguns conceitos que são essenciais para realizar balanços entálpicos a sistemas onde ocorre reacção química. Começaremos por referir velocidade de reacção, r, pela expressão,

$$r = \frac{N_i^s - N_i^e}{v} \quad (8)$$

em que  $N_i^s$  e  $N_i^e$  representam as quantidades do componente i, na maioria das vezes expressas em moles, à saída e à entrada do reactor, respectivamente, durante um intervalo de tempo. v é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reacção acertada. Convencionou-se que este coeficiente é positivo se a espécie for um produto, e negativo se for um reagente. A velocidade exprime-se em (moles. tempo<sup>-1</sup>), e é independente da espécie i escolhida para o seu cálculo.

Outro parâmetro importante é a entalpia de reacção que se define pela expressão,

$$\Delta H_R(T, P) = \sum_{\text{produtos}} n_i H_i(T, P) - \sum_{\text{reagentes}} n_j H_j(T, P) \quad (9)$$

que nos indica que é a diferença en-

tre a entalpia dos produtos (i) e a dos reagentes (j) nas condições (T, P).  $H_i(T, P)$  representa a entalpia da espécie i e  $n_i$  o respectivo coeficiente estequiométrico.

Esta expressão pode ser apresentada na forma mais sintética

$$\Delta H_R(T, P) = \sum_{\text{espécie}} v_i H_i(T, P) \quad (10)$$

desde que se adopte a convenção anteriormente definida para o sinal do coeficiente estequiométrico v.

O cálculo da entalpia da reacção em condições padrão (1atm, 298K)<sup>1</sup> pode ser efectuado a partir das entalpias de formação,  $\Delta H_{f,i}^0$ , das espécies intervenientes na reacção pela expressão,

$$\Delta H_R^0 = \sum_i v_i \Delta H_{f,i}^0 \quad (11)$$

A entalpia de formação da espécie i é a entalpia da reacção de formação desta espécie a partir dos elementos que a constituem, em condições padrão. Pode ser definida por,

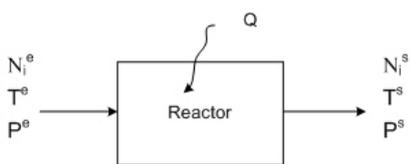
$$\Delta H_{f,i}^0 = H_i^0 - \sum_c \alpha_{e,i} H_e^0 \quad (12)$$

onde tal como anteriormente,  $H_i^0$  é a entalpia padrão da espécie i.  $H_e^0$  é a entalpia padrão do elemento e que possui um coeficiente atómico,  $\alpha_{e,i}$ , na espécie i. O somatório é efectuado sobre todos os elementos que constituem a espécie.

## BALANÇO DE ENERGIA A UM SISTEMA COM REACÇÃO QUÍMICA

### EQUAÇÃO DO BALANÇO QUE EXPLICITA A ENTALPIA DA REACÇÃO

Vamos então considerar a figura que se segue (fig. 2), que consiste num reactor em estado estacionário, com apenas uma corrente de entrada e uma corrente de saída, onde ocorre uma única reacção química. Os componentes das duas correntes encontram-se no mesmo estado de agregação, por uma questão de simplificação.



**Figura 2** Reator com uma corrente de entrada (e) e uma corrente de saída (s). T e P representam respectivamente a temperatura e pressão das correntes e  $N_i$  a quantidade do componente  $i$  presente na corrente num certo intervalo de tempo. Q é a quantidade de calor transferida num certo intervalo de tempo

Admitindo que as correntes são misturas ideais, e considerando desprezáveis todas as outras energias, e que o sistema não realiza trabalho, podemos escrever o balanço entálpico ao reator na forma:

$$\sum N_i^e H_i^e + Q = \sum N_i^s H_i^s \quad (13)$$

em que  $H_i^e$  e  $H_i^s$  representam as entalpias específicas da espécie  $i$  ( $\text{Jmol}^{-1}$ ), respectivamente à entrada e à saída do reator. Vamos supor que seleccionamos para estado de referência de cada espécie,  $H_i^0$ , à temperatura  $T^0$  e pressão  $P^0$ . Se ao membro esquerdo da eq. (13) adicionarmos os seguintes termos [2]:

$$\left( \sum N_i^s H_i^0 - \sum N_i^e H_i^0 \right)$$

e

$$\left( \sum N_i^e H_i^0 - \sum N_i^s H_i^0 \right)$$

e agruparmos os termos associados à corrente de entrada e à corrente de saída, o balanço adquire a forma

$$\sum N_i^e (H_i^e - H_i^0) + Q - \sum H_i^0 (N_i^s - N_i^e) = \sum N_i^s (H_i^s - H_i^0) \quad (14)$$

Pela definição de velocidade de reacção, eq. (8),  $(N_i^s - N_i^e) = v r$ , e tendo em conta a definição de entalpia de reacção, eq. (10), podemos concluir que

$$\sum H_i^0 (N_i^s - N_i^e) = r \Delta H_R^0 \quad (15)$$

Substituindo a eq. (15) na expressão (14) obtemos:

$$\sum N_i^e H_i^{e,r} + r(-\Delta H_R^0) + Q = \sum N_i^s H_i^{s,r} \quad (16)$$

em que

$$H_i^{e,r} = (H_i^e - H_i^0)$$

e

$$H_i^{s,r} = (H_i^s - H_i^0)$$

representam as entalpias específicas relativas ao estado de referência, da espécie  $i$ . Ou apresentando ainda a eq. (16) numa forma mais sintética, e facilmente memorizável [4],

$$H^e + Q + r(-\Delta H_R^0) = H^s \quad (17)$$

Omitimos o superescrito  $r$  para simplificar.

É contudo conveniente não esquecer o significado dos vários termos da eq. (17). Assim,

- $H^e$  e  $H^s$  representam as entalpias relativas das correntes de entrada e de saída, respectivamente, por unidade de tempo. Cada uma é um somatório das entalpias de cada espécie presente na corrente, à qual se atribuiu o estado de referência ( $T^0$ ,  $P^0$ );
- Q é a quantidade de calor transferida num certo intervalo de tempo. Obedece à convenção de sinais;
- $r$  é a velocidade da reacção;
- $\Delta H_R^0$  representa a entalpia da reacção nas condições ( $T^0$ ,  $P^0$ ). Obedece à convenção de sinais.

#### EQUAÇÃO DO BALANÇO QUE NÃO EXPLÍCITA O TERMO DE ENTALPIA DA REACÇÃO

A eq. (17) contém individualizado o termo da entalpia da reacção, que para a maioria das reacções pode ser determinada a partir das entalpias de formação padrão que se encontram tabeladas para muitos compostos, o que a torna particularmente útil.

Vamos agora referir uma forma alternativa da equação do balanço de energia que não incorpora explicitamente o termo da entalpia de reacção.

Considere-se novamente a eq. (14),

$$\sum N_i^e (H_i^e - H_i^0) + Q - \sum H_i^0 (N_i^s - N_i^e) = \sum N_i^s (H_i^s - H_i^0) \quad (14)$$

e em vez de substituímos o termo  $(N_i^s - N_i^e)$ , usemos a definição de entalpia de formação (eq. (12)) e explicitemos  $H_i^0$

$$H_i^0 = \Delta H_{f,i}^0 + \sum_e \alpha_{e,i} H_e^0 \quad (18)$$

O 3º termo do 1º membro da eq. (14) pode ser alterado, substituindo nele esta última expressão (18):

$$\sum H_i^0 (N_i^s - N_i^e) = \sum H_i^0 N_i^s - \sum H_i^0 N_i^e \quad (19)$$

$$= \sum N_i^s \left( \Delta H_{f,i}^0 + \sum_e \alpha_{e,i} H_e^0 \right) - \sum N_i^e \left( \Delta H_{f,i}^0 + \sum_e \alpha_{e,i} H_e^0 \right) \quad (20)$$

$$= \sum N_i^s \Delta H_{f,i}^0 - \sum N_i^e \Delta H_{f,i}^0 + \sum_e H_e^0 \left[ \sum_i \alpha_{e,i} (N_i^s - N_i^e) \right] \quad (21)$$

O termo  $\sum_e \alpha_{e,i} (N_i^s - N_i^e) = 0$ , uma vez que se trata do conjunto dos balanços mássicos aos  $e$  elementos,  $e = 1, \dots, e$ . Então, substituindo (21) em (14) e reorganizando a equação obtém-se

$$\sum N_i^e \left[ \underbrace{\Delta H_{f,i}^0 + (H_i^e - H_i^0)}_{(a)} \right] + Q = \sum N_i^s \left[ \underbrace{\Delta H_{f,i}^0 + (H_i^s - H_i^0)}_{(b)} \right] \quad (22)$$

Os termos (a) e (b) são constituídos pela entalpia de formação da espécie  $i$  mais a entalpia dessa espécie em relação ao estado padrão (298 K, 1 atm). Se não há reacção, então  $N_i^e = N_i^s$ , e portanto os termos  $\Delta H_{f,i}^0$  cancelam-se. Contudo, se houver reacção, então  $N_i^e \neq N_i^s$  e os termos  $\Delta H_{f,i}^0$  darão conta implicitamente da entalpia da reacção. Deste modo é possível definir a entalpia total de uma corrente  $j$  pela expressão

$$H^j = \sum N_i^j \left[ \Delta H_{f,i}^0 + (H_i^j - H_i^0) \right] \quad (23)$$

Então o balanço, eq. (22), reduz-se à forma simples,

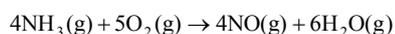
$$H^e + Q = H^s \quad (24)$$

Esta forma de equação do balanço é particularmente adequada para implementar em computador uma vez que não é necessário efectuar o cálculo separado da entalpia da reacção.

Apresenta-se a seguir um problema resolvido pelas duas formas do balanço entálpico, equações (17) e (24) [1], onde é possível comparar os dois processos de cálculo.

**Exemplo:** O óxido nítrico pode ser obtido a partir da oxidação parcial do  $\text{NH}_3$  gasoso, com ar. No reactor dá entrada uma corrente gasosa de  $\text{NH}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$ , e uma corrente de ar a  $750^\circ\text{C}$ , ambas a 1 atm. A conversão de  $\text{NH}_3$  é 90%. Sabendo que a temperatura da corrente que sai do reactor é de  $920^\circ\text{C}$ , calcule a quantidade de calor que é necessário retirar do reactor por mole de  $\text{NH}_3$  alimentado. Considere que por cada mole de  $\text{NH}_3$  que entra no reactor entram 2,4 moles de  $\text{O}_2$ .

Dados:



$$\Delta H_R(920^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = -216,42 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,\text{NH}_3}^0(\text{g}) = -10,92 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0(\text{g}) = -57,8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,\text{NO}}^0(\text{g}) = 21,6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

As capacidades caloríficas dos gases na forma  $c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ , podem ser retiradas do apêndice 3 da referência [1].

Considere a figura abaixo que representa as várias correntes do reactor.

**Base de cálculo:** 1 mol de  $\text{NH}_3$  na corrente 2 por hora

A velocidade da reacção será então,

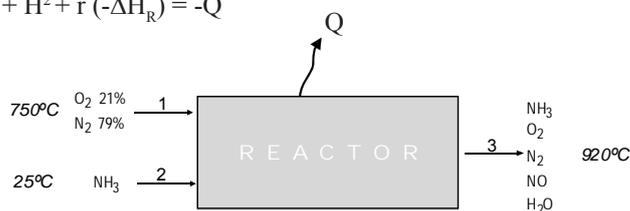
$$r = \frac{0,9}{4} = 0,225 \text{ mol.h}^{-1}$$

Se escolhermos para temperatura de referência,  $T^0 = 920^\circ\text{C}$  (1193 K), então a entalpia da corrente de saída é nula,  $H^3 = 0$ , e a equação do balanço energético, eq. (17), reduz-se a:

$$H^1 + H^2 + Q + r(-\Delta H_R) = 0$$

ou

$$H^1 + H^2 + r(-\Delta H_R) = -Q$$



Os caudais de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  à entrada, são:

$$\begin{aligned} N_{\text{O}_2}^1 &= 2,4 \text{ mol.h}^{-1} \\ N_{\text{N}_2}^1 &= 2,4 \times \frac{0,79}{0,21} \\ &= 9,03 \text{ mol.h}^{-1} \end{aligned}$$

Substituindo na equação anterior do balanço, tem-se:

$$\begin{aligned} 2,4 \int_{1193}^{1023} c_{p\text{O}_2} dT + 9,03 \int_{1193}^{1023} c_{p\text{N}_2} dT + \\ + 0,225 \left( -216420 \right) + \int_{1193}^{298} c_{p\text{NH}_3} dT = -Q \end{aligned}$$

$$Q = -22730 \text{ cal.h}^{-1}$$

$$Q = -22,73 \text{ kcal.h}^{-1}$$

Vamos agora resolver o problema por aplicação da equação geral do balanço de energia, eq. (24):

$$H^1 + H^2 + Q = H^3$$

sendo a entalpia de cada corrente obtida pela expressão,

$$H^i = \sum N_i^i \left( \Delta H_{f,i}^0 + \int_{T^0}^{T^i} c_{p_i} dT \right)$$

equivalente à eq. (23).  $c_{p_i}$  é a capacidade calorífica da espécie  $i$  no intervalo de temperatura  $[T^0, T^i]$ .

Assim, a entalpia da corrente 1 será dada por:

$$\begin{aligned} H^1 &= 2,4 \left( 0 + \int_{298}^{1023} c_{p\text{O}_2} dT \right) + 9,03 \left( 0 + \int_{298}^{1023} c_{p\text{N}_2} dT \right) \\ &= 61716 \text{ cal.h}^{-1} \end{aligned}$$

Para a corrente 2 tem-se:

$$\begin{aligned} H^2 &= 1 \left( -10920 + \int_{298}^{298} c_{p\text{NH}_3} dT \right) \\ &= -10920 \text{ cal.h}^{-1} \end{aligned}$$

Efectuando os balanços mássicos, tendo em atenção a conversão do  $\text{NH}_3$  podemos determinar a composição da corrente de saída, 3.

Assim, em  $\text{mol.h}^{-1}$ :

$$\begin{cases} N_{\text{NH}_3}^3 = 0,1 \\ N_{\text{NO}}^3 = 0,9 \\ N_{\text{O}_2}^3 = 1,275 \\ N_{\text{N}_2}^3 = 9,03 \\ N_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 1,35 \end{cases}$$

A entalpia da corrente 3 será então dada pela expressão:

$$\begin{aligned} H^3 &= 0,1 \left( -10920 + \int_{298}^{1193} c_{p\text{NH}_3} dT \right) + \\ &+ 0,9 \left( 21600 + \int_{298}^{1193} c_{p\text{NO}} dT \right) + \\ &+ 1,275 \left( 0 + \int_{298}^{1193} c_{p\text{O}_2} dT \right) + 9,03 \left( 0 + \int_{298}^{1193} c_{p\text{N}_2} dT \right) + \\ &+ 1,35 \left( -57800 + \int_{298}^{1193} c_{p\text{H}_2\text{O}} dT \right) = \\ &= -41,6 + 25728 + 9085 + 60280 - 66980 \\ &= 28071 \text{ cal.h}^{-1} \end{aligned}$$

Substituindo na equação do balanço vem:

$$61716 - 10920 + Q = 28071$$

$$Q = -22725 \text{ cal.h}^{-1}$$

$$= -22,73 \text{ kcal.h}^{-1}$$

A equação do balanço de energia geral é mais complicada quando os cálculos são efectuados manualmente, devido ao facto de se escolher geralmente para estado de referência o estado padrão ( $25^\circ\text{C}$ , 1 atm). Esta escolha implica que se retenham todos os termos do balanço. No entanto, esta forma é muito útil nas situações em que a estequiometria da reacção é mais complexa, ou quando os caudais das espécies têm que ser determinados por balanços aos elementos.

