



DEQ
DEPARTAMENTO
DE ENGENHARIA QUÍMICA
TÉCNICO LISBOA

LABORATÓRIOS

ABERTOS 2013

Departamento de
Engenharia Química

Laboratórios Abertos 2013

Editado por:
Departamento de Engenharia Química
Instituto Superior Técnico

Edição de:
Maria Amélia Lemos, Cristina Gomes de Azevedo

Com a colaboração de:
Núcleo de Engenharia Química
Núcleo de Estudantes de Materiais



Capa:
Maria Amélia Lemos, Cristina Gomes de Azevedo
Fevereiro 2013

ISBN: 978-989-96933-7-1

Índice

Índice.....	3
Programa.....	4
Palestras	4
Experiências no Laboratório	4
Artesãos do século XXI – Exposição permanente	4
Palestras.....	5
Lavoisier, as Indústrias de Processos Químicos e a Recuperação Económica de Portugal.....	6
Quando as Moléculas se Auto-Organizam: dos Detergentes aos Cristais Líquidos	10
Um Mundo de Materiais	17
O Que Se Vê nos Cristais	23
Modelação Molecular: A Química num Computador.	27
O Que Fazem as Moléculas Cheias de Energia	35
Uma Viagem - do Petróleo Bruto à Gasolina	40
Perigo ou Risco? Lição baseada no estudo de casos.	47
Cloreto de Sódio: um Tesouro das Civilizações.....	51
A Era da Flextrónica	56
Experiências no Laboratório	60
Química dos Cosméticos	61
Materiais com Memória.....	72
Show do Azoto – O ciclo da água	74
O Fantástico Mundo dos Compostos de Carbono	99
Materiais: Nem Sempre o Frio Conserva	111
Na Rota da Engenharia Química	115
Equipa.....	123
Escolas Participantes	125
Patrocínios.....	126

Programa

	Horário	Actividades
Manhã	10 h - 10:30 h	Palestra
	11 h - 12:30 h	Experiências no laboratório
Tarde	14:30 h - 15:00 h	Palestra
	15:30 h - 17:00 h	Experiências no laboratório

Palestras

Dia	Hora	Título
04/2/13	10h	Lavoisier, as Industrias de Processos Químicos e a recuperação económica de Portugal
	14h 30m	Quando as moléculas se auto-organizam: dos detergentes aos cristais líquidos
05/2/13	10h	Um mundo de materiais
	14h 30m	O que se vê nos cristais
06/2/13	10h	Modelação Molecular: a Química num computador
	14h 30m	O que fazem as moléculas cheias de energia
07/2/13	10h	Uma viagem do petróleo bruto à gasolina
	14h 30m	Perigo ou risco
08/2/13	10h	Cloreto de Sódio: um Tesouro das Civilizações
	14h 30m	A Era da Flextrónica

Experiências no Laboratório

Módulo 1	Módulo 2
❖ Química dos cosméticos e sabões	❖ O fantástico mundo dos compostos de carbono
❖ Materiais com memória	❖ Materiais: nem sempre o frio conserva
❖ Show do Azoto	❖ Na rota da Eng ^a Química

Artesãos do século XXI – Exposição permanente

Palestras

Esta edição dos “Laboratórios Abertos 2013” utiliza o mesmo formato que as dos anos anteriores: uma palestra temática seguida de um conjunto de actividades experimentais.

Nesta primeira secção incluem-se os resumos das palestras que se destinam a dar uma visão sobre algum aspecto da Química, da Engenharia Química e da Engenharia de Materiais aplicadas a resolver os problemas da nossa civilização.

Estas palestras focam uma grande variedade de temas, desde a importância da Engenharia Química na economia Nacional, dos Materiais no mundo moderno até à Química num computador.

Lavoisier, as Indústrias de Processos Químicos e a Recuperação Económica de Portugal

Clemente Pedro Nunes

Centro de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

1 – O que é a Engenharia Química

Relembremos a célebre frase de Antoine de Lavoisier:

“Na natureza nada se perde, tudo se transforma”

-Transforma-se

Ou seja, altera-se pelas reacções químicas e/ou pelas separações físicas

-Esta frase leva-nos à definição de Engenharia Química:

“São todas as actividades que estudam, promovem e executam produções industriais que incluem alterações da composição química, estado físico, conteúdo energético e/ou propriedades biológicas.”

Ou seja, é importante sublinhar que uma indústria química pode não ter reacções químicas:

- Por exemplo, uma indústria que extraia sumo de laranja das próprias laranjas é uma indústria agro-alimentar de processos químicos, mas não é baseada numa reacção química.

2 – O que faz um Engenheiro Químico

Um engenheiro químico estuda, projecta, investiga, constrói, opera, optimiza unidades industriais de processos químicos, competindo-lhe ainda comercializar os respectivos produtos duma forma ambiental e socialmente responsável.

E quais são as ferramentas científicas e tecnológicas de que um engenheiro químico deve dispor para poder exercer a sua profissão?

Para além da Química, terá de ser competente em Matemática, Física e Biologia para além de ter conhecimentos em Economia e Gestão.

3 – Exemplos da Indústrias Químicas em Portugal

Notem desde já que são Industrias de Processos Químicos todas as que cabem na definição de “engenharia química” apresentada no ponto 1.

Ou seja, são Indústrias Químicas, todas a indústrias agro-alimentares, como as industrias dos cimentos, dos vidros, da celulose e papel, dos produtos petrolíferos, da petroquímica,



da cerâmica, dos tratamentos de água, da reciclagem dos lixos, do tratamento de esgotos líquidos, dos sabões, da cosmética e dos perfumes.

Como são indústrias de processos químicos, todas as indústrias farmacêuticas.

O que significa que se trata de um leque extremamente vasto de indústrias fundamentais para o conforto, a climatização e a qualidade de vida e a saúde do Homem.

E onde existem unidades de Processos Químicos em Portugal?

Podemos dar meia dúzia de exemplos, que certamente a maioria de vocês conhecem:

- A fábrica de cervejas de Vialonga, junto à A1;
- A fábrica de água oxigenada/peróxido de hidrogénio na Solvay Portugal/Póvoa de Sta. Ira;
- A estação de tratamento de esgotos da Avenida de Ceuta, em Alcântara;
- A fábrica de cimentos em Alhandra, junto à A1;
- A fábrica de celulose/papel da Portucel/Soporcel, em Setúbal;
- A fábrica de margarina da FIMA/Jerónimo Martins, em Sacavém.

4 – A carrinha Volkswagen Sharan e as Industrias de Processos Químicos em Portugal

Certamente a maioria de vocês sabe que esta magnífica carrinha é uma Volkswagen Sharan fabricada na Autoeuropa em Palmela:

Mas, talvez ainda não tenham pensado que a maior parte das peças deste automóvel são produtos das Indústrias de Processos Químicos.

Reparem:



- os pneus são constituídos por borracha sintética, que é um produto petroquímico, o estireno-butadieno;
- todos os vidros, incluindo o pára brisas são produtos químicos;
- os pára-choques são fabricados a partir de poliuretano, um derivado da anilina, por sua vez fabricado a partir do benzeno produzido na fábrica de aromáticos da Galp em Matosinhos;
- os assentos deste automóvel, bem como as almofadas das portas são também feitas de poliuretano;
- como os tecidos dos estofos são constituídos por fibras que são polímeros artificiais de origem petroquímica;
- também os vidros dos faróis são metacrilatos petroquímicos.
- as grelhas e as tubagens, o depósito de água de lavagem são também polímeros de origem petroquímica;
- as tintas utilizadas na pintura são igualmente provenientes da indústria de processos químicos.

E para finalizar:

- para circular esta carrinha precisa de ser abastecida com gásóleo ou gasolina, certamente produzida numa das refinarias de petróleos da Petrogal...

Que são também unidades de processos químicos...