## CONCLUSÃO

A realização de balanços energéticos, em particular em sistemas com reacção química, reveste-se de maior complexidade do que a realização dos balanços mássicos. Partindo da equação geral dum balanço de energia, apresentam-se duas equações alternativas dum balanço entálpico

a um sistema onde ocorre reacção química: uma equação onde o termo da entalpia da reacção aparece individualizado, e outra onde não aparece individualizado, sendo as entalpias de formação das espécies os termos que implicitamente dão conta da entalpia da reacção. A primeira forma é particularmente útil quando se dispõe do valor da entalpia da reacção à temperatura de uma ou mais correntes. A escolha desta temperatura como referência implica a anulação das entalpias dessas correntes, o que se traduz por uma simplificação dos cálculos, aspec-

to muito importante nas resoluções manuais. A segunda forma envolve mais cálculos, sendo particularmente útil para implementar no computador e nas situações em que a estequiometria da reacção é mais complexa (ou desconhecida) e ainda quando os caudais das espécies são determinados por balanços aos elementos.

#### NOTA

<sup>1</sup> Actualmente considera-se que a pressão do estado de referência é 1 bar. Contudo, em muitas tabelas de dados termodinâmicos estes ainda se referem à pressão de 1 atm, sendo por isso ainda usada em alternativa.

#### REFERÊNCIAS

- [1] G. V. Reklaitis, *Introduction to Material and Energy Balances*, 1st edition, John Wiley & Sons, USA, 1983.
- [2] R. M. Murphy, *Introduction to Chemical Processes, - Principles, Analysis, Synthesis*, McGraw – Hill edition, 2007.
- [3] R. M. Felder, R. W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Canada, 1986.
- [4] I. M. A. Fonseca, A. P. V. Egas, *Fundamentos de Balanços de Energia*, Cadernos de Engenharia Química nº 7, Universidade de Coimbra, 2002.

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### PARTINDO LIGAÇÕES COM EFEITO DE ESTUFA

Os fluorocarbonetos são compostos que encontram muitas utilizações especialmente depois de o protocolo de Montreal ter banido a utilização de clorofluorocarbonetos (CFCs) por provocarem a destruição da camada de ozono.

Para além de muito utilizados como fluidos de refrigeração em frigoríficos e unidades de ar condicionado, as propriedades químicas da ligação C-F tornam os fluorocarbonetos ideais para utilizações que exijam materiais resistentes química e termicamente.

São ainda muito hidrofóbicos, pelo que podem ser utilizados como revestimento em materiais à prova de água, não aderentes ou repelentes de sujidade, encontrando aplicações desde a óptica ao vestuário passando por utensílios de cozinha.

Para além disso, a elevada solubilidade do oxigénio nestes compostos faz com que sejam um componente base do sangue artificial.

Os fluorocarbonetos, FCs, são igualmente gases de efeito de estufa (GEEs) muito potentes, com o problema adicional de a sua inércia química e a sua resistência térmica os tornarem persistentes no meio ambiente.

Por exemplo, o tetrafluorometano, análogo fluorado do metano, persiste na atmosfera por 50000 anos.

As razões pelas quais os FCs são tão atractivos para inúmeras aplicações estão igualmente na origem da enorme dificuldade em os tratar, já que a quebra da ligação C-F só pode ser conduzida a temperaturas muito elevadas o que limita a adopção de processos que destruam estes compostos.

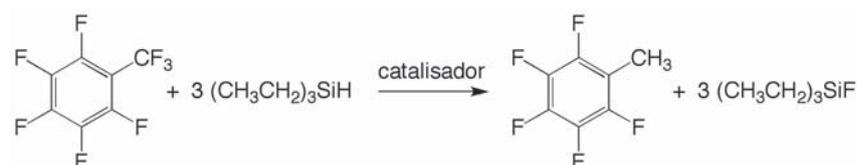
Assim, muitos países comprometeram-se pelo protocolo de Kyoto a diminuir significativamente as emissões de FCs em 2012.

A importância dos FCs no mundo actual, por um lado, e por outro os seus problemas ambientais explicam o interesse despertado por um artigo publicado por um grupo da universidade Brandeis na *Science* de 29 de Agosto. O grupo de Oleg Ozerov sintetizou um catalisador que parte ligações C-F à temperatura ambiente, prometendo para breve uma arma química eficaz na guerra a estes compostos.

Os produtos da reacção apresentada são hidrocarbonetos e fluorossilanos que não apresentam os problemas dos compostos de partida. Os autores conseguiram neutralizar todo o material à temperatura ambiente em três FCs testados (num dos casos em apenas 6 horas).

Alguns especialistas da área comentaram que há alguns problemas a resolver antes de o processo poder ser utilizado em larga escala, nomeadamente em relação à síntese e reactividade do catalisador.

Mas, como declarou Ozerov ao *Environmental Research Web*, «Em termos de relevância ambiental, é possível que esta investigação abra as portas para potenciais novas tecnologias que removam os poluentes ambientais fluorados. Eu devo frisar que a investigação tal como está neste momento não é prática, mas o artigo da *Science* é uma prova de princípio, não é uma tentativa de demonstrar que pode ser aplicada já.»



PS

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### QUÍMICA E ARTE

No número de Julho da revista *Analytical Chemistry* o artigo «Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping» descreve como uma equipa multidisciplinar envolvendo a Universidade Técnica de Delft, a Universidade de Antuérpia, o museu Kroñller-Müller, o Centro de Investigação e Restauração dos Museus Franceses e dois aceleradores de partículas, o DESY em Hamburgo e o ESRF (Instalação Europeia de Radiação Sincrotrónica) em Grenoble, revelou o rosto de uma camponesa que durante 121 anos permaneceu escondido sob um «Peçaço de relva».

Van Gogh reciclava as suas telas pintando sobre elas obras diferentes - os especialistas consideram que até um terço das primeiras obras do artista ocultam outras composições. Investi-

gações preliminares tinham revelado que esse era o caso do quadro «Patch of Grass», pintado em Paris em 1887 e exposto no museu Kroñller-Müller, na cidade holandesa de Otterlo.

As técnicas convencionais de raios-X utilizadas neste tipo de análise apenas permitiam ver sob as camadas de pintura mais superficiais vagos traços de uma cabeça, que se pensa poder fazer de uma série pintada por Van Gogh entre 1884-85, durante a estadia na aldeia holandesa de Nuenen em que pintou «Os comedores de batatas», considerado o seu primeiro grande trabalho.

Os cientistas resolveram então examinar pela primeira vez um quadro com radiação sincrotrão. Em Hamburgo, o quadro foi analisado por fluorescência de raios-X, técnica que permitiu revelar os pigmentos utilizados nas várias camadas de tinta e criar um modelo a três dimensões do esboço. As camadas superficiais mostraram

ser constituídas principalmente por tintas incorporando sais de zinco, bário e enxofre depositadas sobre uma camada uniforme de um sal de chumbo, que foi usado como um primário que escondeu a pintura anterior e preparou a tela para uma nova. Para esboçar a cabeça da camponesa, van Gogh utilizou cinabre, sulfureto de mercúrio utilizado durante milénios como o pigmento vermelho de eleição e para iluminar determinadas zonas da face, van Gogh recorreu ao amarelo de Nápoles ou amarelo de antimónio,  $Pb(SbO_3)_2/Pb_3(Sb_3O_4)_2$ , misturado com branco de zinco. A fluorescência do antimónio e do mercúrio permitiu recriar a cores e com uma precisão sem precedentes o esboço escondido.

PS

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA



### NANOLOGO OLÍMPICO

A equipa de Chad A. Mirkin, professor da Universidade de Northwestern (EUA) e director do Instituto Internacional de Nanotecnologia de Northwestern, produziu em massa o logotipo dos Jogos Olímpicos de Pequim, com dimensões micrométricas: 15000 logotipos numa área de 1 centímetro

quadrado (2500 logotipos caberiam num grão de arroz). Para definir o logotipo, os pontos chegaram a ter 90 nanómetros de diâmetro.

A técnica de impressão usada (*Polymer Pen Lithography*) utiliza filas de canetas fabricadas em polímero, permitindo imprimir em grandes áreas a três escalas diferentes: nanométrica, micrométrica e milimétrica.

Para aplicar este método é necessário utilizar um Microscópio de Força Atómica (AFM).

Refira-se que C. A. Mirkin desenvolveu uma outra técnica de padronização à escala nanométrica, designada por *Dip Pen Lithography* que também usa um AFM, usando a ponta de prova do AFM como caneta que, mergulhada numa

tinta, permite transferir esse material (DNA ou materiais semicondutores) para um substrato criando estruturas com resolução nanométrica (Adaptado de *Small Times*, 15 de Agosto).

JM

## DAS DIFICULDADES DA QUÍMICA VERDE AOS SEGUNDOS DOZE PRINCÍPIOS

ADÉLIO A. S. C. MACHADO

*Apresenta-se uma revisão bibliográfica de exemplos recentes de reacções e compostos propostos como sendo resultado de Química Verde (QV) porque cumprem isoladamente um Princípio da QV, mas que em segunda análise se verificou que o não eram, porque atingiam desfavoravelmente outros. Sugere-se uma alteração de postura dos químicos laboratoriais para evitar a repetição de tais situações: a investigação de reacções, compostos e processos verdes deve ser procurada por via sistémica – ser dirigida ao objectivo primordial de obter verdura e aferida por aplicação simultânea e global de todos os Doze Princípios. Para ajudar a concretizar esta mudança de atitude é vantajoso aplicar os Segundos Doze Princípios da QV, formulados por Winterton, cuja utilidade e alcance são brevemente analisados.*

No passado recente, têm sido publicitados na literatura científica da Química Verde (QV) novos compostos, reacções químicas, processos de realizar sínteses de compostos, etc., como sendo verdes – mas que, em segunda análise, se verifica que, embora envolvam melhorias quanto a certos aspectos da química usada (ambientais, de segurança, etc.), ignoraram outros, mantendo-os ou piorando-os. Estas situações afectam a reputação da QV e são prejudiciais para o seu desenvolvimento, sendo desejável prevenir a sua ocorrência.

A meta final deste artigo é contribuir para esta acção preventiva, para o que se cumprirão três objectivos específicos. Primeiro, discutir brevemente exemplos que foram apresentados como sendo de QV mas que uma escrutinação mais profunda revelou que nem sempre o eram. Segundo, apresentar sugestões quanto à atitude que os químicos devem adoptar com vista a minimizar falsas reivindicações de QV. Terceiro, chamar a atenção para os chamados *Segundos Doze Princípios da QV*, formulados por Winterton em 2001 [1], cuja utilização pode ser muito útil para ajudar a cumprir o objectivo anterior. Este conjunto de Princípios tem sido muito menos publicitado do que os *Doze Princípios* de Anastas e Warner [2], já divulgados previamente neste boletim [3], mas deve merecer igualmente interesse por parte dos químicos, dada a sua utilidade para suportar a prática da QV de modo

adequado a ser transferida suavemente do laboratório para a indústria.

### CASOS DE “FALSA QUÍMICA VERDE”

Começa-se por apresentar alguns exemplos de situações em que a prossecução de alguns dos Princípios da QV conduziu a um apregoado acréscimo de verdura – mas apenas aparente, porque as soluções adoptadas, embora propondo-se resolver alguns problemas, acabaram inadvertidamente por criar outros.<sup>1</sup> Os casos envolvem escalas de actuação muito diferentes, o que evidencia o largo alcance desta questão – tão lato como o da própria Química.

#### Exemplo 1 – Reacções

Têm sido propostas como verdes certas reacções de síntese orgânica catalisadas por pequenas moléculas orgânicas em presença de água, que permitem obter velocidades de reacção mais elevadas e enantioselectividade aumentada (p. ex., para certas reacções aldol<sup>2</sup>) [4-6]. O uso da água como solvente cumpre o Princípio 5 da QV (privilegiar solventes benignos) e o uso de catalisadores orgânicos segue o Princípio 9 (preferir reacções catalíticas). No entanto, tais reacções podem dar origem a resíduos constituídos por misturas complexas de água e solventes orgânicos, provenientes do meio reaccional e também dos tratamentos para acabamento do produto. A separação dos solventes orgânicos nestas misturas é proibitivamente complexa, pelo que, na prática, não pode ser feita a sua recuperação; por outro

lado, as misturas são difíceis de incinerar devido à presença da água [4]. Em suma, o que aparentemente se ganha em verdura na reacção, afinal perde-se quando se cria com os resíduos um problema ambiental de resolução difícil.

#### Exemplo 2 – Os líquidos iónicos como solventes

Os líquidos iónicos<sup>3</sup> têm sido frequentemente apresentados como solventes verdes que podem substituir com vantagens os solventes orgânicos tradicionais (Princípio 5 da QV). A sua proposta como solventes verdes tem como base os factos seguintes:

- a tensão de vapor dos líquidos iónicos seria praticamente nula, presumivelmente impossível de medir, pelo que a sua volatilização e dispersão no ambiente seriam limitadas (em particular, a exposição por inalação dos trabalhadores que os manejam seria menor do que para solventes orgânicos tradicionais);
- presunção de serem termicamente estáveis até temperaturas relativamente elevadas e não serem inflamáveis, pelo que os riscos de acidente (incêndio e, eventualmente, explosão), quando se perde o controlo na realização de reacções exotérmicas (polimerizações, oxidações, etc.), seriam limitados; além disso, a estabilidade potenciaria a reutilização;
- presunção de serem relativamente não tóxicos, pelo que os seus efeitos no ambiente seriam nulos ou quase inócuos.

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

No entanto, quando recentemente se começaram a escrutinar as propriedades dos líquidos iónicos, estas ideias foram postas em causa. Quanto a (i), é possível medir a pressão de vapor e a entalpia de vaporização de líquidos iónicos e verificou-se que alguns deles podem ser destilados [7,8], o que mostra que a presunção de involatilidade quase absoluta é incorrecta. Por outro lado, quanto a (ii), testes de combustibilidade revelaram que certos líquidos iónicos, quando aquecidos, sofrem ignificação [9]; e testes de termogravimetria mostraram que certos compostos deste tipo se degradam termicamente [10,11]. Finalmente, a realização de ensaios de citotoxicidade, toxicidade e ecotoxicidade, mostrou já que certos líquidos iónicos apresentam actividade biológica deletéria; além disso, ensaios de degradação ambiental mostraram que a extensão da biodegradabilidade pode variar bastante de composto para composto – um artigo de revisão recente proporciona um panorama do trabalho realizado neste campo [12]. Note-se que o estudo das propriedades tóxicas destes compostos é bastante complexo porque eles envolvem duas espécies, o anião e o catião, e se um deles for tóxico, é de presumir que o líquido iónico também o seja – é o que sucede, por exemplo, nos casos do catião ser baseado no grupo imidazólio ou do anião ser uma espécie fluorada.

Estes factos mostram que, como para quaisquer outros compostos, não é de admitir a utilização de líquidos iónicos em Química Industrial sem avaliação prévia e cabal das propriedades dos compostos a usar, em especial as de toxicidade e as que afectam o destino ambiental. Em face destes problemas, no actual contexto de promulgação de legislação ambiental cada vez mais limitativa (por exemplo, o REACH<sup>4</sup>), as empresas industriais serão desmotivadas a considerar a utilização de líquidos iónicos como solventes nos seus processos de fabrico. O seu licenciamento para aplicação em larga escala terá de ser considerado caso a caso, sendo de prever que sejam impostas restrições à sua utilização em muitos casos, que complicam o manejoamento – só quando a utilidade e eficácia de um líquido iónico em síntese ou outra aplicação se traduzir

em vantagens económicas que justifiquem o seu uso condicionado é que as empresas os adoptarão para inovar processos. Esta situação é bastante diferente da propagandeada por muitos dos investigadores entusiastas no campo dos solventes iónicos desde a emersão da QV.

Claro que o facto de os líquidos iónicos não serem inerentemente verdes, não implica que deixem de ser considerados para aplicação industrial: apenas significa que é necessário procurar proactivamente a benignidade quando se desenham compostos deste tipo para cumprir funções no mundo real, tal como para quaisquer outros compostos – o que limitará o número de compostos susceptíveis de aplicação. Esta postura já foi adoptada por um número restrito de investigadores no campo, que incluíram intencionalmente objectivos de benignidade no design de líquidos iónicos [13-15]. Paralelamente, está a ser intensificada a investigação das propriedades tóxicas e consequentes riscos deste tipo de compostos (p. ex. [16-17]).

Finalmente, em contraponto especialmente dedicado às mentes renitentes a aceitar que é necessário considerar a perigosidade dos líquidos iónicos antes de se passar à sua utilização, refira-se que também neste campo se pode perseguir proactivamente a “malignidade”: é possível preparar líquidos iónicos intencionalmente perigosos – por exemplo, têm vindo a ser estudados consistentemente compostos deste tipo com grupos energéticos que poderão vir a ter utilidade prática como explosivos e propelantes [18-21]. Estas aplicações exigirão obviamente precauções limitativas na utilização, para garantir que só são usados por “boas mãos”, para fins específicos e benéficos. Se por acaso caírem em “más mãos”, será mais um exemplo da natureza dual da ciência em geral e da química em particular – tanto pode servir o bem como o mal, tudo depende do modo como é utilizada.

### **Exemplo 3 – Uso de microondas para aquecimento**

A utilização laboratorial em síntese orgânica de equipamento de micro-

ondas em substituição de mantas de aquecimento e de banhos de óleo tem sido apresentada como sendo uma medida que suporta a QV, nomeadamente quanto ao Princípio 6 (aumento da eficiência energética) [22-24]. Desde a sua introdução, em meados dos anos oitenta do século XX, esta modalidade de aquecimento tem vindo a ganhar bastante aceitação para realizar variados tipos de reacções de síntese em Química Orgânica, particularmente a partir da introdução de equipamento dedicado a uso laboratorial, em meados dos anos noventa [25-28]. Em casos felizes, a técnica permite obter velocidade de aquecimento elevada, reduzir o tempo de reacção (de horas para minutos), usar condições de reacção mais brandas, reduzir a extensão de reacções laterais e aumentar o rendimento da reacção e sua reprodutibilidade – porque proporciona um aquecimento eficiente em toda a massa reaccional por fricção molecular (e não de fora para dentro, como no caso do aquecimento clássico por transferência de calor por condução-convexão). Duas áreas onde o uso de microondas permitiu obter sínteses laboratoriais inovadoras foram a das reacções sem solvente e a das reacções realizadas em solventes de baixo ponto de ebulição (álcoois etílico e metílico, acetato de etilo, etc.) ou na própria água, em recipiente fechado – onde o aquecimento por microondas permite obter temperaturas muito superiores à do ponto de ebulição em pouco tempo, sendo o sobreaquecimento do solvente possível devido ao aumento autogénico de pressão.<sup>5</sup>

Não obstante a divulgação do uso de microondas para aquecimento, são raros na literatura os estudos em que se procurou determinar experimentalmente os ganhos de energia conseguidos comparativamente com os aquecimentos clássicos, uma das razões porque foram propalados como suportando a QV. Um primeiro trabalho sobre este assunto [29], de natureza preliminar e que contemplou apenas três reacções, revelou que nem sempre ocorria poupança de energia consumida e que, quando ocorria, a sua extensão era muito variável de caso para caso (para uma reacção de acoplamento de Suzuki atingiu

85 vezes, noutros casos foi bastante menor). Um outro estudo [30], sobre a transesterificação de ácidos gordos para produzir biodiesel, em que a reacção foi realizada em reactor laboratorial aberto, não mostrou grandes ganhos de energia quando foi usado o aquecimento por microondas (90,1 kJ/L de biodiesel) relativamente ao convencional (94,3 kJ/L, calculado).

Finalmente, um estudo mais recente e detalhado [31], com o objectivo expresso de investigar as vantagens e desvantagens do aquecimento por microondas, comparou quatro reacções, realizadas em diferentes condições.

Os seus resultados foram esclarecedores.

Para a reacção de hidrólise da benzamida com ácido sulfúrico (ver Tabela 1): no caso de refluxo em recipiente aberto, o aquecimento por microondas consome significativamente mais energia do que as técnicas de aquecimento clássico (manta eléctrica ou banho de óleo, comparar experiências 8 e 9 com 2 e 3 na tabela), o que se deve em grande parte à baixa eficiência do magnetrão na conversão de energia eléctrica em microondas (da ordem de 50-65%); pelo contrário, quando o aquecimento é realizado em recipiente fechado (selado), atingem-se temperaturas elevadas em pouco tempo e ocorre o sobreaquecimento do solvente (possível devido ao aumento autogénico de pressão), o uso de microondas permite uma poupança significativa de energia – devida, sobretudo, ao encurtamento do tempo de reacção requerido, já que a temperaturas elevadas as velocidades de reacção são maiores (experiências 5, 6 e 7 na tabela).

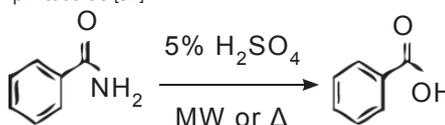
A comparação de experiências envolvendo outras reacções mostrou que os consumos de energia no aquecimento por microondas dependem da natureza do solvente, mais precisamente, do seu momento dipolar, que afecta as características de absorção da radiação pela mistura de reacção, e do seu ponto de ebulição, bem como da escala de operações – à escala laboratorial (5-200 mmol de reagentes num volume de 4-300 ml) [31].

**Tabela 1** Consumo energético da hidrólise da benzamida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% <sup>ab</sup>

Exp	Método de aquecimento <sup>c</sup>	Escala <sup>d</sup>	Temperatura de reacção (°C)	Tempo (min)	Consumo (kW.h/mol)
<b>Aquecimento clássico</b>					
1	Banho de óleo	1/10	100	720	80,10
2	Banho de óleo	5/50	100	720	18,26
3	Manta eléctrica	5/50	100	720	19,24
4	Autoclave	0,4/4	180	7	31,30
<b>Aquecimento por microondas</b>					
5	Selado (A)	0,4/4	180	7	1,36
6	Selado (B)	0,4/4	180	7	8,38
7	Selado (A)	1/10	180	7	1,20
8	Selado (B)	5/50	100	120	48,23
9	Selado (C)	5/50	100	120	161,44

a) Tabela simplificada de [31]

b) Reacção:



c) A, B e C referem-se a diferentes tipos de equipamento de microondas de laboratório

d) Massa de benzamida (g)/Volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ml)

Os artigos laudatórios do aquecimento por microondas também esquecem frequentemente as limitações da técnica, que têm de ser tidas em conta para avaliar a sua potencialidade para proporcionar verdura à química. Desde logo, o aquecimento por microondas pode não ser exequível, por exemplo, se a reacção requerer um solvente apolar, cuja absorção das microondas é limitada, a não ser que os reagentes, catalisadores, etc., sejam polares e proporcionem absorção, ou se possa usar um agente passivo, fortemente absorvente, que provoque o aquecimento (por exemplo, uma vareta de carboneto de silício, SiC, inserida no reactor). Por outro lado, não se pode esquecer que o tratamento preliminar dos reagentes e a purificação do produto (“work-up”) consomem frequentemente quantidades de energia que não podem ser desprezadas face à energia gasta na reacção. Este aspecto não foi incluído em nenhum dos estudos anteriormente referidos, mas tem de ser considerado quando se pretende avaliar o ecobalço energético global do processo.

Finalmente, será de registar que o escalamento do aquecimento por microondas para a grande escala industrial é problemático – nunca foi feito e o escalamento directo é provavelmente impossível de realizar, devido

à profundidade de penetração das microondas em meios absorventes ser limitada<sup>6</sup> (a questão da segurança levantaria também problemas). Até ao momento, o escalamento foi realizado apenas à escala laboratorial, da ordem de alguns gramas para centenas de gramas ou, em reactores de fluxo, para a escala intermédia de alguns quilogramas, mas estes últimos reactores não permitem a realização de reacções sem solvente [32,33]; por outro lado, os reactores de fluxo são naturalmente abertos, pelo que também não possibilitam aquecimento em vaso selado – em conclusão, o escalamento de situações em que o uso de microondas teve êxito no laboratório parece problemático. O escalamento para quantidades maiores (instalação piloto ou industrial) só poderá ser realizado por replicação de reactores (“numbering-up”), provavelmente de fluxo contínuo [27,28].

Em suma, o aquecimento por microondas não possibilita sempre um aumento de verdura energética relativamente aos aquecimentos convencionais – a situação tem de ser avaliada caso a caso. Embora o uso de microondas no laboratório, em casos felizes, ajude a promover a QV a esta escala, à escala real da Química Industrial será mais difícil a obtenção de proveitos generalizados de verdura por esta via.

#### Exemplo 4 – Os biocombustíveis

Recentemente, tem havido um grande interesse em pressionar o fabrico de biocombustíveis – bioetanol, biodiesel, etc. – a partir de matérias-primas de origem vegetal, portanto renováveis (Princípio 7 da QV), sem se atender aos variados efeitos nocivos sobre o ambiente que as práticas agrícolas para obtenção de biomassa e que a conversão industrial desta em biocombustíveis podem exercer [34], bem como à energia dispendida na produção agrícola. Esta última compreende variadas parcelas, nem sempre integralmente contabilizadas: o gásóleo usado no equipamento agrícola, a energia usada no fabrico de fertilizantes e produtos fitossanitários e respectivos transportes, electricidade e gás gastos nas instalações agrícolas, etc.

A energia produzida pelo biocombustível tem de ser superior à investida na sua produção para que esta valha a pena do ponto de vista energético e ambiental. Este aspecto é avaliado mediante balanços energéticos detalhados, que permitem calcular a eficiência energética da produção – em geral, esta é avaliada pela razão “energia obtida para energia investida” (EROI).<sup>7</sup>

Por exemplo, balanços energéticos detalhados, realizados num estudo comparativo recente (2005) mostraram que o fabrico de bioetanol a partir da cana-de-açúcar (Brasil) apresenta um valor do EROI muito superior ao do bioetanol obtido a partir dos grãos de milho (EUA) [35].

A Tabela 2 apresenta valores obtidos no balanço energético do bioetanol produzido nos dois países, que permitem concluir que o bioetanol de cana tem um EROI com valor apreciável (3,67), ao passo que o de milho tem um valor marginal (1,10) – pelo que, em termos energéticos, a produção do primeiro é proveitosa, ao passo que a do segundo é problemática.

O estudo compreendeu também o cálculo da *pegada ecológica*<sup>8</sup> do biocombustível nos dois países, obtida como a soma da área de solo agrícola para cultivar a matéria-prima vegetal

(cana ou milho) e da área de floresta necessária para absorver o dióxido de carbono emitido na produção, distribuição e combustão do bioetanol ou na distribuição e combustão da gasolina com que aquele é misturado.

Os valores apresentados na Tabela 2 mostram que a pegada ecológica do bioetanol de cana usado no Brasil é cerca de metade da gasolina E85<sup>9</sup> usada nos EUA.

tetizar seja globalmente mais sustentável – pois pode implicar que outros princípios tenham sido não intencionalmente violados, sem o investigador se aperceber, porque considerou apenas uma componente limitada da verdura (um conceito muito complexo, como se discutiu em [36]).

A presente discussão evidencia que a QV deve ser praticada de modo holístico, tendo sempre em vista o objecti-

**Tabela 2** Balanço de energia da produção de bioetanol (GJ/hectare) e Pegada Ecológica – comparação do bioetanol de cana (Brasil) e de milho (EUA)<sup>a,b</sup>

Sector da produção	Energia investida	Energia obtida	EROI <sup>c</sup>	Pegada ecológica (ha)
<b>Cana do açúcar (Brasil)</b>				
Agricultura	35,98	-		
Indústria	3,63	155,57		
Distribuição	2,82	-		
Total	42,43	155,57	3,67	0,56 <sup>d</sup>
<b>Grão de milho (EUA)</b>				
Agricultura	22,08	-		
Indústria	41,60	71,44		
Distribuição	1,34	-		
Total	65,02	71,44	1,10	1,11 <sup>e</sup>

a) Tabela adaptada de [35]

b) Valores referentes a um automóvel usado durante um ano, expressos em ha

c) Razão “energia obtida para energia investida” (ver nota<sup>7</sup>)

d) Para automóveis a gasool (mistura de 76% gasolina + 24% etanol) o valor é 0,63

e) Este valor refere-se a gasolina E85 (85% de gasolina + 15% etanol); para veículos a gasolina pura, o valor é 1,74.

Este exemplo mostra quão complexa é a verdura dos biocombustíveis – que, apesar de serem “bio”, podem ser, ou não, tão verdes como se propala.

O problema da verdura dos biocombustíveis é muito elaborado e não se ousa tratá-lo aqui em pormenor, mas vincasse que sem Agricultura Verde não pode haver biocombustíveis verdes – e que a Agricultura Verde é algo ainda mais difícil de praticar do que a QV.<sup>10</sup>

#### DISCUSSÃO

Os exemplos considerados mostram que um aumento de verdura num dado aspecto de um composto ou reacção, resultante da aplicação proactiva feliz só de um ou alguns dos Princípios da QV, não significa necessariamente que o composto ou processo de o sin-

vo final de obter verdura global – e escrutinando simultaneamente todos os Princípios da QV, etapas do ciclo de vida do composto e/ou reacção, etc., e a todas as suas implicações para a perseguição da verdura.

Os químicos académicos ou laboratoriais, formados num enquadramento mental reducionista, oferecem frequentemente resistência à mudança para uma postura sistémica, devido a razões variadas, exemplificadas tentativamente e sem preocupações de exaustividade no Quadro 1.

Estas razões incluem desde a formação mental embutida pelo ensino da ciência em moldes tradicionais, que resiste a visões integradas, até deficiências de formação em campos relevantes para a QV que não fazem parte da química.