5 – As Industrias Químicas e o Futuro do Sucesso Económico de Portugal

Portugal para ter sucesso nos mercados globalizados tem de conseguir exportar produtos de qualidade e a preços competitivos que permitam equilibrar as contas externas do país, e dar aos trabalhadores e técnicos portugueses os ordenados que lhes permitam viver com conforto e dignidade.

Ora as indústrias de Processos Químicos são uma das bases para esta competitividade.

Muitas das nossas exportações têm origem na indústria de processos químicos e biológicos:

- O papel e a pasta de celulose;
- Os produtos petrolíferos, como a gasolina e o jet fuel;
- Os produtos agro-alimentares, como o vinho, as cervejas, os queijos e as compotas;
- Produtos petroquímicos como os poliuretanos, os xilenos, os propilenos e as fibras acrílicas.

E também é das indústrias de processos químicos que se pode conseguir uma menor dependência energética.

Como?

Por exemplo, produzindo e utilizando biodiesel e bio etanol, que são respectivamente substitutos químicos renováveis do gasóleo e da gasolina.

E também a queima dos resíduos das limpezas das florestas portuguesas para produzir calor e electricidade, é uma actividade das indústrias de processos químicos.

As Industrias de Processos Químicos são pois um elemento fundamental para o presente e o Futuro de Portugal.

Ser Engenheiro Químico é ter uma oportunidade para contribuir para o sucesso do Futuro de Portugal.



Quando as Moléculas se Auto-Organizam: dos Detergentes aos Cristais Líquidos

Eduardo J. M. Filipe

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

A (auto)organização é algo que nos fascina. Da estrutura perfeita de um cristal, às sociedades altamente estruturadas de alguns insectos, passando pela própria vida, qualquer aparecimento espontâneo de ordem tem a capacidade de nos espantar. Em parte porque contraria a nossa experiência quotidiana: todos os sistemas se desorganizam mais cedo ou mais tarde, a menos que se gaste energia para manter a ordem. Mas também porque “auto” possui a conotação de afirmação de vontade própria, manifestação de auto-determinação.

Os sistemas moleculares organizados que vamos analisar (micelas, monocamadas, vesículos, etc. – figura 1) possuem essa capacidade de nos atrair. As mesmas ideias chave explicam esse fascínio: a criação espontânea de ordem a partir do caos. De alguma forma, em determinadas condições críticas, uma mistura de moléculas de detergente em solução, reúne-se espontaneamente em estruturas macromoleculares espacialmente ordenadas. Existe, contudo, outra razão para esta atração. As estruturas resultantes assemelham-se de perto às que encontramos nos organismos vivos (as membranas celulares por exemplo), como que réplicas simplificadas das mesmas e por isso mais fáceis de serem estudadas.

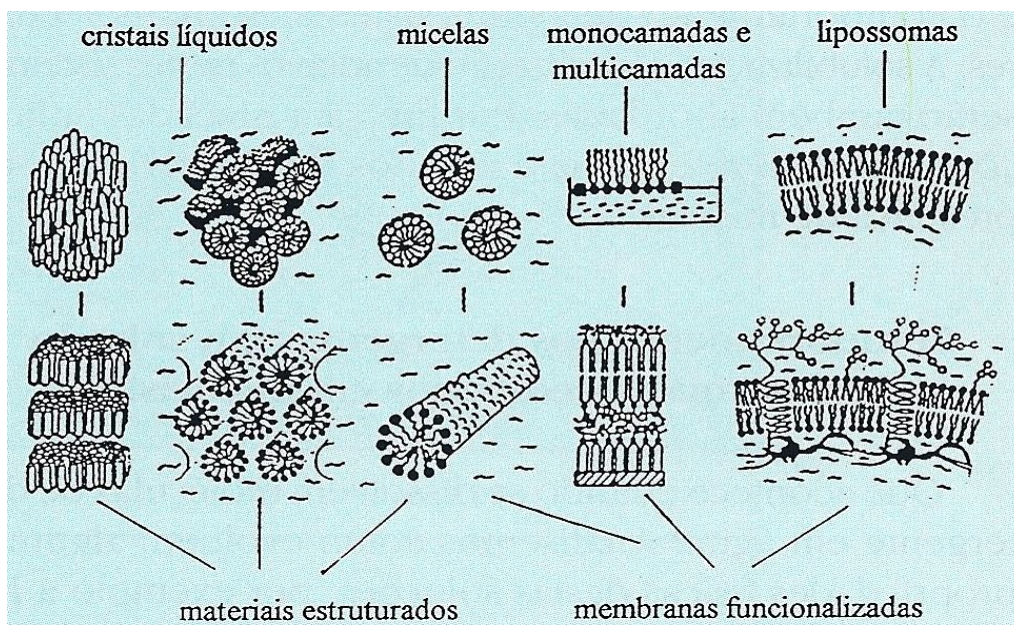


Figura 1 – Auto-organização e estruturas supramoleculares resultantes.

Qual a origem da auto-organização?

Em primeiro lugar, a auto-organização pode ser entendida a vários níveis. Nos casos mais simples, as estruturas adoptadas por sólidos e líquidos, resultantes do empacotamento das partículas que os formam, são já exemplos de auto-organização. No outro extremo de complexidade, vamos encontrar os fenómenos associados à formação e crescimento dos organismos vivos.

Nos primeiros, a auto-organização é facilmente explicável com base nas propriedades físicas das moléculas: forma molecular, polaridade, interacções específicas (ex. pontes de hidrogénio). Em líquidos formados por moléculas esféricas, estas tendem a organizar-se como berlindes num recipiente (empacotamento hexagonal denso). Se as moléculas forem alongadas, o líquido adoptará uma estrutura mais complexa, como troncos de árvore descendo um rio. A existência de dipolos eléctricos faz com que as moléculas se orientem relativamente umas às outras (pólo negativo de uma - pólo positivo de outra e assim sucessivamente). Interacções muito específicas como as pontes de hidrogénio são responsáveis por exemplo pela estrutura hexagonal da água sólida (bem visível macroscopicamente nos cristais de gelo) e pelo emparelhamento das bases do ADN.

Na base da auto-organização que encontramos associada às moléculas dos detergentes está a **natureza anfifílica** das mesmas (figura 2). Na estrutura das moléculas dos detergentes típicos existem zonas distintamente **hidrofílicas** (interagem fortemente com as moléculas de água) e **hidrofóbicas** (interagem fracamente com as moléculas de água).

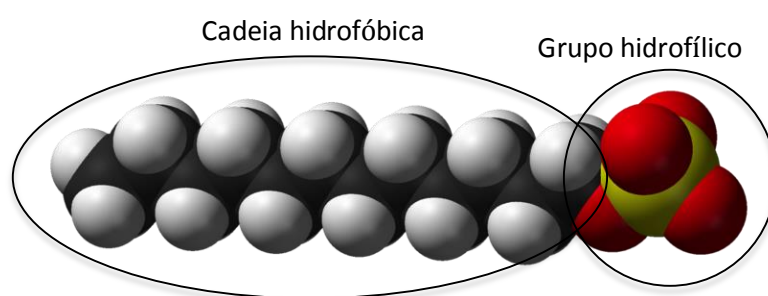


Figura 2 – Molécula anfifílica.

A parte hidrofóbica da molécula é apolar e em geral constituída por uma ou mais cadeias de átomos de carbono, mais ou menos longas (tipicamente entre 12 e 20 átomos de carbono). As cadeias podem ser hidrogenadas ou fluoradas, lineares ou ramificadas, contendo ou não duplas ligações. Quanto aos grupos hidrofílicos, podem diferir bastante na sua natureza química, podendo ser polares, iónicos (catiónicos ou aniónicos) ou zwitteriónicos. (Um zwitterião é uma espécie molecular que apresenta simultaneamente, grupos carregados positiva e negativamente). É do balanço entre estas duas tendências que coexistem nas

moléculas de detergente que resultam as suas propriedades especiais e a sua capacidade de auto-organização.