Formação reducionista: dificuldade em realizar abordagens holísticas (p. ex., ciclo de vida) e em usar conjugada e integradamente os Doze Princípios
Formação limitada em: toxicologia/ecotoxicologia destino ambiental dos produtos químicos (mecanismos de transporte, reacções em trânsito, etc.) prática da Química Industrial (incluindo a sua componente económica) Sustentabilidade
Mentalidade quantitativa limitada ("resistência" ao uso de métricas quantitativas)

Quadro 2 Segundos Doze Princípios da Química Verde\*

<b>13 – Identificar e quantificar os coprodutos (subprodutos e eventuais resíduos)</b> Identificar os coprodutos e determinar as suas quantidades relativamente à do produto principal
<b>14 – Obter conversões, selectividades, produtividades, etc.</b> Para além do rendimento químico das reacções de síntese, determinar métricas relevantes para a QV: selectividades, produtividades (eficiência atómica e similares), etc.
<b>15 – Estabelecer balanços materiais completos para o processo</b> Especificar, quantificar e contabilizar todos os materiais usados na obtenção do produto final, incluindo os auxiliares, nomeadamente os solventes
<b>16 – Determinar as perdas de catalisadores e solventes nos efluentes</b> Determinar as quantidades ou caudais dos fluxos de efluentes líquidos, sólidos, e gasosos e as concentrações de reagentes auxiliares neles
<b>17 – Investigar a termoquímica básica do processo</b> Avaliar e relatar as variações de entalpia das reacções exotérmicas para alertar sobre eventuais problemas de libertação de calor com a mudança de escala
<b>18 – Considerar limitações de transferência de calor e de massa</b> Identificar factores que afectem a transferência de calor e de massa no escalamento (velocidade de agitação ou de dispersão de gases, área de contacto gás-líquido, etc.)
<b>19 – Visualizar as reacções sob a perspectiva dos engenheiros químicos</b> Identificar e compreender pontos de constricção para o escalamento da química no desenvolvimento do processo industrial por estudo das várias alternativas de tecnologia disponíveis para o implementar e contactos com engenheiros químicos
<b>20 – Considerar a globalidade do processo industrial ao seleccionar a química de base</b> Avaliar o impacto das alternativas possíveis de todas as variáveis de processo (matérias-primas, natureza do reactor, operações de separação, etc.) nas opções possíveis para a química de base Realizar experiências com os reagentes comerciais que vão ser utilizados no fabrico
<b>21 – Ajudar a desenvolver e aplicar medidas de sustentabilidade do processo</b> Avaliar quantitativamente, na extensão possível, o grau de sustentabilidade do processo industrial (actividade ainda incipiente, mas com futuro)
<b>22 – Quantificar e minimizar o uso de "utilidades"</b> Dar atenção ao uso e minimização das "utilidades" e proporcionar informação que permita avaliar as respectivas necessidades logo no início do desenvolvimento do processo e ao longo do escalamento da síntese
<b>23 – Identificar situações de incompatibilidade entre a segurança do processo e a minimização de resíduos</b> Dar atenção à segurança do processo a desenvolver com base na síntese laboratorial e alertar para o facto de existirem restrições de segurança que limitam as condições de implementação da reacção à escala industrial
<b>24 – Monitorizar, registar e minimizar os resíduos produzidos na realização laboratorial da síntese</b> Dar atenção pormenorizada e quantitativa aos resíduos produzidos na síntese laboratorial e lutar pela sua minimização

(\* ) Estes Princípios [1] foram numerados a partir de treze para impedir confusões com os Doze (Primeiros) Princípios da QV (de Anastas e Warner [2]) listados em [3]

## Os SEGUNDOS DOZE PRINCÍPIOS DA QV

A mudança de atitude pode ser facilitada se os químicos interiorizarem os chamados Segundos Doze Princípios da QV, formulados por Winterton (2001) e que são dirigidos especialmente aos profissionais da Química Académica que divisam novos processos de síntese de moléculas [1]. Estes princípios, que suplementam os Doze Princípios "clássicos," são apresentados brevemente no Quadro 2, numerados a partir de treze (na sequência dos primeiros doze [3] e para evitar confusões com estes), e podem contribuir para a adopção de uma mentalidade mais pragmática quanto à concretização de QV e, especialmente, facilitar as tarefas posteriores de desenvolvimento do processo de fabrico verde, tornando-o mais expedito e eficaz.

Os Segundos Doze Princípios apelam aos químicos académicos que realizam a investigação de laboratório sobre síntese de compostos químicos para incluir na sua actividade uma atitude proactiva de atenção às características de verdura (ou sua falta) das reacções químicas que desenvolverem ou usarem – o que exige que foquem mais atenção na verdura. Tal atitude passa por: (i) planeamento e realização de trabalho laboratorial de base globalmente mais dirigido para a QV; e (ii) colheita e publicação de informações relativas à verdura das reacções químicas que utilizarem nas sínteses que inventarem. Neste contexto, os Segundos Doze Princípios pressionam os químicos laboratoriais para que privilegiem, em particular, respectivamente: (i) o estudo da química básica necessária para obter vias de síntese mais verdes; e (ii) a colecta de dados adicionais que permitam avaliar comparativamente as características de verdura das novas vias de síntese investigadas e estabelecidas (ver nomeadamente os Princípios 15, 16 e 21) – mediante cálculo de métricas de massa e ambientais [36].

Assim, a adopção destes princípios suplementares, embora requeira trabalho adicional, poderá contribuir decisivamente para a consolidação do *Design Verde* de produtos e processos, porque a disponibilização da informação recolhida facilitará a ava-

liação do potencial das reacções químicas estudadas no laboratório para serem escaladas com boas soluções técnicas e sem perda das suas características verdes. Esta informação permitirá aos engenheiros químicos e químicos de processo obter com mais facilidade, por exemplo, bons níveis de minimização de resíduos e de consumo de energia, quando as mesmas reacções são realizadas a escala maior do que no laboratório (à escala piloto ou de processo).

A disponibilidade de dados deste tipo é importante porque a verdura de uma reacção química só tem interesse real no contexto da sua utilização na prática industrial, que é sempre precedida pelo estudo do respectivo escalamento. Embora a obtenção da verdura à escala industrial envolva frequentemente compromissos entre factores contraditórios, impostos por considerações técnicas, económicas ou comerciais (e não apenas químicas), a adopção dos novos princípios pelos investigadores laboratoriais facilitará a avaliação e comparação da verdura potencial das diversas alternativas de processos químicos, logo desde as primeiras actividades do desenvolvimento do processo – incluindo a fase preliminar de selecção do próprio produto.

## CONCLUSÃO

Em suma, o desenvolvimento da QV exige que os químicos laboratoriais de síntese passem a pensar e actuar estrategicamente, com alcance global, de modo sistémico, dirigido ao objectivo de obter verdura total – para o que têm de considerar sempre simultaneamente e integradamente, como um “sistema coesivo” [37], todos os Doze Princípios da QV (e não só). A interiorização dos Segundos Dozes Princípios, que obrigam a escrutinar explicitamente as características de verdura, ou pelo menos uma parte destas, poderá constituir uma ajuda para a adopção desta postura holística.

A aplicação dos Segundos Doze Princípios da QV pelos químicos laboratoriais, só por si, não garante o desenvolvimento posterior, à escala industrial, de processos químico-

cos limpos. No entanto, eles ajudarão aqueles químicos a fazer incidir a sua atenção nas áreas de investigação mais produtivas quanto à QV e a seleccioná-las precocemente como merecedoras de actividade prioritária – isto é, favorecem uma atitude proactiva dos químicos com respeito à QV. Além disso, o seu seguimento pode proporcionar muita informação útil aos químicos e engenheiros químicos que procedem à selecção de produtos (isto é, dos compostos a fabricar) e se ocupam do desenvolvimento dos processos industriais para a sua fabricação – para eles poderem praticar mais facilmente o desenvolvimento do produto e processo de modo a obter características mais verdes.

## NOTAS

<sup>1</sup> Esta situação – ao resolver um problema provocar inadvertidamente a emergência de outro – tem sido comum ao longo do desenvolvimento da civilização, e merece a atenção da *heurística*, a actividade de resolver problemas [38]. Tais problemas são designados em inglês por *unintended* ou *unintentional problems*, termo que se poderá traduzir por *problemas não intencionais*, à falta de melhor tradução.

<sup>2</sup> As reacções *aldol* permitem o estabelecimento de uma ligação C-C, sendo muito importantes em Química Orgânica. Envolvem duas moléculas com grupos carbonilo (aldeídos, cetonas e derivados), eventualmente com perda de uma molécula de água, que dão origem à formação de uma ligação C-C em que os dois carbonos constituem dois novos centros estereogénicos cujas configurações absolutas e relativas podem ser controladas – o que é muito útil na síntese de moléculas mais complexas com as mesmas ligações mas com estereoquímicas diferentes (por exemplo, moléculas usadas como produtos farmacêuticos).

<sup>3</sup> Os líquidos iónicos são compostos integralmente compostos por iões (sais) com ponto de fusão inferior a 373 K ou 100°C (ou, segundo outros autores, até 298 K ou 25°C, aproximadamente a temperatura ambiente, um critério muito mais restritivo, que deixa de fora muitos dos incluídos na definição anterior). Como podem integrar catiões e aniões orgânicos muito diversificados, constituem uma família de compostos muito numerosa – e a sua composição pode ser manejada intencionalmente para condicionar as suas propriedades como solventes.

<sup>4</sup> Regulamento relativo ao Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de substâncias químicas (REACH - *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*).

<sup>5</sup> A temperatura elevada (> 200°C), a água comporta-se como um *solvente pseudo-orgânico*: a constante dieléctrica decresce substancialmente, o produto iónico aumenta cerca de três décadas e o poder de solvatação é análogo ao do metanol e etanol à temperatura ambiente, etc. A temperaturas elevadas, certas reacções catalisadas por ácidos ou bases ocorrem mais rapidamente e exigem menores concentrações de catalisador.

<sup>6</sup> É esta mesma razão que determina o tamanho limitado dos microondas domésticos para cozinha – permitem assar um frango, mas não há “tamanho super” para peru ou carneiro inteiro (para famílias numerosas)!

<sup>7</sup> EROI é a abreviatura do inglês “energy returned on investment” (usam-se também outras abreviaturas/designações alternativas, nomeadamente EROEI ou ERoEI, que abreviam “energy returned on energy invested”). Note-se que o conceito, que foi inventado por economistas para estudar a economia da extracção do petróleo, é genérico, aplicando-se a qualquer processo de extracção ou produção de energia. No caso da extracção do petróleo do subsolo, o valor varia de jazida para jazida – quanto maior for, mais lucrativa é a exploração. O EROI da extracção do petróleo tem vindo a decrescer: nos anos trinta do século passado era de 100:1 ou mais, mas presentemente, quando a extracção exige perfuração horizontal de jazidas já sem grande pujança, pode diminuir para valores inferiores a 20:1, porque o material extraído é predominantemente água (por exemplo, só com 10% de petróleo) e a separação requer uma quantidade enorme de energia [38].

<sup>8</sup> A *pegada ecológica* [40,41] é uma ferramenta de cálculo da carga ambiental provocada por uma população humana, actividade económica, etc. que tem por base dois conceitos – a sustentabilidade e a capacidade de suporte (“carrying capacity”) do solo terrestre. Consiste em determinar a área de solo necessária para produzir os recursos naturais, matérias-primas, etc., e para depor e assimilar os resíduos e poluentes envolvidos na manutenção sustentável de uma população, actividade económica, etc. Quanto mais recursos esta exigir e mais

resíduos produzir, maior é a respectiva carga ambiental e maior será a pegada ecológica.

<sup>9</sup> A sigla E85 designa a mistura de 85% de gasolina com 15% de etanol.

<sup>10</sup> Embora não se tenha plena consciência disso, a prática da agricultura tem vindo a alterar o ambiente desde a sua invenção na Revolução Neolítica [42].

## REFERÊNCIAS

- [1] N. Winterton, "Twelve More Green Chemistry Principles", *Green Chem.* **3** (2001) G73-5.
- [2] P. T. Anastas e J. C. Warner, "Green Chemistry - Theory and Practice", Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [3] A. A. S. C. Machado, "Química e Desenvolvimento Sustentável – QV, QUIVES, QUISUS?", *Química – Bol. S. P. Q.* **95** (2004) 59-67.
- [4] D. G. Blackmond, A. Armstrong, V. Coombe e A. Wells, "Water in Organocatalytic Processes: Debunking the Myths", *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 3798-800.
- [5] W. Leitner, "Green Solvents for Processes – The Colour for Solvents", *Green Chem.* **9** (2007) 923.
- [6] R. Van Noorden, "How Environmentally-friendly is Green Chemistry?", *Chem. World* **4**(6) (2007) 14-5.
- [7] Y. U. Paulechka, Dz. H. Zaitsau, G. J. Kabo e A. A. Strechan, "Vapour Pressure and Thermal Stability of Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide", *Thermochim. Acta* **439** (2005) 158-60.
- [8] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon e J. A. Widegren, "The Distillation and Volatility of Ionic Liquids", *Nature* **439** (2006) 831-4.
- [9] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Trasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky e R. D. Rogers, "Combustible Ionic Liquids by Design: Is Laboratory Safety Another Ionic Liquid Myth?", *Chem. Commun.* (2006) 2554-6.
- [10] K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarnale, J. M. Pringle e J. L. Scott, "Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures", *Aust. J. Chem.* **57** (2004) 145-7.
- [11] T. J. Wooster, K. M. Johanson, K. J. Fraser, D. R. MacFarlane e J. L. Scott, "Thermal Degradation of Cyano Containing Ionic Liquids", *Green Chem.* **8** (2006) 691-6.
- [12] J. Ranke, S. Stolte, R. Stormann, J. Arning e B. Jastorff, "Design of Sustainable Chemical Products – The Example of Ionic Liquids", *Chem. Rev.* **107** (2007) 2183-206.
- [13] N. Gathergood, P. J. Scammells e M.T.Garcia, "Biodegradable Ionic Liquids – III – The First Readily Biodegradable Ionic Liquids", *Green Chem.* **8** (2006) 156-60 (e artigos anteriores da série).
- [14] G. Tao, L. He, W. Liu, L. Xu, W. Xiong, T. Wang e Y. Kou, "Preparation, Characterization and Application of Amino Acid-based Green Ionic Liquids", *Green Chem.* **8** (2006) 639-46.
- [15] Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa e H. Ohno, "Bioionic Liquids: Room Temperature Ionic Liquids Composed Wholly of Biomaterials", *Green Chem.* **11** (2007) 1155-7.
- [16] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka e J. Filser, "How Hazardous are Ionic Liquids? Structure-activity Relationships and Biological Testing as Important Elements for Sustainability Evaluation", *Green Chem.* **5** (2003) 136-42.
- [17] D. Kralisch, A. Stark, S. Korsten, G. Kreisel e B. Ondruschka, "Energetic, Environmental and Economic Balances: Spice up your Ionic Liquid Research Efficiency", *Green Chem.* **7** (2005) 301-9.
- [18] G. Drake, T. Hawkins, A. Brand, L. Hall, M. McKay, A. Vig e I. Ismail, "Energetic, Low-Melting Salts of Simple Heterocycles", *Propellants, Explos., Pyrotech.* **28** (2003) 174-80.
- [19] H. Xue, Y. Gao, B. Twamley e J. M. Shreeve, "Energetic Azolium Azolate Salts", *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5068-72.
- [20] A. R. Katritzky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, M. Smiglak, J. D. Holbrey, W. M. Reichert e R. D. Rogers, "Strategies Toward the Design of Energetic Ionic Liquids: Nitro- and Nitrile-substituted N,N'-Dialkylimidazolium Salts", *New J. Chem.* **30** (2006) 349-58.
- [21] A. R. Katritzky, S. Singh, K. Kirichenko, M. Smiglak, J. D. Holbrey, W. M. Reichert, S. K. Spears e R. D. Rogers, "In Search of Ionic Liquids Incorporating Azolate Anions", *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 4630-41.
- [22] C. R. Strauss e R. S. Varma, "Microwaves in Green and Sustainable Chemistry", *Top. Curr. Chem* **266** (2006) 199-231.
- [23] B. A. Roberts e C. R. Strauss, "Toward Rapid, "Green" Predictable Microwave-Assisted Synthesis", *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 653-61.
- [24] C. R. Strauss, "Applications of Microwaves for Environmental Benign Organic Chemistry", em J. Clark e D. Macquarrie (eds.), "Handbook of Green Chemistry & Technology", Blackwell (2002), Cap17, p. 397-415.
- [25] C. O. Kappe, "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(2004)6250-84.
- [26] A. Hoz, A. Diaz-Ortiz e A. Moreno, "Microwaves in Organic Synthesis – Thermal and Non-thermal Microwave Effects", *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 164-78.
- [27] M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath e A. Gum, "Microwave Assisted Synthesis - A Critical Technology Overview", *Green Chem.* **6** (2004) 128-41.
- [28] M. Nuchter, U. Muller, B. Ondruschka, A. Tied e W. Lautenschlager, "Microwave-Assisted Chemical Reactions", *Chem. Eng. Technol.* **26** (2003) 1207-16.
- [29] M. J. Gronnow, R. J. White, J. H. Clark e D. J. Macquarrie, "Energy Efficiency in Chemical Reactions: A Comparative Study of Different Reaction Techniques", *Org. Process Res. Dev.* **9** (2005) 516-8.
- [30] T. M. Barnard, N. E. Leadbeater, M. B. Boucher, L. M. Stencil e B. A. Wilhite, "Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating", *Energy Fuels* **21** (2007) 1777-81.
- [31] T. Razzaq e C. O. Kappe. "On the Energy Efficiency of Microwave-Assisted Organic Reactions", *ChemSusChem* **1** (2008) 123-32.
- [32] T. N. Glanov e C. O. Kappe, "Microwave-Assisted Synthesis under Continuous-Flow Conditions", *Macromol. Rapid Commun.* **28** (2007) 395-410.
- [33] J. M. Kremsner, A. Stadler e C. O. Kappe, "The Scale-up of Microwave-Assisted Organic Synthesis", *Top. Curr. Chem.* **266** (2006) 233-78.
- [34] S. A. Miller, A. E. Landis e T. L. Theis, "Environmental Trade-offs of Biobased Production", *Environ. Sc. Technol.* **41** (2007) 5176-82.
- [35] M. E. D. Oliveira, B. E. Vaughan e E. J. Rykiel Jr, "Ethanol as Fuel: Energy, Carbon Dioxide Balances and Ecological Footprint", *BioScience* **55** (2005) 593-602.
- [36] A. A. S. C. Machado, "Métricas da Química Verde – A Produtividade Atômica", *Química – Bol. S. P. Q.* **107** (2007) 47-55.

- [37] P. Anastas, "Green Chemistry Design, Innovation, Solutions and a Cohesive System", *Green Chem. Let. Rev.* **1** (2007) 3-4.
- [38] J. Reason, "Human Error", Cambridge University Press (1990), p. 8.
- [39] C. Hall, P. Tharakan, J. Hallock, C. Cleveland e M. Jefferson, "Hydrocar-

- bons and the Evolution of Human Culture", *Nature* **426** (2003) 318-22.
- [40] N. Chambers, C. Simmons e M. Wackernagel, "Sharing Nature's Interests – Ecological Footprints as an Indicator of Sustainability", Earthscan (2000).
- [41] M. Wackernagel e W. Rees, "Our Eco-

- logical Footprint – Reducing Human Impact on the Earth", New Society Publishers (1996), p. 7.
- [42] C. Ponting, "A New Green History of the World – The Environment and the Collapse of Great Civilisations", *Vintage* (2007), p. 67-68.

## ACTUALIDADE CIENTÍFICA

### O CHEIRO DO CANCRO



Retirando amostras dos cheiros da pele  
(Crédito da imagem: Monell Chemical Senses Center, Philadelphia)

Terminou no dia 21 de Agosto em Filadélfia o 236º Encontro da *American Chemical Society, ACS*, onde foram apresentados os trabalhos mais recentes da comunidade química norte-americana. Um dos trabalhos apresentados, «First detection of 'odor profile' for skin cancer may lead to rapid, non-invasive diagnostic test», poderá levar ao desenvolvimento a breve trecho de uma técnica de diagnóstico de cancro de pele absolutamente revolucionária.

Apenas nos Estados Unidos, são diagnosticados mais de um milhão de cancros de pele por ano. Os carcinomas espino-celulares e basocelulares são a forma mais comum de cancro da pele, normalmente não fatais: a maioria das mortes relacionadas com cancro de pele é devida a melanomas, que dão conta de cerca de 5% dos casos diagnosticados.

As pessoas que se suspeita poderem desenvolver cancros de pele necessitam submeter sinais suspeitos a exames e biópsias frequentes de forma a que eventuais tumores possam ser detectados numa fase inicial. O trabalho de Michelle Gallagher, uma post-doc do *Monell Chemical Senses Center*, em

Filadélfia actualmente a trabalhar na Rohm & Haas, poderá permitir o desenvolvimento de testes de diagnóstico simples e não invasivos.

Há muito que se suspeita que os tumores libertam um cheiro único graças a uma série de estudos que indicam que os cães podem cheirar melanomas e outros cancros. Por exemplo, Armand Cognetta, um dermatologista de Tallahassee, na Florida, treinou um cão para encontrar amostras de melanomas escondidas numa sala assim como detectar melanomas na pele de pacientes enquanto Carolyn Willis, do Amersham Hospital em Inglaterra, os utilizou para detectar cancro da bexiga.

«Os cães cheiravam qualquer coisa mas ninguém conseguiu descobrir exactamente o quê», referiu Michelle Gallagher que, sob orientação de George Preti, um químico do *Monell Center*, tentou descobrir quais os compostos químicos em causa.

Para isso, a equipa trabalhou com 11 doentes aos quais tinham sido diagnosticados carcinomas basocelulares e com um grupo de controle escolhido de acordo com a idade, género e etnicidade dos pacientes. Ambos os grupos foram «limpos» de odores de fontes externas com uma semana de lavagem com produtos sem aroma e roupa fornecida pelos cientistas.

Depois da limpeza, as amostras de cheiro foram recolhidas com o auxílio de um funil dotado de um filtro adsorvente colocado sobre a pele dos voluntários durante 30 minutos. A pele foi ainda lavada com uma solução alcoólica para recolher compostos não voláteis.

A equipa detectou quase 100 compostos químicos diferentes emanados

pela pele usando técnicas de cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massa.

Os perfis químicos da pele saudável e cancerosa são diferentes quer no tipo quer nas concentrações de VOCs (*volatile organic compounds*, compostos orgânicos voláteis).

«Descobrimos dois compostos químicos em particular cujo perfil era significativamente diferente quando se comparava um paciente com cancro e um saudável» explicou Gallagher, sublinhando que «estão presentes os mesmos compostos químicos em ambos os casos, mas junto aos tumores as quantidades de certas substâncias químicas aumentam, enquanto a presença de outras diminui, em comparação com o perfil das pessoas saudáveis».

Os autores não indicaram quais as substâncias químicas em causa uma vez que pretendem procurar outros marcadores, nomeadamente associados também ao carcinoma espino-celular e ao melanoma, e patentear a sua descoberta. Se forem bem sucedidos, os narizes electrónicos em desenvolvimento poderão então ser utilizados em testes de diagnóstico.

PS

# DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

J. F. PUNA<sup>1</sup>, J. F. GOMES<sup>1,2</sup>, J. C. BORDADO<sup>2</sup>

São descritos trabalhos preliminares sobre o desenvolvimento de novos catalisadores metálicos heterogêneos para a produção de biodiesel por transesterificação de triglicéridos. Actualmente, esta reacção com metanol é catalisada de forma homogênea, por exemplo, com NaOH ou KOH. Este tipo de catalisadores é corrosivo para os equipamentos, tendo que ser neutralizados após a reacção, originando-se, assim, correntes salinas líquidas. Além disso, originam uma série de operações de separação que poderão ser obviadas pela utilização de catalisadores heterogêneos que não originam correntes nem resíduos poluentes.

## INTRODUÇÃO

São considerados biocombustíveis as substâncias combustíveis produzidas a partir da biomassa e neles se incluem o biodiesel (monoalquiléster de ácidos gordos - FAME), o bioálcool (etanol) e o biogás (mistura de metano e CO<sub>2</sub>).

O sector dos transportes rodoviários é, a nível mundial, 98% dependente do petróleo. Na UE este sector é responsável por mais de 20% das emissões totais de CO<sub>2</sub>, sendo mais de 50% dessas emissões devidas ao transporte rodoviário particular, que desde 1999 aumentou 22%.

As alterações climáticas, o aumento do preço do petróleo e a segurança do abastecimento energético conduziram ao crescente interesse sobre a utilização dos biocombustíveis como substitutos dos carburantes derivados do petróleo [1].

Actualmente, o biodiesel é essencialmente produzido a partir de plantas oleaginosas por um processo de transesterificação (ver Figura 1), envolvendo álcool (essencialmente metanol, CH<sub>3</sub>OH) e um catalisador, preferencialmente alcalino, de fase líquida, sendo, por isso, considerado um processo de catálise homogênea.

As principais matérias-primas são maioritariamente os óleos, previamente refinados, de colza, girassol e soja.

Quimicamente, o biodiesel é descrito como uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos (ésteres mono, di e triglicéridos). A glicerina, subproduto da reacção de transesterificação, pode ser utilizada na indústria farmacêutica e cosmética [1,2].

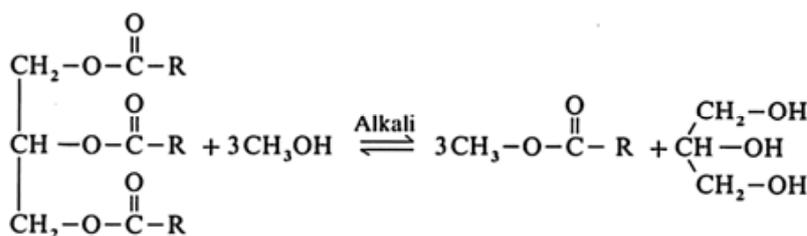


Figura 1 Reacção de transesterificação para produção de biodiesel

Para a adequada introdução no mercado, o biodiesel deve obedecer a determinadas especificações. Naturalmente que a matéria-prima afecta consideravelmente os requisitos do processo de fabrico e as especificações finais do biocombustível.

De referir que, para garantir as referidas especificações, o processo de produção de biodiesel tem de ser muito bem controlado, quer ao nível do controle reaccional, quer, sobretudo, ao nível dos processos de separação biodiesel/metanol, biodiesel/catalisador e biodiesel/água, no processo de lavagem do biocombustível.

Um dos parâmetros mais importantes nas especificações é o teor máximo de glicerina total, que é de 0,25% nas normas europeias e americanas, de modo a evitar a formação de depósitos na câmara de

combustão e a produção de teores elevados de acroleína nos gases de escape dos veículos automóveis [2].

Outros parâmetros importantes são a viscosidade, o teor de água, o índice de iodo, o teor de mono, di e

triglicéridos, o teor de metanol, o teor de enxofre, cinzas, resíduo carbonoso, contaminação total e número de cetano. As especificações do biodiesel actualmente consideradas baseiam-se na norma EN 14214.

A Tabela 1 apresenta as metas estipuladas pela UE para a incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis até 2010, onde se inclui a incorporação do biodiesel no gasóleo [3].

Tabela 1 Metas comunitárias para a incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis [3]

2005	2006	2007	2009	2010
2%	2,75%	3,5%	5%	5,75%

A Figura 2 apresenta, de forma esquemática, o processo de produção de biodiesel.

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, ISEL, R. Cons. Emídio Navarro, 1, 1950-062 Lisboa.

<sup>2</sup> Centro de Engenharia Química e Biológica - CEQB/IBB - IST, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001 Lisboa

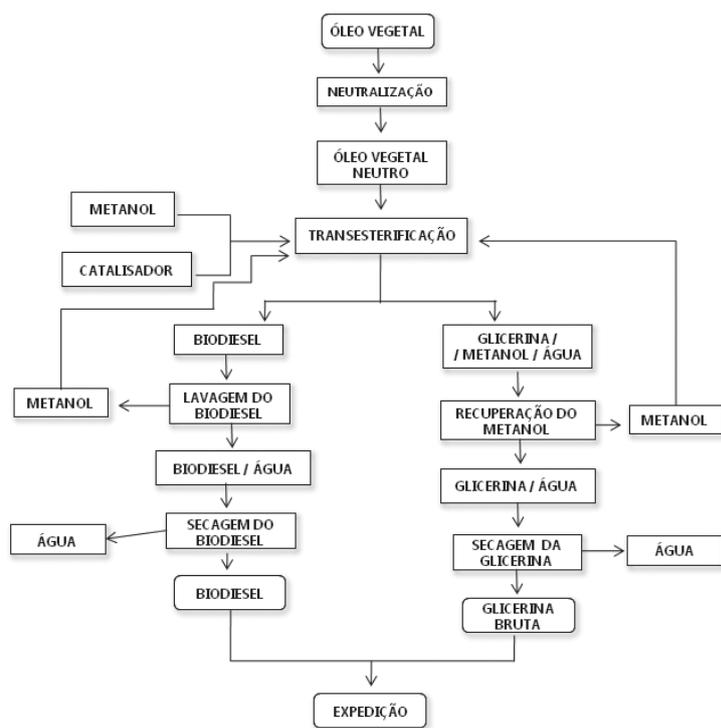


Figura 2 Diagrama processual esquemático do processo de produção de biodiesel

## DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A transesterificação é o processo tecnicamente mais eficiente e mais viável para a produção de biodiesel em larga escala, com minimização de subprodutos, desde que as matérias-primas mantenham um nível mínimo de qualidade. Este processo pode ser conduzido na presença de catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos, simples ou complexos. O emprego de catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, leva a uma cinética da reacção muito lenta quando comparada com os catalisadores alcalinos. Outro inconveniente na utilização dos catalisadores ácidos tem a ver com a sua remoção do biodiesel, visando prevenir possíveis danos às partes integrantes dos motores.

A catálise básica é, pelo contrário, muito rápida, atingindo-se normalmente o estado estacionário ao fim de 15 minutos e com excelentes rendimentos, muitas vezes superiores a 90%. No entanto, tem o inconveniente de ser sensível à presença de água e de ácidos gordos livres, os quais consomem o catalisador e levam à formação de géis e sabões. Tais constrangimentos dificultam a utilização de

óleos usados de frituras. Por outro lado, os catalisadores enzimáticos oferecem vantagens relativamente aos catalisadores ácidos e alcalinos, como sejam a menor sensibilidade à água, a recuperação do catalisador e a sua separação do biodiesel. No entanto, apresenta custos elevados [2].

Para fazer face às dificuldades encontradas com a utilização dos actuais e convencionais catalisadores homogêneos alcalinos ou ácidos, nomeadamente, nos processos de separação biodiesel/catalisador, começa a ser empregue uma linha alternativa de catalisadores sólidos, daí designar-se por catálise heterogénea. Por outro lado, estas soluções alternativas e inovadoras de produção de biodiesel permitem rentabilizar economicamente o processo produtivo, tornando-o mais competitivo e também mais sustentável do ponto de vista ambiental. Neste aspecto, a utilização de sistemas catalíticos heterogêneos para a transesterificação dos triglicéridos em biodiesel implicará a eliminação de diversos processos de lavagem/recuperação do catalisador e do próprio biodiesel, permitindo assegurar uma maior eficiência e rentabilidade do processo, baixando os seus custos de produção, havendo ainda a possibilidade de poder ser implementado em

regime de funcionamento contínuo processual.

A utilização de catalisadores heterogêneos conduz a um aumento do tempo de duração do catalisador, pois não é necessário recirculação deste, nem regeneração do estado inicial do mesmo, visto que o tempo de utilização será claramente superior aos processos convencionais de catálise homogénea, acarretando menos substituições no reactor, o qual será, necessariamente, de leito fixo catalítico. Tal facto implicará maior qualidade do produto final e do produto secundário, a glicerina. No entanto, quer o grau de conversão da reacção, quer o "turnover number" <sup>1</sup> para poderem ser mantidos, terão de se otimizar as condições operatórias do reactor. De referir ainda que, ajustando o caudal de reagentes para valores adequados, é possível maximizar a conversão da reacção, de tal modo que o tempo de contacto com o leito catalítico seja o mais adequado possível para atingir este fim.

Realizando uma breve pesquisa bibliográfica sobre o que já foi efectuada nesta matéria, destacam-se várias contribuições, as quais estão sintetizadas na Tabela 2. Está em curso o estudo da performance catalítica de catalisadores como óxidos alcalinos, aluminatos e estruturas híbridas básicas com metais, para se poderem seleccionar as estruturas catalíticas com mais actividade. Os catalisadores em causa serão sais metálicos de aminoácidos, tais como, zincoarginato, níquelarginato, adequados à catálise da metanólise de triaquilgliceróis. Os arginatos serão heterogeneizados utilizando substratos orgânicos, tais como polímeros, membranas e grânulos gerados por polimerização em emulsão.

A optimização deste processo à escala industrial, passará pelo estudo prévio, em laboratório, da variação das razões de concentração, temperatura, forma e composição dos catalisadores e tempo de residência num reactor catalítico de leito fixo. Pretende-se a *posteriori*, otimizar um processo à escala piloto de uma unidade processual de produção de biodiesel com catalisador heterogéneo e determinar a sua pureza comparando com as especificações constantes da norma EN 14214.