As ligações às ciências da vida são óbvias. A vida não seria possível se as moléculas dos lípidos (elas próprias moléculas anfifílicas) não se auto-organizassem em bicamadas, formando as membranas celulares e incluíssem proteínas na sua estrutura (aditivos). Uma característica dos sistemas biológicos é a sua capacidade de realizar funções. A auto-organização das moléculas, dando origem a sistemas supramoleculares, é em última análise responsável pela função. Em sistemas altamente ordenados, as moléculas exibem novas propriedades. A mutualidade das partes cria o conjunto e a sua capacidade de funcionar. É a composição e a organização que determinam a estrutura, e desta resulta a função.

Por outro lado, a importância tecnológica dos detergentes justificaria só por si os milhares de artigos científicos publicados anualmente nesta área. A utilização de cristais líquidos é um dos exemplos mais comuns. Das tintas e pigmentos aos pesticidas, dos cosméticos e produtos farmacêuticos aos detergentes (no sentido corrente do termo), os agentes de superfície encontram aplicação em quase todos os ramos da indústria química e das ciências dos materiais. O conhecimento das propriedades físicas e químicas dos detergentes e do seu comportamento em solução são essenciais para a compreensão de fenómenos tão importantes como a preparação de espumas, suspensões, emulsões, etc.

Comportamento dos detergentes em solução ou porque acreditamos em micelas?

Que acontece quando se dissolvem moléculas de detergente em água?

A resposta é mais ou menos evidente: os grupos polares encontram-se “mergulhados”, orientados na direção das moléculas de água, com as quais interagem fortemente; a localização e orientação das cadeias hidrofóbicas dependerão da densidade de moléculas na interface. Enquanto existirem poucas moléculas na interface, baixas concentrações de detergente, haverá espaço suficiente para que as cadeias se disponham paralelamente à superfície, ainda que não “mergulhadas” (figura 3a). À medida que o número de moléculas aumenta, a falta de espaço, bem como as interações entre as próprias cadeias, obrigam a que estas se orientem perpendicularmente à superfície (figura 3b). Continuando a aumentar a concentração de detergente, chegar-se-á à situação em que a interface não consegue albergar mais moléculas, encontrando-se coberta por uma camada de detergente com a espessura igual ao comprimento de uma molécula, monocamada (figura 3c).

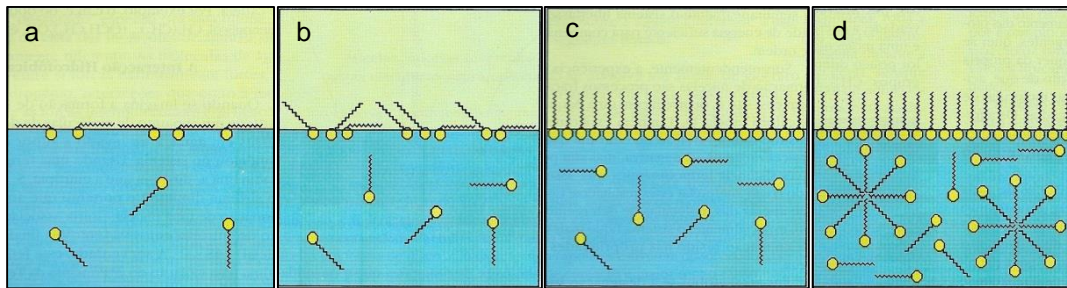


Figura 3 – Formação de monocamadas e micelas.

A descrição que se acaba de fazer é suportada por medidas da tensão superficial em função da concentração de detergente. Observa-se que a tensão superficial da solução diminui com o aumento da concentração de detergente, indicando uma adsorção positiva na interface. Contudo, existe uma concentração a partir da qual a tensão superficial permanece aproximadamente constante. Isto significa que a quantidade de moléculas adsorvidas deixou de aumentar e é interpretado como a formação da monocamada.

Que acontecerá se a concentração de detergente continuar a aumentar? Observando como varia a quantidade de luz dispersa pela solução em função da concentração de detergente, verifica-se que a baixas concentrações pouca luz é dispersa, após o que se dá um aumento brusco. A concentração, a que se observa este aumento, coincide com a concentração à qual a tensão superficial deixa de variar. Estas observações são interpretadas como se a partir de uma determinada concentração de moléculas de detergente na solução, estas passassem a existir na forma de agregados moleculares (figura 3d). Por esta razão, a solução começa a dispersar muito mais luz. Concentrações de detergente ainda superiores fazem aumentar o número de agregados e consequentemente a quantidade de luz dispersa pela solução.

Pode-se pois concluir que acima de uma determinada concentração, as moléculas de detergente se associam formando agregados. Os agregados são denominados **micelas** e a concentração à qual ocorre a associação, é conhecida como **concentração micelar crítica** (c.m.c.).

Micelas, micelas invertidas e outras estruturas supramoleculares

Como vimos, micelas são agregados de moléculas de detergente nos quais as cadeias hidrofóbicas se encontram orientadas para o interior, ficando os grupos hidrofílicos à superfície, em contacto com as moléculas de água. São essencialmente esféricas, embora também se encontrem micelas em forma de disco, cilíndricas, elipsoidais, etc.

Não se pense contudo, que as micelas se tratam de entidades estáticas. Pelo contrário, os agregados existem em equilíbrio com as moléculas de detergente que permanecem dispersas na solução, um processo dinâmico, em que moléculas de detergente abandonam a micela a uma velocidade igual àquela com que moléculas existentes na solução se integram no agregado.

No caso de detergentes iónicos, a sua dissociação leva a que os grupos hidrofílicos da micela tenham carga eléctrica, ou seja, que esta seja carregada. Assim, podem ter-se micelas positivas ou catiónicas e negativas ou aniónicas. Parte dos contra-íões ligam-se à superfície da micela, reduzindo a sua carga efectiva e outros permanecem numa região bem definida à volta da micela, constituindo uma verdadeira “atmosfera iónica”.

Tudo o que foi dito até ao momento refere-se a concentrações de detergente não muito acima da concentração micelar crítica. Nesta gama de soluções diluídas, as micelas distribuem-se uniformemente por toda a solução. Contudo, aumentando significativamente a concentração do tensioativo, formar-se-ão novos tipos de agregados. Inicialmente verifica-se a transição das micelas mais ou menos esféricas para **micelas alongadas** ou **cilíndricas**. A concentrações ainda mais elevadas, predominarão fases líquidas cristalinas (**cristais líquidos**), que podem apresentar várias estruturas (figura 4):

1. **Hexagonais**. São formados por unidades cilíndricas, dispostas num empacotamento denso hexagonal.
2. **Cúbicos**. Compostos por unidades esféricas num arranjo cúbico.
3. **Lamelares**. As moléculas encontram-se dispostas em bicamadas, com os grupos polares virados para as camadas de água existentes entre elas.

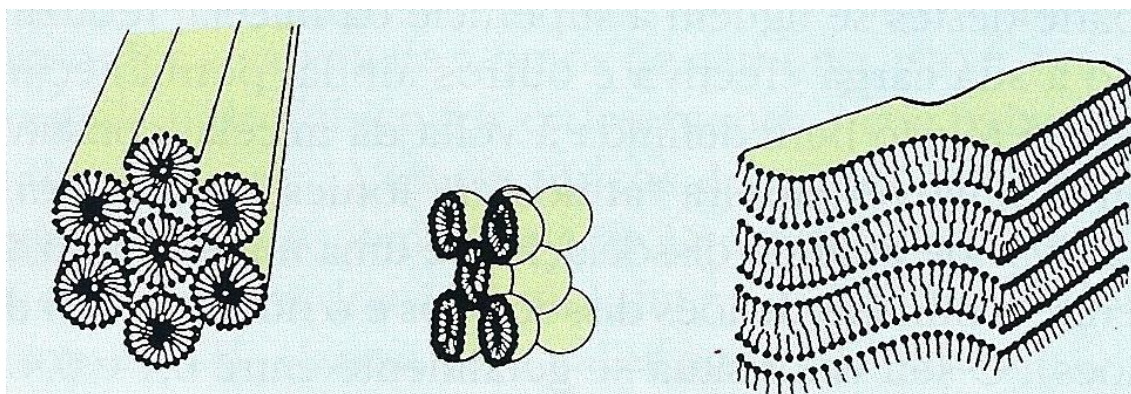


Figura 4 – Alguns tipos de cristais líquidos.