**Tabela 2** Catalisadores heterogéneos utilizados, condições experimentais e respectivos resultados reportados em literatura, para a produção de biodiesel

Autores (ano)	Catalisadores utilizados e propriedades	Condições experimentais e resultados obtidos
Kiss et al. (2006)	Zeólitos Y, $\beta$ e ZSM-5, Resinas catiónicas Amberlyst-15 e Nafion-50, óxidos metálicos como $ZrO_2/SO_4^{2-}$ , $TiO_2/SO_4^{2-}$ e $SnO_2/SO_4^{2-}$ e $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$	Bons resultados de conversão reaccional e rendimento obtidos para $ZrO_2/SO_4^{2-}$ numa vasta gama de temperaturas.
Rosa et al. (2005)	Ácido butilestanóico ( $(C_4H_9)SnO(OH)$ ), óxido de dibutilestanho ( $(C_4H_9)_2SnO$ ) e dibutil dilaurato de estanho ( $(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$ )	Transesterificação do óleo de soja. Rácio molar óleo/ metanol/ catalisador: 100/400/1, 10 h de tempo reaccional. Maior conversão (35%) para o óxido de dibutilestanho.
Srivastava et al. (2006)	Catalisadores de Fe-Zn suportados em complexos cianídricos, sem e com terc-butanol (agente complexante) e com um copolímero ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ )	Maior actividade e selectividade com agente complexante na matriz catalítica.
Perin et al. (2006)	$SiO_2/H_2SO_4$ , $SiO_2/KOH$ e $Al_2O_3/KOH$ , $SiO_2/HCl$ , $SiO_2/ZnCl_2$ , $SiO_2/AlCl_3$ e $Al_2O_3/H_2SO_4$	Transesterificação do óleo de mamona e de soja, com metanol, temperaturas de 25°C e 65°C, rácio suporte/catalisador de 50% (m/m), rácio óleo/metanol de 1:6, rácio mássico de 5 g óleo/0,25 g de catalisador. Melhores resultados para catalisadores suportados de alumina para catálise alcalina, enquanto que a sílica apresentou melhores resultados para catálise ácida.
Rosa et al. (2007)	$K_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ e $CaCO_3$	Transesterificação do óleo de mamona, com metanol; rácio óleo/ metanol/ catalisador de 100/600/1, tempo reaccional de 10 h. O $K_2CO_3$ apresentou melhor actividade catalítica e maiores rendimentos na obtenção de biodiesel. $CaCO_3$ não apresentou qualquer actividade catalítica.
Brito et al. (2007)	Zeólito Y	Utilização de óleos usados de frituras. Bons resultados em termos de rendimento de biodiesel.
West et al. (2007)	$ZrO_2/SO_4^{2-}$	Bons resultados em termos de actividade do catalisador e de rendimento do biodiesel.
Santos et al. (2007)	Hidrotalcites de magnésio e alumínio (rácio Mg/Al de 3), modificadas com Zn, Sn, Ba, Mn, Ce e Ca, com 5% catalisador (%m/m)	Transesterificação do óleo de soja com metanol, 70°C, tempo reaccional de 3 h, rácio metanol/óleo de 9:1. Bons resultados obtidos em termos de rendimento e qualidade final do biodiesel.

## CONCLUSÕES

Nesta primeira abordagem, pode-se concluir que as vantagens da substituição dos actuais catalisadores homogéneos por matrizes catalíticas heterogéneas (sólidas), constituem mais-valias do ponto de vista processual, económico e ambiental, em que este último aspecto deriva da minimização da produção de resíduos e de efluentes no processo de fabrico. Por outro lado, pode-se constatar, de entre os resultados experimentais encontrados na pesquisa bibliográfica

efectuada que, quer a actividade catalítica, quer os rendimentos de biodiesel obtidos, quer a qualidade do biocombustível (cumprimento dos requisitos de qualidade constantes na norma EN 14214) foram maximizados com matrizes de catalisadores metálicos suportados, principalmente a de  $ZrO_2/SO_4^{2-}$ , para várias temperaturas, preferencialmente, mais elevadas, na ordem dos 65 a 70°C, com quantidades de metanol seis vezes superiores à dos óleos utilizados e com teores de 1% de catalisador relativamente ao óleo usado no processo de transesterificação.

## NOTA

<sup>1</sup> Define-se *turnover number* como a quantidade de substrato convertida por quantidade de catalisador.

## REFERÊNCIAS

- [1] "Biodiesel and Sustainable Development", *Ingenium*, 11<sup>nd</sup> Series, **99**(2007)53.
- [2] "Strategic Issues Department of Brazilian Republic Presidency", *Biofuels*, NAE copy-book – long term strategically process, **2** (2004) 83-94.
- [3] L. Pelkmans, K. Govaerts, E. Bekiaris, E. Portouli, P. Georgopoulos, "Euro-

- pean Biofuels Strategy”, *International Journal of Environmental Studies* **64**(3) (2007) 325-346.
- [4] A. Kiss, F. Omota, A. Dinien, G. Rotherburg, “The heterogeneous advantage: Biodiesel by catalytic reactive distillation”, *Topics in Catalysis*, **40** (1-4) (2006) 141-150.
- [5] M. Rosa, A. Oliveira, “Synthetization of Biodiesel by Tin (IV) complexes”, *Proceedings of the 3rd Brazilian Congress of Petroleum and Gas – IBP*, Brazil, 2005.
- [6] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasany, “Fe-Zn doubles metal cyanide complexes as novel, solid transesterification catalysts”, *Journal of Catalysis*, **241** (2006) 34-44.
- [7] D. Perin, W. Armareg, P. Perrin, “Heterogeneous Catalysis in the transesterification of mamona and soy oils”, *Proceedings of 29<sup>th</sup> Annual Reunion of Chemical Brazilian Society*, Brazil, 2006.
- [8] M. Rosa, A. Oliveira, “Carbonates utilization as heterogeneous catalysts of transesterification”, *Proceedings of 29<sup>th</sup> Annual Reunion of Chemical Brazilian Society*, Brazil, 2006.
- [9] A. Brito, M. Borges, R. Arvelo, F. Garcia, M. Diaz, N. Otero, “Reuse of Fried Oil to Obtain Biodiesel: Zeolites Y as a Catalyst”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **5** (2007) Article A104.
- [10] A. West, D. Posarak, N. Ellis, “Simulation, Case Studies and Optimization of a Biodiesel Process with a Solid Acid Catalyst”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **5** (2007) Article A37.
- [11] A. Santos, “Heterogeneous Catalysts for Biodiesel production – Metanolysis of Soy Oil over Hidrotalcites of Magnesium and Aluminium changed”, Master Thesis of Environmental Engineering, IST/UTL, Lisbon, 2007.

## ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

### PROCURA DE SILÍCIO PARA CÉLULAS FOTOVOLTAICAS EM ALTA

Em princípios de Agosto, a Evonik e SolarWorld anunciaram a abertura de uma fábrica de produção de silício «solar» em Rheinfelden, na Alemanha, como parte do consórcio *Joint Solar Silicon*. As empresas dizem que o seu processo de produção de filmes ultra-finos de silício permite uma economia de até 90% em relação à energia utilizada nos processos de produção convencionais. A nova fábrica terá

uma capacidade de produção de 850 toneladas de silício «solar» por ano e a matéria-prima será fornecida pela fábrica de silano (SiH<sub>4</sub>) da Evonik.

As células fotovoltaicas de filme fino, embora com uma eficiência em laboratório inferior à das células de primeira geração, frequentemente permitem melhores resultados em comparação com as células clássicas nas aplicações reais do dia-a-dia, devido a perdas inferiores às temperaturas elevadas de funcionamento e a uma melhor

eficiência em condições de baixa intensidade de luz. No entanto, o crescimento da fatia de mercado destas células tem sido limitado pela sua baixa disponibilidade no mercado. Assim, ambas as notícias são excelentes já que as células convencionais dominam por enquanto o mercado das fotovoltaicas e a falta de silício monocristalino no mercado tem limitado o crescimento do sector e aumentado muito o preço deste material e, consequentemente, dos painéis solares.

PS

### PRÉMIO NOBEL DA MEDICINA 2008

O Prémio Nobel da Medicina de 2008, atribuído pelo *Karolinska Institute*, foi repartido entre Harald zur Hausen, pela descoberta do vírus do papiloma humano (VPH ou HPV), causador do cancro cervical, e, conjuntamente, Françoise Barré-Sinoussi e Luc Montagnier, pela descoberta do vírus da imunodeficiência humana (VIH ou HIV). Harald zur Hausen nasceu em 1936 na Alemanha, foi Director Científico do Centro Alemão de Investigação do Cancro (*German Cancer Research Centre*), em Heidelberg, Alemanha, onde é Professor Jubilado. Adoptando uma posição contrária ao que se pensava nos anos de 1970, postulou que o vírus do papiloma humano seria o causador do cancro cervical, o segundo tipo de cancro mais comum nas mulheres. A sua descoberta conduziu à caracterização da história natural da infecção pelo HPV, do mecanismo da carcinogénese induzida pelo HPV e ao desenvolvimento de vacinas profilácticas contra este tipo de cancro. Mais de 5% de todos os tipos de cancro a nível mundial são causados por infecções

persistentes com este vírus. A infecção com o vírus do papiloma humano é o agente mais comum de transmissão sexual, afectando 50% a 80% da população. O trabalho desenvolvido por Harald zur Hausen permitiu que se compreendessem os mecanismos para a carcinogénese induzida pelo vírus do papiloma e os factores predisponentes para a persistência viral e a transformação celular. Estes estudos permitiram que fossem descobertas vacinas que conferem protecção superior a 95% em relação a dois tipos de HPV. Françoise Barré-Sinoussi e Luc Montagnier descobriram o vírus da imunodeficiência humana (HIV). Françoise Barré-Sinoussi nasceu em França em 1947. É professor e director da Unidade de Regulação de Infecções por Retrovírus, no Departamento de Virologia do Instituto Pasteur, em Paris. Luc Montagnier nasceu em 1932 em França. É Professor Jubilado e Director da Fundação Mundial para a Pesquisa e Prevenção da SIDA (*World Foundation for AIDS Research and Prevention*) em Paris. Em 1981 surgiram os primeiros relatórios médicos de um novo síndrome de imunodeficiência. A produção

de vírus foi identificada em linfócitos de pacientes com nodos linfáticos inchados em estágios iniciais de imunodeficiência adquirida e em sangue de doentes em estágios mais avançados da doença. Françoise Barré-Sinoussi e Luc Montagnier isolaram e caracterizaram este vírus HIV que afecta o sistema imunitário devido à sua replicação massiva e danos celulares dos linfócitos. Após a descoberta do HIV, vários grupos contribuíram para demonstrar que este vírus estava na origem da síndrome da imunodeficiência humana adquirida (AIDS ou SIDA). Foi possível desenvolver métodos de diagnóstico de pacientes infectados e vários tipos de medicamentos antivirais. A combinação de prevenção e tratamento permitiu reduzir substancialmente a propagação da doença e aumentar a esperança de vida de doentes em tratamento. O vírus foi provavelmente transmitido por chimpanzés a humanos na África Ocidental no início do século XX, mas ainda não está claro porque razão esta epidemia se propagou tão dramaticamente a partir dos anos de 1970. (Adaptado do “Press Release” de nobelprize.org)

JM

## QUÍMICOS EM PORTUGAL

PAULO RIBEIRO CLARO<sup>1,2</sup> E LINA BRITO<sup>2</sup>

Resumo extraído do Relatório “Diplomados em Química em Portugal 1967-2007” [1].

## INTRODUÇÃO

A Sociedade Portuguesa de Química é uma sociedade científica que “tem por objecto promover, cultivar e desenvolver, em Portugal, a investigação, o ensino e a aplicação da Química” (Estatutos da SPQ) e cujos sócios potenciais são, naturalmente, todos os que obtiveram formação nesta disciplina. Prestes a completar o seu 1º Centenário [1911-2011], a SPQ decidiu iniciar um estudo de caracterização da situação dos químicos em Portugal. Este relatório constitui um primeiro passo nesse sentido, ao responder à pergunta “Quantos somos?” e abordar de forma preliminar a questão “Onde estamos?”.

O objectivo principal deste trabalho é o levantamento da população de diplomados na área de Química em idade activa, contabilizando-se para tal, todos os diplomados desde o ano lectivo de 1966/67 até ao ano lectivo de 2006/07. Adicionalmente, foi efectuado um levantamento preliminar da situação profissional destes diplomados, em particular, através da contabilização dos que se encontram ligados aos Ministérios da Educação e da Ciência e Ensino Superior, e que se encontram a exercer actividade no Ensino (Superior, e Básico de 3º ciclo e Secundário) e os que beneficiam de uma bolsa para formação avançada. Foi efectuado também o levantamento dos diplomados registados no Centro de Emprego do Instituto do Emprego e Formação Profissional (IEFP).

Para a determinação do número de diplomados foi necessário conjugar dados de diversas fontes, dada a ausência de continuidade da informação em cada uma delas, no período considerado, [1967-2007].

Deste modo, foram utilizados os dados do Instituto Nacional de Estatística (INE) para o período [1967-1977] e do Gabinete de Planeamento, Avaliação, Estratégia e Relações Internacionais (GPEARI, ex-OCES - Observatório da Ciência, e Ensino Superior) do Ministério da Ciência Tecnologia e Ensino Superior (MCTES), a partir de 1993. No período de [1978-1992], em que se constatou falta de informação nessas duas fontes, os dados foram solicitados por contacto directo com as próprias Instituições de Ensino Superior. Para cinco pares Curso/Instituição não foi possível obter informação relativa a alguns anos deste período – por falha nos registos ou por ausência de resposta das instituições – tendo sido realizadas estimativas por comparação entre instituições similares. Os cursos considerados como pertencentes à área da Química e abrangidos por este estudo foram as licenciaturas e bacharelatos em Química, Ensino de Física e Química, Bioquímica e Engenharia Química, indicados no Quadro A.

**Quadro A** Designações dos cursos da área de Química

Designação
Bioquímica
Bioquímica e Química Alimentar
Ciências da Engenharia Química e Bioquímica
Ciências da Engenharia – Engenharia Química
Ciências Físico-Químicas
Ciências Químicas e do Ambiente
Engenharia Química e Bioquímica
Engenharia Química e Biológica
Engenharia Química Industrial
Física e Química (Ensino de) Química
Química Aplicada
Química Educacional
Química Industrial
Química Industrial e Gestão
Química Tecnológica

## RESULTADOS

*Excepto quando indicado em contrário, os dados apurados referem-se à situação em 31 de Dezembro de 2007.*

## Quantos somos?

Após a recolha e tratamento dos dados relativos ao número de diplomados entre 1967 (ano lectivo de 1966/67) e 2007 (ano lectivo de 2006/07) e realizada a estimativa dos valores omissores, obteve-se o valor final de cerca de **21 mil** diplomados na área de Química, em Portugal.

De acordo com o INE, a população portuguesa com habilitação superior é actualmente de 927,6 milhares de indivíduos, pelo que os diplomados na área de Química representam 2,3% dos diplomados em Portugal.

De um modo geral, o número de diplomados foi aumentando significativamente ao longo do tempo, embora se notem alguns períodos de aumento significativo seguido de alguma estagnação, tal como pode ser constatado no Gráfico 1. Por exemplo, no período de 1985 a 1987 houve um crescimento a que se seguiu uma nítida estabilização. A partir de 1992, retomou-se a tendência de subida no número de diplomados, com um crescimento bastante acentuado entre 2001 e 2004.