As gamas de concentração e temperatura em que cada uma destas fases ocorre, variam bastante de detergente para detergente. Há, pois, que determinar experimentalmente para

cada sistema o seu *diagrama de fases*, o que pode ser feito por diferentes técnicas, como a difração de raio-X ou a espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

E em solventes orgânicos?

Em solventes orgânicos a estrutura das micelas é em geral o inverso das encontradas em água: os grupos polares formam o interior da micela, enquanto as cadeias hidrofóbicas estão em contacto com o solvente (figura 5). São por isso chamadas **micelas invertidas**.

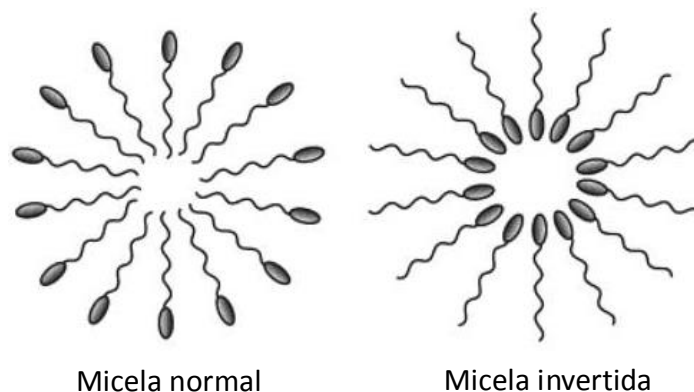


Figura 5

A agregação em solventes orgânicos é um fenómeno complexo, pois para além da natureza e concentração do detergente, depende também das propriedades do solvente. Atendendo à variedade de solventes orgânicos e de grupos polares existente, as possibilidades interativas são incontáveis. Não é de surpreender que o conhecimento da química micelar em solventes não aquosos não tenha atingido o grau de previsibilidade alcançada em sistemas micelares aquosos.

O comportamento de sistemas multicomponentes contendo detergentes é tão complexo que não dispensa uma determinação detalhada do seu *diagrama de fases*. Na figura 6 apresenta-se um diagrama de fases genérico para sistemas ternários do tipo detergente + água + solvente orgânico. Como se pode observar, na zona rica em água predominam as micelas normais. A região rica em solvente orgânico é propícia à formação de micelas invertidas (com ou sem água). As zonas intermédias, em particular as mais ricas em detergente, caracterizam-se pela existência de cristais líquidos, que podem ser dos vários tipos descritos anteriormente.

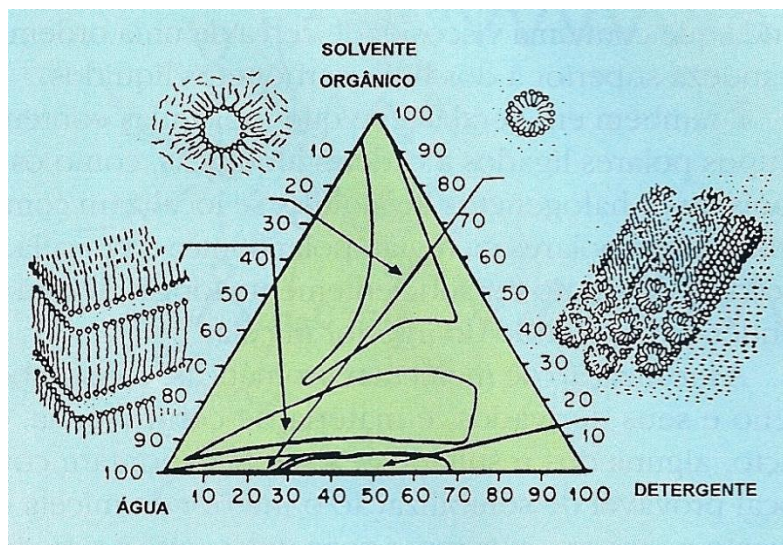


Figura 6 – Diagrama de fases genérico para misturas (água + solvente orgânico + detergente)

Solubilização e reatividade em soluções micelares

A capacidade das soluções micelares dissolverem óleos e outros compostos, tem sido utilizada desde há tanto tempo quanto o próprio sabão. A solubilização é interpretada como a incorporação das moléculas de soluto nas próprias micelas, pois o aumento de solubilidade só é significativo quando a concentração de detergente é superior à concentração micelar crítica.

Outra das aplicações possíveis das micelas resulta do seu efeito sobre as reações químicas. De facto, constata-se que a velocidade de algumas reações químicas é diferente na presença de micelas, podendo, pois, falar-se de **catálise micelar**. É interessante notar que parece existir alguma semelhança entre a forma como os sistemas micelares afectam as reações químicas e a forma como os enzimas o fazem. Não que as micelas atinjam o elevado grau de especificidade dos sistemas enzimáticos, mas as semelhanças encontradas, justificam que as micelas possam ser encaradas como modelos de atividade enzimática ou formas “primitivas” de enzimas.

Adaptado de “Quando as moléculas se auto-organizam: Micelas e outras estruturas supramoleculares”, Eduardo J. M. Filipe, *Colóquio Ciências*, 1996, 18, 25-38.

Um Mundo de Materiais

Rui Vilar

Instituto de Ciências e Engenharia de Materiais e Superfícies, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Introdução

A maioria das inovações verificadas nos últimos anos, e que hoje fazem parte da nossa vida quotidiana, como a fotografia digital, os smartphones, o iPod e a música desmaterializada, a internet móvel, o cinema em casa, as novas técnicas de diagnóstico e tratamento médico, os automóveis híbridos e eléctricos, as novas fontes energéticas com reduzido impacto ambiental, a exploração espacial, etc. não poderiam existir sem o permanente desenvolvimento de novos materiais.

Uma das inovações mais surpreendentes aparecidas recentemente é o “turismo espacial”, ativamente promovido por Sir Richard Branson, o mediático patrão do grupo Virgin, através da sua empresa Virgin Galactic (<http://www.virgingalactic.com/>). O turismo espacial tornou-se possível devido a um dos mais importantes progressos ocorridos na indústria aeroespacial nos últimos anos, o desenvolvimento de veículos sub-orbitais e orbitais tripulados reutilizáveis de baixo custo, que irão tornar, a curto prazo, a exploração espacial privada uma realidade. Curiosamente, esta nova geração de naves espaciais foi tornada possível por uma utilização inovadora e engenhosa de materiais relativamente comuns, como mostraremos a seguir.

O prémio Ansari X e o SpaceshipOne

Em 4 de Outubro de 2004 uma pequena nave espacial projetada pelo Engenheiro aeronáutico Burt Rutan e construída pela empresa Scaled Composites, o SpaceshipOne, ganhou o Ansari X Prize, no valor de 10.000.000 US\$. Este prémio, instituído em 1996 pela X Prize Foundation, tinha como objectivo encorajar a indústria espacial privada, premiando o projeto que permitisse realizar dois voos pilotados sucessivos a mais de 100 km de altitude, distando menos de duas semanas entre si e reutilizando mais de 85% do veículo espacial (http://en.wikipedia.org/wiki/Ansari_X_Prize). Participaram na competição 26 equipas, dos mais variados países.

O sistema projetado e construído por Rutan é tão original e engenhoso e tem características tão extraordinárias que promete revolucionar a indústria espacial. E só foi possível graças à

utilização inovadora de materiais que, sendo relativamente comuns e, portanto, acessíveis, fáceis de utilizar e pouco dispendiosos, permitiram realizar um feito de engenharia excepcional.

Antecedentes

Há várias técnicas disponíveis para pôr em órbita uma nave espacial tripulada. Originalmente utilizaram-se foguetes descartáveis que colocavam em órbita uma cápsula pilotada, que era utilizada total ou parcialmente no regresso à terra, mas não podia ser reutilizada (Fig. 1). É um sistema eficaz e seguro, mas extremamente dispendioso, pois o equipamento só pode ser utilizado uma vez. Esta tecnologia foi utilizada num grande número de viagens de exploração do sistema solar, em particular nas viagens tripuladas à Lua, realizadas no fim dos anos sessenta e no início dos anos setenta.

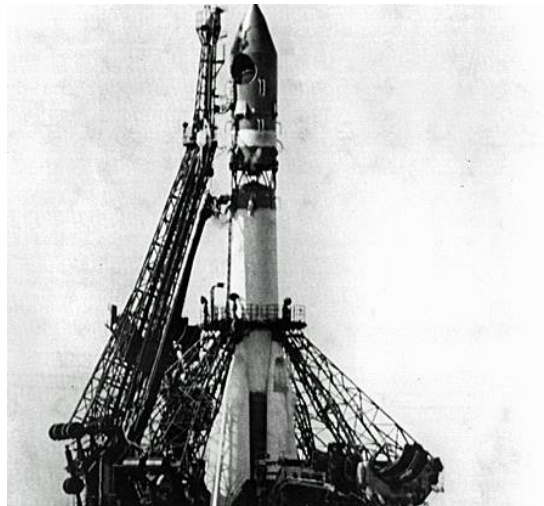


Fig. 1. Nave Vostok-1, utilizado pela União Soviética para colocar em órbita em 12 de Abril de 1961 uma cápsula pilotada por Yuri Gagarin, o primeiro homem a viajar no espaço (de <http://www.outerspaceuniverse.org/the-first-manned-spaceship-vostok-1.html>).

Alguns anos mais tarde os Estados Unidos desenvolveram um veículo espacial que podia ser quase integralmente reutilizado, o Space Shuttle (http://en.wikipedia.org/wiki/Space_Shuttle). O Space Shuttle permitia transportar para o espaço cargas importantes (satélites, equipamento científico, equipamento para a construção de estações orbitais) mas, devido ao seu enorme tamanho e peso (2030 t) exigia a utilização na descolagem de dois foguetes adicionais de combustível sólido, além dos três motores de combustível líquido do Space Shuttle propriamente dito. Além disso, o elevado consumo de combustível destes últimos motores do Space Shuttle impunha a utilização na descolagem de um reservatório externo de combustível (hidrogénio) e comburente (oxigénio), também descartável (Fig. 2). Por outro lado, a reentrada na atmosfera fazia-se a

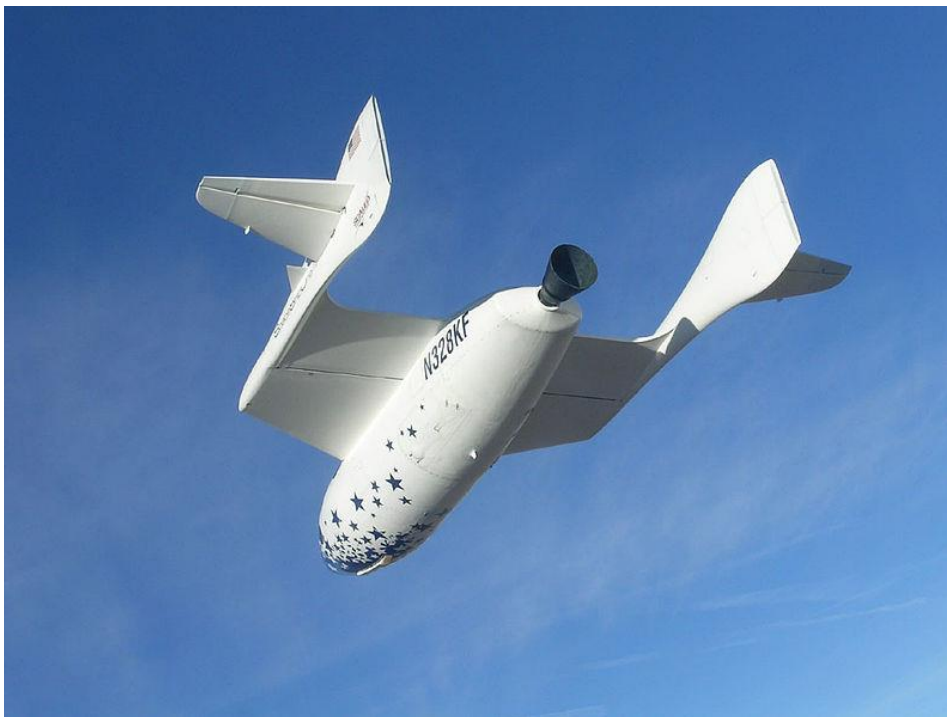
altíssima velocidade, pelo que a nave tinha que ser protegida do calor por ladrilhos de um material cerâmico especial, que tinham que ser substituídos depois de cada voo. O sistema era muito complicado e muito caro, ao alcance de uma grande país como os Estados Unidos, mas inalcançável para empresas privadas. Muito diferente do Millennium Falcon da Guerra das Estrelas... O Space Shuttle era também perigoso: duas das naves desintegraram-se em voo, uma na decolagem e outra na reentrada, matando as tripulações. No primeiro caso uma fuga de gases quentes provocada pela ruptura de um vedante, provocou a explosão dos gases contidos no reservatório de combustível/comburente. No segundo caso, o acidente foi devido à fractura de um ladrilho durante a decolagem, atingido por uma placa de poliestireno. A falta do ladrilho levou a um aquecimento excessivo durante a entrada na atmosfera e consequente desintegração da nave. Problemas insignificantes, em componentes de custo desprezável, mas que tiveram consequências trágicas. E, devido à complexidade do Space Shuttle, havia milhões de possibilidades de falhas. O reduzido número de acidentes verificado mostra a elevada qualidade de engenharia, fabrico e manutenção envolvidos, mas seria necessário conceber um sistema radicalmente diferente para atingir o objectivo do prémio Ansari X: tornar a exploração espacial acessível a privados.



Fig. 2 Lançamento de um Space Shuttle. São visíveis os dois foguetes de combustível sólido e o enorme reservatório de combustível e comburente líquidos (de <http://en.wikipedia.org/wiki/File:STS120LaunchHiRes-edit1.jpg>).

O SpaceshipOne

O projeto de Burt Rutan é, em contrapartida, de uma grande simplicidade. Em vez de o veículo ser lançado por foguetes é transportado para a alta atmosfera por um avião (designado por White Knight One), que o liberta antes da ignição dos motores (Fig. 3a)



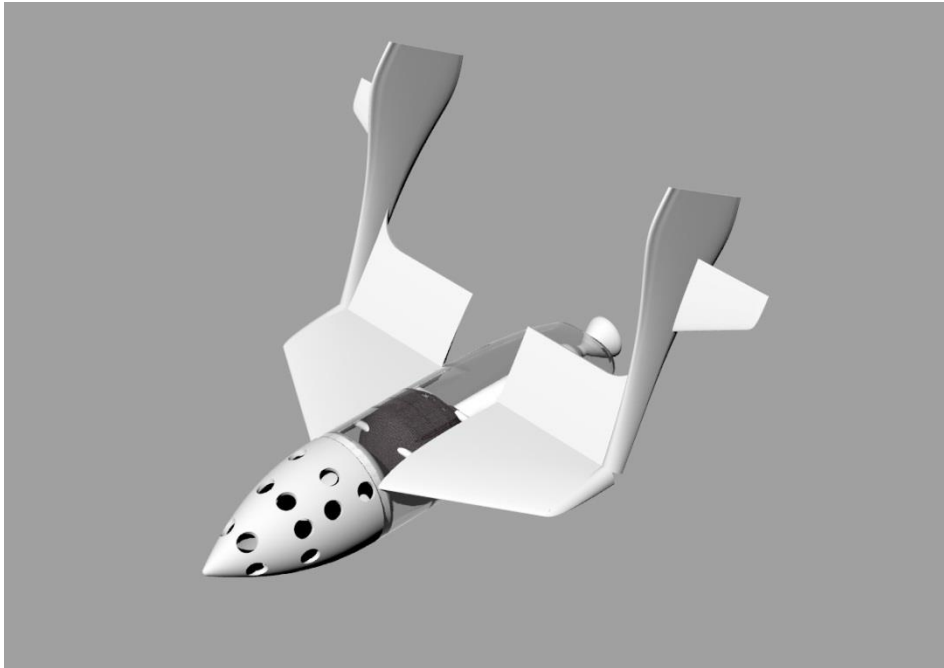


Fig. 3 – (a) White Knight One/SpaceShipOne. A nave orbital está fixa sob a asa do avião (fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/SpaceShipOne>). (b) SpaceShipOne planando, em configuração de aterragem. (c) SpaceShipOne em configuração “feather”.