O ano de 2007 é um ano singular porque engloba os diplomados de cursos pré-Bolonha e os primeiros diplomados de 1º e 2º Ciclos de Bolonha (Licenciatura e Mestrado Integrado), correspondentes a alunos que optaram pela transição para os novos ciclos e, portanto, completaram a graduação mais cedo do que o fariam nos cursos originais. O somatório dos valores apurados para o período [1966-2006] é de 19838 diplomados, a que acrescem 1397 novos diplomados no ano de 2007, do que resulta o valor final global de **21235** diplomados.

<sup>1</sup> Departamento de Química/CICECO, Universidade de Aveiro

<sup>2</sup> Sociedade Portuguesa de Química

O decréscimo em 2006 está de acordo com a queda do número de alunos matriculados pela primeira vez no 1º ano, registada a partir de 2000. O crescimento no ano de 2007 resulta da singularidade acima referida (licenciados pré-Bolonha e primeiros licenciados de 1º Ciclo), sendo de prever uma nova redução no ano de 2008.

A distribuição dos diplomados por tipo de ensino encontra-se resumida no Quadro B. Verifica-se que cerca de 80% dos diplomados da área de Química são provenientes do Ensino Superior Público Universitário, tal como seria de esperar devido à maior oferta de cursos. O Ensino Superior Privado (Particular e Cooperativo) tem pouco

O Quadro C apresentada a distribuição dos diplomados na área de Química por curso. Optou-se por não distinguir os diversos ramos de cada curso, considerando-se somente as designações gerais dos mesmos e agrupando os dados correspondentes. Os diplomados em 'Química Educacional' foram adicionados aos diplomados em 'Química', por não haver continuidade dos dados referentes a este curso ou ramo da Licenciatura de Química. Os diplomados em 'Engenharia Química Industrial' foram adicionados aos diplomados em 'Engenharia Química' e os diplomados em 'Bioquímica e Química Alimentar' foram adicionados aos diplomados em 'Bioquímica'.

Novos Diplomados/Ano

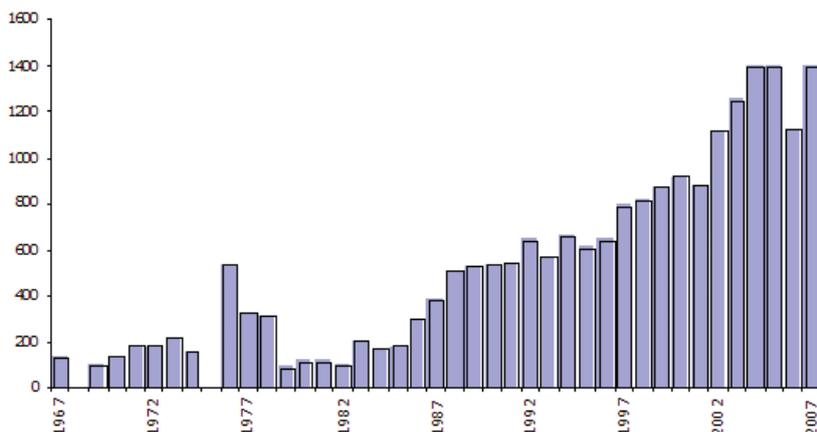


Gráfico 1 Evolução do número de diplomados na área de Química por ano

Relativamente ao número de diplomados total, a última década ([1998-2007]) contribuiu com mais de metade dos diplomados da área de Química (11175 num total de 21235) (Gráfico 2). Nesta década é também notório um alargamento na oferta de cursos na área de Química, existindo também um maior número de instituições a ministrar cursos na área de Química, incluindo instituições do Ensino Superior Particular e Cooperativo. Além disso, foi neste período que as Instituições do Ensino Superior Público Politécnico iniciaram a formação ao nível da Licenciatura.

peso na contribuição para o valor global da população de químicos, sendo responsável pela formação de apenas 0,9% dos diplomados.

Quadro B Distribuição dos diplomados da área de Química por tipo de Ensino

Tipo de Ensino Superior	Nº de Diplomados
Ensino Público Universitário	17 095
Ensino Público Politécnico	3 942
Ensino Privado Universitário	65
Ensino Privado Politécnico	133
<b>Total</b>	<b>21 235</b>

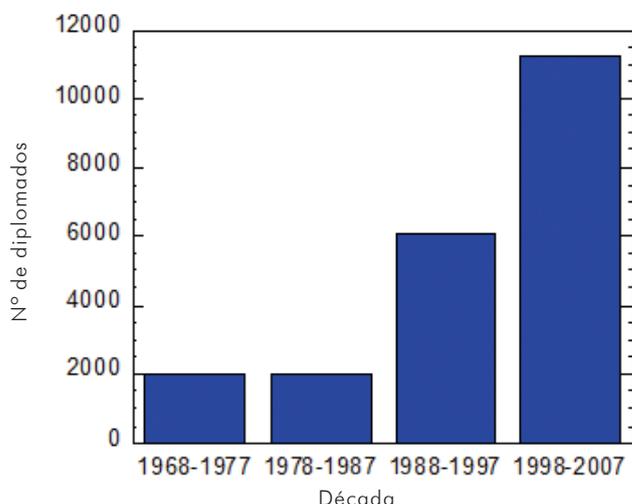


Gráfico 2 Evolução do número de novos diplomados na área de Química, por década. Os dados relativos à década de 1968-1977 incluem os diplomados no ano lectivo 1966/67

Quadro C Distribuição dos diplomados na área de Química por curso

Curso	Total
Engenharia Química (Lic)	7 141
Engenharia Química (Bac.)	2 539
Química Industrial	649
Química Tecnológica	522
Química	4 487
Química Aplicada	802
Física e Química (Ensino de)	2 791
Bioquímica	2 106
Total (Ensino Público)	21 037
Ciências Químicas e do ambiente	48
Química	23
Engenharia Química (Bac.)	127
Total (Ensino Privado)	198
<b>Total Global</b>	<b>21 235</b>

Os cursos com maior número de diplomados são Engenharia Química, Química e Física (Ensino) e Química. Tal seria de esperar, já que são também os tipos de formação mais antigos e mesmo os únicos existentes no país até 1985, originando, assim, uma maior acumulação de diplomados.

O Gráfico 3 mostra a contribuição percentual das quatro licenciaturas mais representativas na área da Química, para o número total de diplomados em cada ano (de 1967 a 2007). Até ao final dos anos 90, e exceptuando os anos de 1966/67 e 1969/70, o número de diplomados em Engenharia Química foi superior ao número de diploma-

dos de cada um dos outros cursos da área de Química. Durante os anos 80 assistiu-se à emergência de novas licenciaturas nesta área, que passaram a contribuir significativamente para o número total de diplomados a partir dos anos 90. São disso exemplo os cursos de Bioquímica e de Física e Química (Ensino). Os cursos de Física e Química (Ensino) contribuíram com o maior número de diplomados no período 2002-2006, mas o ano de 2007 já evidencia o efeito da diminuição drástica do número de entradas nestas licenciaturas nos anos anteriores (de 327 alunos matriculados no 1º ano pela primeira vez em 2000 para apenas 36 em 2005).

neficiem de uma bolsa de investigação da FCT. Dada a falta de dados recentes e completos, esta estimativa foi efectuada tendo em conta a informação disponível sobre o número de bolsas no período de 2000-2004 e a informação dos inquiridos realizados, em 2006, pela Universidade de Aveiro aos seus diplomados de Engenharia Química e pela Associação Nacional de Bioquímicos aos diplomados em Bioquímica.

De acordo com o relatório “A procura de emprego dos diplomados com formação superior”, disponibilizado no sítio do GPEARI/MCTES em Fevereiro de 2008, o número de diplomados da

Em termos gerais,

- i) Cerca de 42% dos diplomados activos exercem funções no ensino, sendo 7% docentes do ensino superior e os restantes 35% docentes do 3º ciclo e secundário;
- ii) Os bolseiros representam entre 6 a 8% dos diplomados activos;
- iii) Os mais de 8.000 diplomados (45% dos diplomados activos) contabilizados em “outras actividades não identificadas” incluem naturalmente todos os que se encontram a exercer actividade industrial, comercial e de serviços no sector químico. Não foi possível estimar o número daqueles que se encontram a exercer actividades não relacionadas com o diploma obtido;

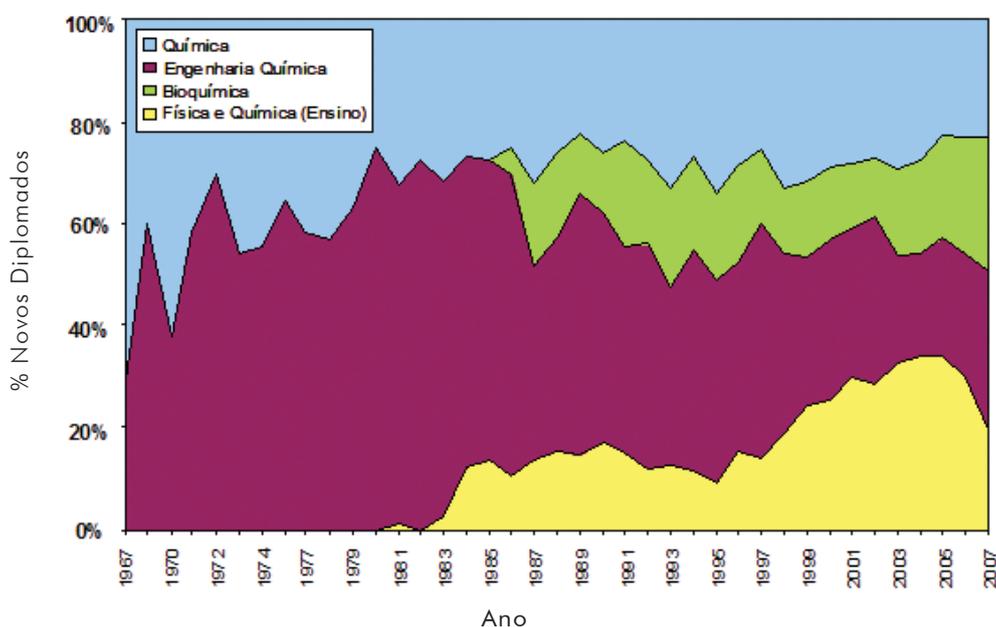


Gráfico 3 Distribuição percentual do número de diplomados das quatro licenciaturas mais representativas na área da Química, de 1967 a 2007

### Onde estamos?

De acordo com a taxa média de actividade da população com habilitação superior indicada pelo INE (85,4%), a população activa actual de diplomados na área de Química será de 18,1 milhares.

Foram contabilizados cerca 1260 diplomados na área de Química nos quadros de pessoal das instituições de Ensino Superior.

Tendo em conta os dados disponíveis mais recentes, estima-se que estejam a exercer funções no Ensino Secundário e 3º ciclo cerca de 6270 diplomados da área de Química, com 5746 no ensino público e 527 no ensino privado. Estima-se que cerca de 1200 a 1500 diplomados da área de Química be-

neficiem de uma bolsa de investigação da FCT. Dada a falta de dados recentes e completos, esta estimativa foi efectuada tendo em conta a informação disponível sobre o número de bolsas no período de 2000-2004 e a informação dos inquiridos realizados, em 2006, pela Universidade de Aveiro aos seus diplomados de Engenharia Química e pela Associação Nacional de Bioquímicos aos diplomados em Bioquímica.

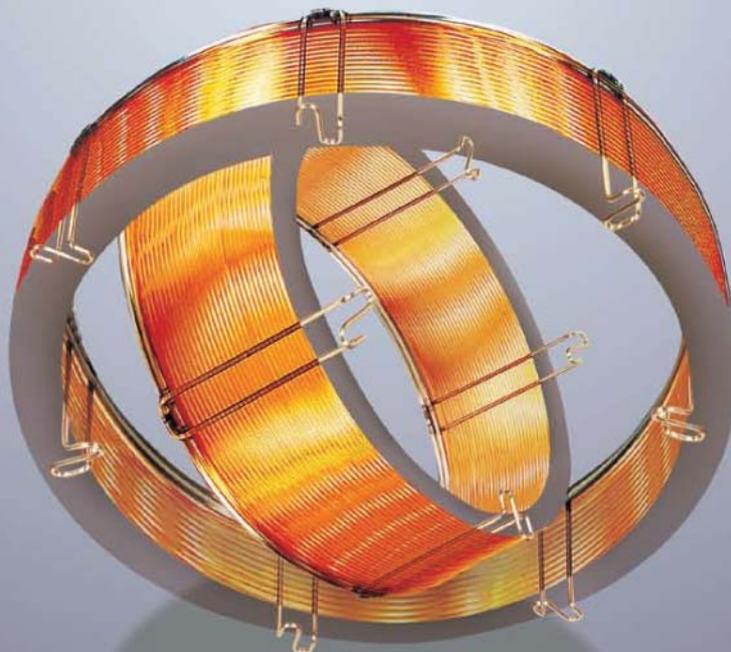
Quadro D Situação profissional dos diplomados

Situação dos Diplomados	Nº (em milhares)
Inactivos	3,1
Activos	18,1
Docentes do Ensino Superior	1,3
Docentes do Ensino Secundário e 3º	6,3
Bolseiros	1,5
Outras actividades não identificadas	8,2
Inscritos no Centros de Emprego (IEFP)	0,8

iv) O número de diplomados desempregados inscritos no IEFP (808) representa apenas 4,4% dos diplomados activos. No entanto, a indicação do par curso/instituição que permite identificar os diplomados só começou a ser pedida pelo IEFP a partir de Agosto de 2007 e só abrange cerca de 2/3 dos inscritos. Os sócios da Sociedade Portuguesa de Química (2137 sócios activos) representam 10% do total dos diplomados da área. Se considerarmos apenas o universo dos diplomados que se encontram a exercer actividade no Ensino ou que beneficiam de uma bolsa para formação avançada (que constituem uma maioria significativa dos sócios), a taxa de adesão à SPQ é de aproximadamente 25%.

### REFERÊNCIA

[1] P. J. A. Ribeiro-Claro e Lina Brito, SPQ, 2008.



## Innovation Comes In Many Forms

Zebron - Revolutionizing the Field of Gas Chromatography



**Zebron™ ZB-WAX PLUS™ :** Ideal for polar compounds . 100% aqueous stable.

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

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

Zebron 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.**

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



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.

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

5171.L

Australia tel: 02-9428-6444 info@phenomenex.com.au	Austria 01-319-1301 anfrage@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 anfrage@phenomenex.com	Italy 051 736176 italiainfo@phenomenex.com	Ireland 01 247 5405 eireinfo@phenomenex.com	New Zealand 09-4780951 info@phenomenex.com.nz	Puerto Rico (800) 541-HPLC info@phenomenex.com	United Kingdom 01625-501367 ukinfo@phenomenex.com	USA (310) 212-0555 info@phenomenex.com
--	--	---	---	---	--	--	---	---	--	---	--

**SEGUNDAS JORNADAS LUSO-BRASILEIRAS DE ENSINO  
E TECNOLOGIA EM ENGENHARIA (JLBE09)**  
**10-13 FEVEREIRO 2009 NO PORTO**



As Segundas Jornadas Luso-Brasileiras de Ensino e Tecnologia em Engenharia (JLBE09) serão um fórum para a abordagem dos assuntos técnicos e científicos mais relevantes em relação às áreas de Ensino, Gestão, Projecto, Ambiente, Urbanismo, Energia, Materiais e Processos. Estas Jornadas são organizadas pelo Instituto Politécnico do Porto e pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (Brasil) e decorrerão no Instituto Superior de Engenharia do Porto, entre 10 e 13 de Fevereiro de 2009. O evento está estruturado em Sessões Plenárias e Técnicas nas áreas referidas, pretendendo as comunicações previstas constituir uma referência de interesse actual e promover linhas de trabalho futuras.