O SpaceShipOne, extremamente leve e rígido (Fig. 3b), não necessita de um motor particularmente potente para atingir a altitude de serviço (cerca de 150 km, no máximo), pelo que se contenta com um único motor de combustível sólido reutilizável (bem visível na Fig. 3b). Por outro lado foi concebido para entrar na atmosfera a baixa velocidade, pelo que não necessita de proteção particular e é totalmente reutilizável. Para isso a nave muda de forma em voo supersónico, assumindo, ou uma configuração de voo (Fig. 3b), ou a configuração que Rutan chamou “feather”, isto é, em forma de pena, que lhe permite descer na atmosfera ... como uma pena! Este desenho inovador só foi possível porque a aeronave é integralmente construída em compósitos carbono/resina epoxídica, extremamente rígidos e leves. Para evitar a deterioração do compósito pelo calor durante a reentrada, as zonas críticas da nave foram protegidas superficialmente por uma camada de resina epoxídica resistente a altas temperaturas.

O próprio motor, desenvolvido pela firma SpaceDev, é baseado numa utilização inovadora de materiais: trata-se de um motor a reação híbrido (Fig. 4), que utiliza como combustível sólido polibutadieno modificado pela adição de um grupo hidroxilo (OH^-) às extremidades da molécula. O comburento é óxido nitroso, N_2O . O polibutadieno é um dos componentes das borrachas utilizadas nos pneus de automóvel. Quando colocado em presença de N_2O a alta temperatura ocorre uma rápida combustão, mas o sistema é muito simples e pouco susceptível a explosões, tornando-o adequado a aplicações civis.

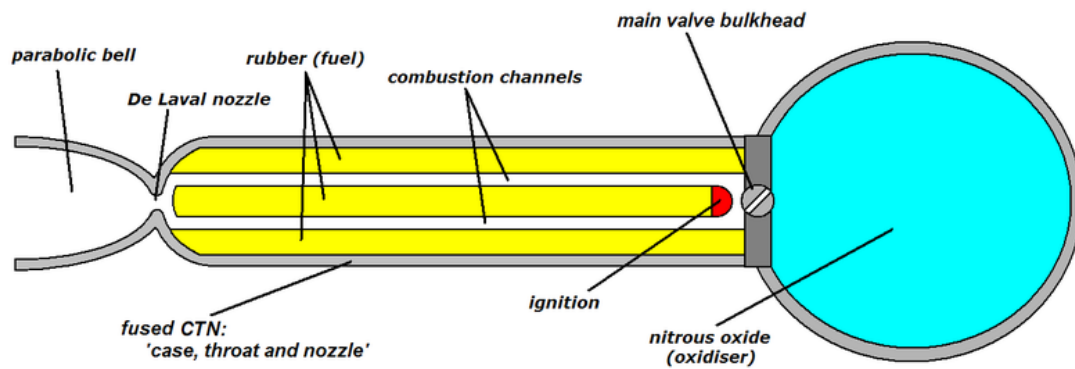


Fig. 4 – Motor híbrido do SpaceshipOne. A nave orbital está fixa sob a asa do avião (fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_rocket).

O futuro

O sucesso do SpaceshipOne no prémio Ansari X abriu enormes perspectivas na exploração privada do espaço. Por um lado, Sir Richard Branson criou, em colaboração com Scaled Composites, a firma TSC – The Spaceship Company (<http://www.thespaceshipcompany.com>), que criou uma nova geração de aeronaves designadas por White Knight Two e SpaceshipTwo, destinados a exploração comercial. Criou também a Virgin Galactic, (<http://www.virgingalactic.com/>) que tem como objectivo explorar esses veículos para a realização de missões orbitais comerciais e de turismo.

O Que Se Vê nos Cristais

Teresa Duarte

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Os cristais não são apenas “pedras” bonitas e coloridas. Eles são constituídos por átomos ou moléculas organizados de um modo regular no espaço tridimensional. Por difração de raios X pode estudar-se a composição do cristal e identificar a ordem dos átomos e moléculas, podemos então seguir uma viagem que nos leva ao mundo microscópico. Vamos conhecer a estrutura de minerais, de moléculas orgânicas e de compostos de coordenação, de fármacos, de proteínas e até de vírus.

O que é um cristal

Embora o termo *cristal* tenha um significado preciso no âmbito da ciência dos materiais e da física e química do estado sólido, em linguagem coloquial o termo é utilizado de forma muito abrangente para designar objectos sólidos que apresentam características de cor e brilho e forma bem marcados, em geral associados a formas geométricas simples.



Cristais de sal da cozinha (NaCl) e de sulfato de cobre (CuSO₄)

Em química e mineralogia, um cristal é uma forma sólida na qual os constituintes, sejam eles átomos, moléculas ou iões, estão organizados num padrão tridimensional bem definido, criando uma estrutura cristalina que se manifesta macroscopicamente por assumir a forma externa de um sólido de faces planas regularmente arranjadas, em geral com elevado grau de simetria tridimensional.



Cristais de gelo e cristais gigantes de gesso encontrados em Naica (México)

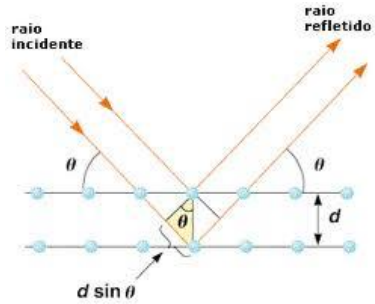
Os cristais aparecem em várias formas, tamanhos e cores, as diferentes cores são usualmente devidas à diferente composição química. A cor violeta do ametista é devida a impurezas de Fe^{3+} , mas a sua cor pode mudar por efeito da temperatura passando a verde. Cristais que contenham enxofre são usualmente amarelos. Tudo isto nos faz perceber que um cristal depende da sua composição química.



Cristais de ametista, prasiolite (ametista verde) e enxofre (S8)

Vamos então conhecer a estrutura de minerais, de moléculas orgânicas, de compostos de coordenação, de fármacos, de proteínas e até de vírus, mas para isso teremos de as **cristalizar**.

A **cristalografia** de raios X é uma técnica que consiste em fazer passar um feixe de raios X, uma forma de radiação eletromagnética, através de um cristal da amostra em estudo. O feixe é difractado em várias direções devido à simetria do arranjo tridimensional dos constituintes e, a difração, dá lugar a um padrão de intensidades (proporcional à densidade electrónica) que pode interpretar-se segundo a distribuição dos constituintes no cristal, aplicando a lei de Bragg, extraindo assim numerosas informações sobre a estrutura atómica e molecular.



Esquema da lei de Bragg

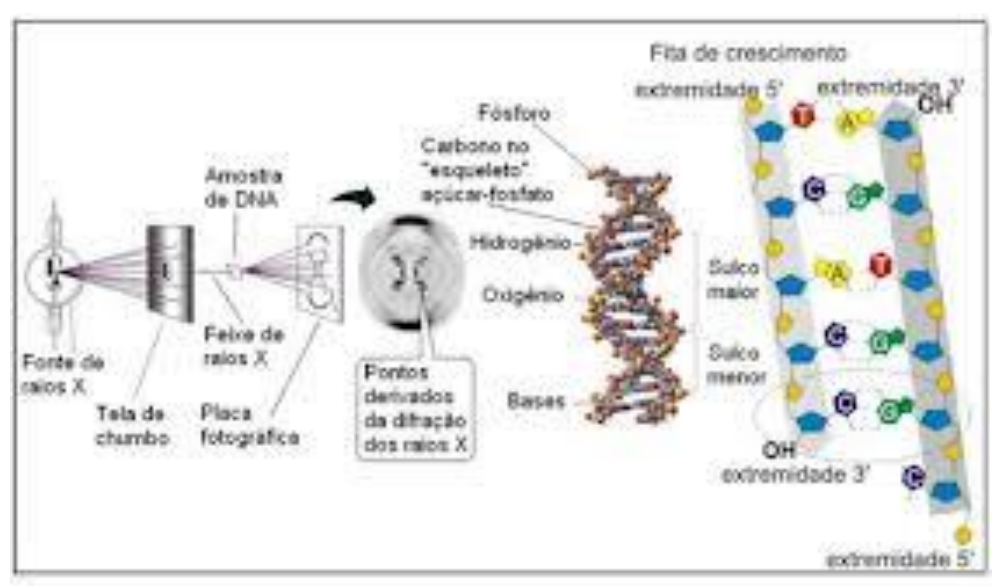
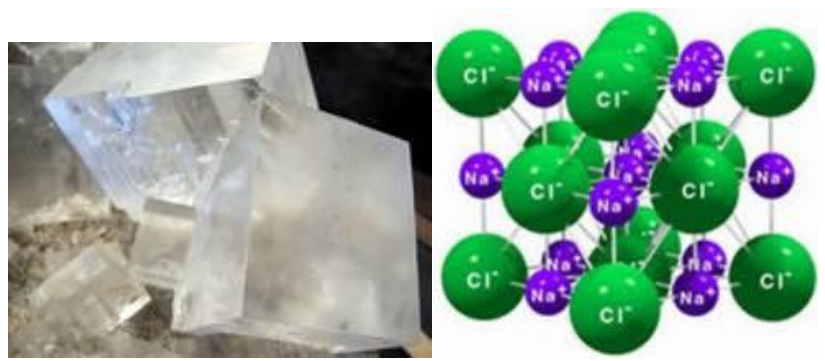


Figura 1: Cristalografia

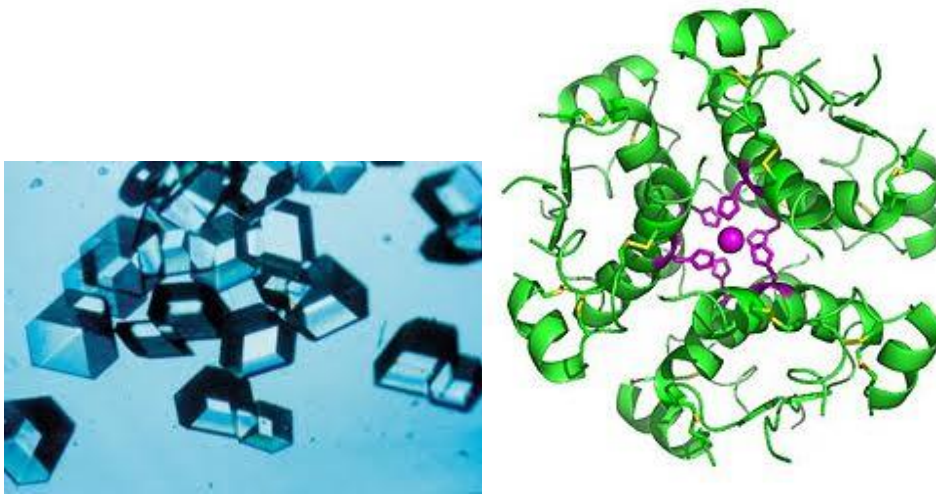
Vamos assim descobrir o que se vê nos cristais!



Cristais e estrutura do NaCl



Cristais e estrutura do diamante



Cristais e estrutura molecular da insulina

Modelação Molecular: A Química num Computador.

José Nuno Aguiar Canongia Lopes

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Introdução

A química computacional é um ramo da química que nasceu muito mais tarde que os tradicionais ramos da química (química orgânica ou inorgânica, química analítica, química-física, termodinâmica química, bioquímica, ou mesmo os diversos tipos de química teórica). Esse aparecimento tardio deve-se, como é óbvio, ao facto de só poder existir química computacional quando existem computadores suficientemente poderosos para efetuar os cálculos inerentes a sistemas com múltiplos componentes. Só na segunda metade do século XX (com os computadores desenvolvidos durante a segunda guerra mundial) é que se começaram a dar os primeiros passos nesta nova área da química: as primeiras simulações numa área relevante para a química (o método de Monte Carlo aplicado a um gás a duas dimensões modelado por discos rígidos) foram efectuadas por Metropolis e seguidores¹ nos anos 50, em computadores do tipo ENIAC programados com cartões perfurados. As simulações corriam durante várias horas. Hoje em dia o mesmo tipo de simulação pode ser programado de raiz em poucas horas e corre em poucos segundos (muitos *screensavers* com círculos a colidir entre si e com as margens do ecrã representam esse mesmo tipo de simulação). Desde então a evolução tem sido explosiva e a lei de Moore² (que diz que a performance/capacidade dos computadores duplica de dois em dois anos) pode de alguma forma ser também aplicada a este ramo da química onde o número de trabalhos científicos e potenciais aplicações não tem parado de crescer nas últimas décadas.

No dia a dia alguns dos resultados obtidos por simulações no âmbito da química computacional entram-nos *literalmente* pelos olhos adentro: num filme de animação em que um dragão cospe fogo (moléculas de gás ionizado), toda a dinâmica do processo pode ser capturada de forma realística por técnicas de simulação clássicas.

Mecânica Quântica versus Mecânica Estatística

Existe uma primeira "separação de águas" entre os vários métodos subjacentes à química computacional: os que tentam modelar de forma detalhada a estrutura interna das moléculas e que se baseiam nos princípios da mecânica quântica (métodos *ab initio*, teorias do funcional da densidade), e os que tentam prever as propriedades de grandes conjuntos de

moléculas e que se baseiam na mecânica estatística (métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular).³ Hoje em dia, dada a crescente capacidade computacional, as diferenças entre as "poucas moléculas, muito detalhe" e "muitas moléculas, pouco detalhe" correspondentes às situações estudadas pelos dois tipos de método referidos na frase anterior, estão cada vez mais esbatidas e são possíveis abordagens mistas que fazem a ponte entre a mecânica quântica e estatística e que passam pelas chamadas técnicas de mecânica molecular ou métodos de *ab initio* Monte Carlo.

Nesta apresentação falaremos sobretudo sobre simulações em grandes assembleias de moléculas.

Monte Carlo versus Dinâmica Molecular

A mecânica estatística parte de um pressuposto muito simples: é possível calcular as propriedades de um grande conjunto de moléculas a partir das propriedades das moléculas individuais se for possível gerar múltiplas configurações do sistema onde são conhecidas as posições de todas as moléculas e a forma como interagem entre si. No caso dos métodos de Monte Carlo as configurações são geradas utilizando processos baseados em números aleatórios; no caso da Dinâmica Molecular as configurações estão relacionadas entre si através das equações de movimento (trajetórias) dadas pela aplicação dos princípios da mecânica clássica (leis da dinâmica de Newton). Qualquer dos métodos pressupõe o estabelecimento de um modelo molecular que consiga descrever as interações entre moléculas.