E: [jlbe09@isep.ipp.pt](mailto:jlbe09@isep.ipp.pt) URL: [www.isep.ipp.pt/jlbe09](http://www.isep.ipp.pt/jlbe09)

**HYDROGEN POWER - THEORETICAL AND ENGINEERING SOLUTIONS - INTERNATIONAL SYMPOSIUM  
(HYPOTHESIS VIII)**

**1-3 ABRIL 2009 EM LISBOA**



Realiza-se em Lisboa, entre 1 e 3 de Abril de 2009, a oitava edição do HYPOTHESIS (HYdrogen POWer - THEoretical and Engineering Solutions - International Symposium). O HYPOTHESIS é um evento que pretende reunir profissionais ligados à indústria, a laboratórios públicos, a universidades e a agências governamentais para discutirem e partilharem a visão e a experiência relacionadas com a Economia do Hidrogénio. O tema principal da edição de 2009 será "Sistemas de Hidrogénio e Materiais para a Sustentabilidade". A transição do sistema energético actual para um sistema mais sustentável exige, não apenas uma solução mas, um conjunto de abordagens tecnológicas distintas. São esperadas contribuições em tópicos como Fundamentos, Modelação e Simulação, Produção de Hidrogénio, Armazenamento e Distribuição de Hidrogénio, Células de Combustível no Transporte, Sistemas Fixos e Portáteis.

E: [hypothesisregistration@leading.pt](mailto:hypothesisregistration@leading.pt) URL: [www.hypothesis.ws](http://www.hypothesis.ws)

**FIFTH INTERNATIONAL MATERIALS SYMPOSIUM (MATERIAIS 2009)**

**5-8 ABRIL 2009 EM LISBOA**



Realiza-se em Lisboa, entre 5 e 8 de Abril de 2009, sob os auspícios da Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM), o 5º Simpósio Internacional de Materiais (MATERIAIS 2009). Desde 2001 que estes encontros bienais se tornaram uma referência internacional na área da Ciência dos Materiais e Engenharia, onde cientistas, engenheiros e técnicos discutem os mais recentes resultados e trocam ideias e informação. O último encontro (MATERIAIS 2007, realizado no Porto) reuniu 649 participantes registados. Estas conferências abordam todos os tipos de materiais, dando ênfase aos avanços mais recentes na teoria, modelação, simulação, caracterização, processamento e aplicações industriais. Na edição de 2009 serão destacadas para apresentação contribuições nos seguintes tópicos: (i) efeitos presentes apenas à nanoescala, (ii) materiais estruturados molecularmente, (iii) cristalografia, defeitos associados com estruturas cristalinas e a sua relação com propriedades físicas, (iv) materiais refractários, (v) materiais para aplicações em engenharia civil, (vi) produção de dispositivos usando materiais electrónicos e electro-ópticos, (vii) materiais não cristalinos, incluindo óxidos e vidros metálicos, (viii) integração de materiais em sistemas biológicos, (ix) integridade estrutural: corrosão e fadiga, (x) avaliação da performance por simulação, (xi) avanços na ciência de superfície e métodos analíticos, (xii) materiais para a produção de energia, transporte e armazenamento e (xiii) novas aplicações para materiais naturais.

E: [materiais2009@ist.utl.pt](mailto:materiais2009@ist.utl.pt) URL: [www.demat.ist.utl.pt/materiais2009](http://www.demat.ist.utl.pt/materiais2009)

**9º ENCONTRO DE QUÍMICA DOS ALIMENTOS**

**29 ABRIL-2 MAIO 2009 EM ANGRA DO HEROÍSMO**

A Divisão de Química Alimentar da Sociedade Portuguesa de Química, em colaboração com a Universidade dos Açores através do Departamento de Ciências Agrárias e do Centro de Investigação em Tecnologias Agrárias dos Açores (CITAA), organiza o 9º Encontro de Química dos Alimentos, que terá lugar em Angra do Heroísmo, Açores. O 9º Encontro de Química dos Alimentos tem como tema a Qualidade e Sustentabilidade. Além de sessões plenárias com oradores convidados, o programa científico incluirá comunicações orais e em poster em torno das seguintes áreas temáticas: (i) produção de alimentos e sustentabilidade, (ii) qualidade dos alimentos, (iii) nutrição e saúde, (iv) segurança e toxicologia, (v) alimentos tradicionais e (vi) processamento e tecnologias de produção.

E: [9eqa2009@uac.pt](mailto:9eqa2009@uac.pt) URL: [www.angra.uac.pt/9eqa2009](http://www.angra.uac.pt/9eqa2009)



**7º ENCONTRO NACIONAL DA DIVISÃO DE QUÍMICA FÍSICA (9ENQF)**  
**1ST IBERIAN MEETING ON IONIC LIQUIDS**  
**11-12 JUNHO 2009 EM AVEIRO**

O próximo Encontro Nacional de Química Física (9ENQF) terá lugar em Aveiro nos dias 11 e 12 de Junho de 2009. Para este encontro a organização escolheu duas áreas temáticas principais: Química Computacional e Líquidos Iónicos, com palestras plenárias de Francesc Illas (Barcelona), Benedito C. Cabral (Lisboa), Robin Rogers (Quill, Belfast) e Andrew P. Abbott (Leicester). São esperadas no entanto contribuições de todas as áreas da Química Física, havendo lugar no programa para 20 comunicações orais. No seguimento da colaboração com a Real Sociedad Espanhola de Química decidida no último Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, decorrerá em simultâneo com o 9ENQF o 1º Encontro Ibérico de Líquidos Iónicos. Este Encontro irá focar técnicas experimentais relevantes, assim como métodos e aplicações teóricas e computacionais de suporte. Vários tópicos serão abordados em detalhe pelos oradores convidados, nomeadamente, a química física dos líquidos iónicos, propriedades termofísicas, equilíbrio de fases, separações, espectroscopia e electroquímica.

E: [enqf@dq.ua.pt](mailto:enqf@dq.ua.pt) URL: [path.web.ua.pt/9enqf](http://path.web.ua.pt/9enqf)

## 15<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE STRUCTURES (ICCS/15)

15-17 JUNHO 2009 NO PORTO

A 15<sup>a</sup> Conferência Internacional de Estruturas Compósitas (ICCS/15) surge no seguimento de uma série de conferências bienais que começaram na Escócia em Setembro de 1981, todas organizadas pelo Prof. Ian Marshall, o Editor-Chefe do "Journal of Composite Structures". Estas conferências continuam a ser o único fórum internacional de discussão de aspectos estruturais dos materiais compósitos e são uma das conferências mais antigas na área dos materiais compósitos. A edição de 2009 será a primeira realizada em Portugal. Tal como nas edições anteriores, os *proceedings* da conferência farão parte de um número especial a publicar no "Journal of Composite Structures" (Elsevier).

E: [ferreira@fe.up.pt](mailto:ferreira@fe.up.pt)

### III REUNIÃO IBÉRICA DE COLÓIDES E INTERFACES (RICI)

VIII REUNIÓN DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE COLOIDES E INTERFACES DE LAS REALES SOCIEDADES DE QUÍMICA Y FÍSICA (GECI)

13-15 JULHO 2009 EM GRANADA, ESPANHA



A III Reunião Ibérica de Colóides e Interfaces, que se realiza simultaneamente com a "VIII Reunión del Grupo especializado de Coloides e Interfases de las Reales Sociedades de Química y Física" irá decorrer entre o dia 13 e 15 de Julho de 2009, no Palácio de Exposições e Congressos de Granada, Espanha. O evento é organizado pelas Sociedades Reais Espanholas de Química e Física e pela Sociedade Portuguesa de Química e incluirá plenárias, contribuições orais e posters, seguidos de discussões.

O encontro terá apontamentos nas principais áreas de colóides e interfaces, focando nomeadamente os seguintes tópicos: (i) polímeros e polieletrólitos, (ii) sistemas biológicos e biomiméticos, (iii) superfícies e interfaces, (iv) nanopartículas, (v) colóides, (vi) teoria e métodos de simulação, (vii) aplicações industriais de colóides e interfaces e (viii) interfaces e colóides exóticos. Estão previstas as seguintes lições plenárias: "Theoretical studies on polymers and polyelectrolytes in solution", Prof. Alberto Canelas Pais, Departamento de Química da Universidade de Coimbra; "Colloidal tools for studying the effect of amyloids on biological membranes", Prof. Joan Estelrich Latrás, Departamento de Físico-Química da Faculdade de Farmácia da Universidade de Barcelona; "Role of interfaces in polymer-based electronic devices", Prof. Jorge Manuel Ferreira Morgado, Instituto de Telecomunicações do Instituto Superior Técnico de Lisboa; "Plenty of room in the world of neglected dimensions", Prof. Luis M. Liz-Marzan, Departamento de Química-Física da Unidade Associada CSIC-Universidade de Vigo; "Applications on magnetic colloids", Prof. Sonia Melle, Departamento de Óptica da Escola de Óptica da Universidade Complutense de Madrid; "Ion-specific effects in the electrokinetic behavior of model Colloids: A Monte Carlo simulation study", Prof. Manuel Quesada Pérez, Departamento de Física da Escola Universitária Politécnica de Linares da Universidad de Jaén; "Charge transport across hybrid structures comprising nanoparticles and polyelectrolytes", Prof. António Fernando Sousa da Silva, Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto; "Colloidal particles in immunodiagnosics: signal amplification & colloidal stability", Dr. Manuel Villacampa, Departamento de Investigación e Desenvolvimento da Operon S.A. Immunodiagnosics, Zaragoza.

Até à data limite de 1 de Maio de 2009 são aceites resumos para contribuições na Reunião. Os sócios da Sociedade Portuguesa de Química beneficiam da taxa de inscrição mais baixa, se o fizerem até 15 de Maio de 2009.

E: [rici3@ugr.es](mailto:rici3@ugr.es) URL: [rici3.ugr.es](http://rici3.ugr.es)

### III CONFERÊNCIA NACIONAL EM MECÂNICA DOS FLUIDOS, TERMODINÂMICA E ENERGIA (MEFTE – BRAGANÇA 09)

17-18 SETEMBRO 2009 EM BRAGANÇA

A III Conferência Nacional em Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Energia (MEFTE – BRAGANÇA 09) irá decorrer nos dias 17 e 18 de Setembro de 2009 no campus do Instituto Politécnico de Bragança. Esta conferência é organizada pelo IPB, FEUP, IST e UBI, em colaboração com a APMTAC (Associação Portuguesa de Mecânica, Teórica, Aplicada e Computacional) e pretende promover um fórum de discussão entre a comunidade científica que realiza investigação nas diversas áreas temáticas, nomeadamente, (i) mecânica de fluidos, (ii) termodinâmica, (iii) combustão, (iv) transferência de calor, (v) fontes de energia, (vi) energias alternativas, (vii) sistemas de conversão e armazenamento de energia, (viii) análise energética e exérgica de equipamentos e processos, (ix) aplicações de termodinâmica e mecânica dos fluidos, (x) aplicações em micro e em nano sistemas, (xi) hidrodinâmica marítima, (xii) fluidos não Newtonianos e reologia, (xiii) aerodinâmica, (xiv) escoamentos bifásicos, (xv) refrigeração, (xvi) turbulência, (xvii) métodos numéricos e (xviii) métodos experimentais. Pelo enorme crescimento e interesse público na investigação dos temas da mecânica dos fluidos, termodinâmica e da energia, tanto do ponto de vista teórico como numérico e experimental, a organização espera que esta conferência possa vir a ter um enorme sucesso. A data limite para submissão de resumos é 30 de Março de 2009.

E: [elizabeth@ipb.pt](mailto:elizabeth@ipb.pt) URL: [www.mefte09.ipb.pt](http://www.mefte09.ipb.pt)

Secção compilada por Helder Gomes

## 10-13 Fevereiro 2009 no Porto

Segundas Jornadas Luso-Brasileiras de Ensino e Tecnologia em Engenharia (JLBE2009)  
E: jlbe09@isep.ipp.pt  
URL: www.isep.ipp.pt/jlbe09

## 15-17 Fevereiro 2009 em Melbourne, Austrália

Materials of the Future-Science of Today: Radical Polymerization  
E: graeme.moad@csiro.au  
URL: www.csiro.au/events/RAFT.html

## 1-3 Abril 2009 em Lisboa

Hydrogen Power - Theoretical and Engineering Solutions - International Symposium (HYPOTHESIS VIII)  
E: hypothesisregistration@leading.pt  
URL: www.hypothesis.ws

## 1-3 Abril 2009 em Roma, Itália

3rd International Symposium on Trace Elements in Food (TEF-3)  
E: francesco.cubadda@iss.it  
URL: www.tef3-2009.it

## 5-8 Abril 2009 em Lisboa

Fifth International Materials Symposium (MATERIAIS 2009)  
E: materiais2009@ist.utl.pt  
URL: www.demat.ist.utl.pt/materiais2009

## 16-17 Abril 2009 em Barcelona, Espanha

5th European Symposium on Clinical Laboratory and Diagnostic Industry: Standardization and Tumor Markers  
E: xfilella@clinic.ub.es  
URL: www.acclc.cat

## 19-23 Abril 2009 em Rostock-Warnemünde, Alemanha

Third International Congress on Operando Spectroscopy. Recent Developments and Future Perspectives in Spectroscopy of Working Catalysts (OperandoIII 2009)  
E: info@catalysis.de  
URL: www.catalysis.de/operando

## 29 Abril-2 Maio 2009 em Angra do Heroísmo

9º Encontro de Química dos Alimentos  
E: 9eqa2009@uac.pt  
URL: www.angra.uac.pt/9eqa2009

## 25 Maio-5 Junho 2009 em Braga

1st Marie Curie Cutting Edge Practical Training Course: "Fabrication and characterisation of tissue engineering scaffolds"  
URL: www.inventscience.org

## 11-12 Junho 2009 em Aveiro

7º Encontro Nacional da Divisão de Química Física (9ENQF)  
1st Iberian Meeting on Ionic Liquids  
E: enqf@dq.ua.pt  
URL: path.web.ua.pt/9enqf

## 15-17 Junho 2009 no Porto

15th International Conference on Composite Structures (ICCS/15)  
E: ferreira@fe.up.pt

## 5-9 Julho 2009 em Montréal, Canadá

13th International IUPAC Conference on Polymers & Organic Chemistry (POC-'09)  
E: wskene@umontreal.ca  
URL: www.poc09.com

## 13-15 Julho 2009 em Granada, Espanha

III Reunión Ibérica de Colóides de Interfaces (RICI)  
VIII Reunión del Grupo especializado de Coloides e Interfases de las Reales Sociedades de Química y Física (GECI)  
E: rici3@ugr.es  
URL: rici3.ugr.es

## 19-24 Julho 2009 em Luxemburgo, Luxemburgo

International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-13)  
E: thilgen@org.chem.ethz.ch  
URL: www.isna13.lu

## 20-24 Julho 2009 no Porto

International Conference on Nanoscience, Nanoengineering and Nanotechnology (NANO'2009)  
E: sg@fe.up.pt  
URL: paginas.fe.up.pt/clme/nano2009

## 21-23 Julho 2009 em Manchester, Inglaterra

3rd International Meeting on Developments on Materials, Processes and Applications of Emerging Technologies (MPA)  
E: info@mpa-meeting.com  
URL: www.mpa-meeting.com

## 26-31 Julho 2009 em Glasgow, Escócia

15th International IUPAC Conference on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-15)  
E: pavelk@chem.gla.ac.uk  
URL: www.omcos15.com

## 26-31 Julho 2009 em Cracóvia, Polónia

19th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization (IP '09)  
E: ip09@bilbo.cbmm.lodz.pl  
URL: www.ip09.cbmm.lodz.pl

## 2-7 Agosto 2009 em Glasgow, Escócia

IUPAC 42nd Congress: Chemistry Solutions  
E: iupac2009@rsc.org  
URL: www.iupac2009.org

## 17-18 Setembro 2009 em Bragança

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

## 4-8 Julho 2010 em Melbourne, Austrália

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

Secção compilada por Helder Gomes