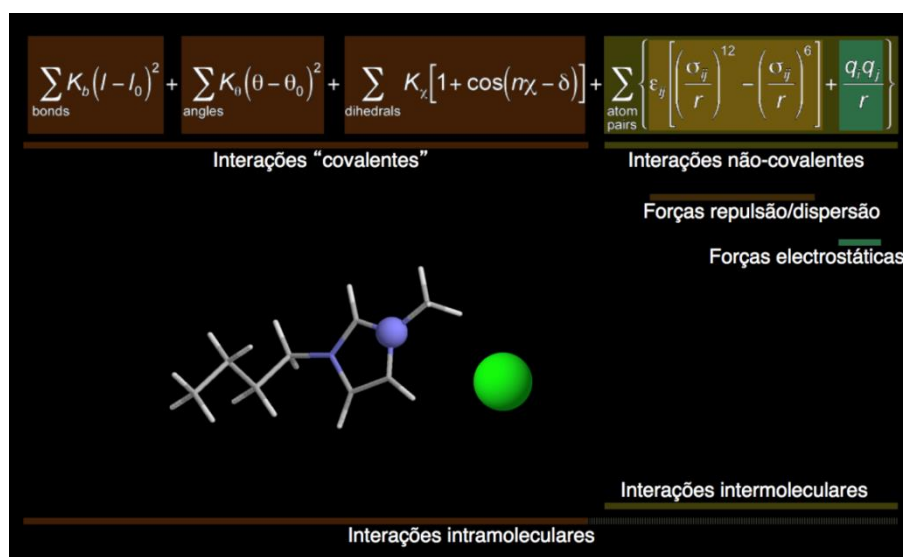


Figura 1. Modelação de espécies moleculares e atômicas. A equação mostra as parcelas que descrevem os diversos tipos de interação entre átomos. As espécies ilustradas são o ânion cloreto (esfera verde) e o catião imidazólio (estrutura de linhas com um dos átomos de azoto realçado como uma esfera).

Modelos Moleculares: o campo de força.

Entre os discos rígidos das primeiras simulações e os atuais modelos moleculares existem grandes diferenças. Hoje em dia é possível modelar a um nível atômico moléculas tão grandes como proteínas ou polímeros, descrevendo de forma realista todas as ligações entre os átomos e os vários tipos de interação intermolecular. Todos os parâmetros necessários para estabelecer o modelo constituem o chamado "campo de forças". Um exemplo de um funcional de campo de forças é dado na figura 1.³

Dinâmica Molecular em Ação: da configuração à trajetória

O *modus operandi* de uma simulação de Dinâmica molecular encontra-se esquematizado na figura 2. Basicamente são necessários dois ficheiros de dados de entrada: os parâmetros do campo de forças (FIELD) e a posição inicial (configuração) de todas as espécies (CONFIG). Este último ficheiro, que deve conter as coordenadas cartesianas (x,y,z) de todos os átomos contidos na caixa de simulação, é gerado de forma automática através de números aleatórios (como se as moléculas estivessem inicialmente num gás pouco denso) ou através da colocação das várias moléculas numa pseudo rede cristalina expandida. Os resultados da simulação são obtidos num ficheiro de trajetória (que guarda sucessivas configurações ao longo da simulação) e num ficheiro de propriedades onde vão sendo registadas as propriedades do sistema (energia interna, pressão, densidade, temperatura) ao longo da simulação.

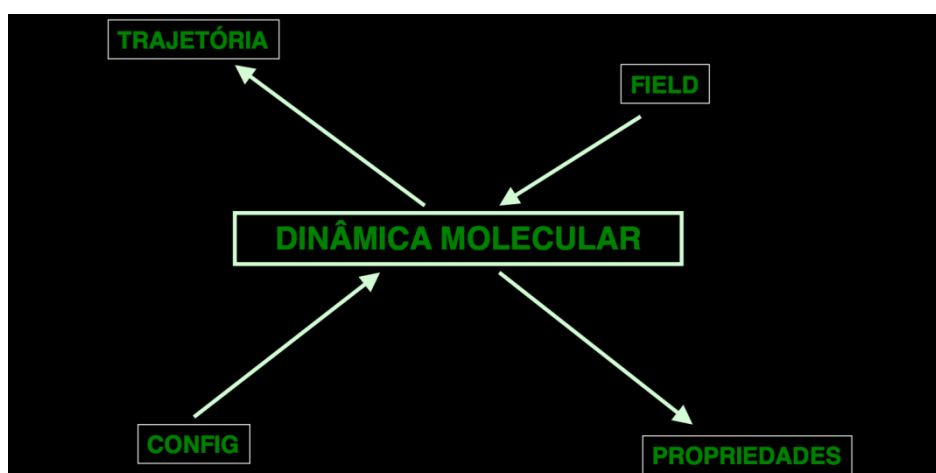


Figura 2. Dados de entrada e de saída de um programa de simulação em Dinâmica Molecular. Os ficheiros CONFIG e FIELD respondem às questões "onde estão?" e "como interagem?" os diversos componentes do sistema. Ao gerar uma sucessão de configurações do sistema (TRAJECTÓRIA) é possível calcular as PROPRIEDADES da assembleia de espécies que constituem o sistema simulado.

Data Farming: das propriedades à estrutura

O que fazer com os resultados de uma simulação? Como obter informação relevante (interpretativa, preditiva) a partir dos ficheiros de trajetória e propriedades?

Estas duas questões podem ser respondidas através da extração de dados relevantes a partir do gigantesco ficheiro (em muitos casos algumas dezenas de Gbytes) que guarda a trajetória da simulação, num processo geralmente apelidado de *data farming*.

Como é óbvio, a partir de diversas imagens que guardam a posição de todas as moléculas no sistema é sempre possível de gerar uma pequena animação (lembram-se da bafurada do dragão?). Apesar de ser muito interessante mostrar esses pequenos filmes em apresentações científicas, ao escrever um artigo é necessário quantificar exatamente o que se está a passar pelo que o processamento de enormes quantidades de informação tem de ser feito através do cálculo das propriedades do sistema como um todo (densidade, pressão, temperatura, energia, viscosidade, coeficientes de difusão, tensão superficial, etc.) ou através de funções que descrevam a estrutura do sistema (funções de distribuição radial e espacial, factores de estrutura). É neste último domínio que as modernas técnicas de simulação podem fornecer informação extremamente útil na interpretação de resultados experimentais: embora existam técnicas que permitam obter informação acerca da estrutura e interações a nível molecular ou atómico (técnicas de microscopia electrónica, difração de raios-X ou neutrões, espectroscopia, dispersão de luz), numa simulação podemos saber em cada instante onde é que está cada átomo de uma molécula e com quem está a interagir preferencialmente. É claro que todo o processo é dinâmico e se não estivermos a falar de sólidos cristalinos, a vizinhança de um átomo está em constante mudança: quando se fala em estrutura de um fluido temos sempre de ter presente que é uma medida estatística, que deve ser representada pela probabilidade de uma dada configuração existir.

Para finalizar, são apresentados três exemplos de resultados de simulação em líquidos iónicos, uma das frentes de investigação mais ativas nos últimos anos. É de salientar que todos os resultados de simulação apresentados de seguida foram realizados no Instituto Superior Técnico, incluindo a parametrização do campo de forças utilizado para descrever a nível molecular esta nova classe de compostos iónicos (sais) a que chamamos líquidos iónicos.

Nano-estruturação de um líquido iónico

Os líquidos iónicos são sais que fundem a temperaturas inferiores a 100°C (ao contrário dos sais tradicionais que fundem a temperaturas muito superiores —a temperatura de fusão do cloreto de sódio é superior a 800°C). Devido a este facto e a outras propriedades *sui generis*

têm sido usados em múltiplas e diversificadas aplicações, nomeadamente como solventes ou meios reacionais.

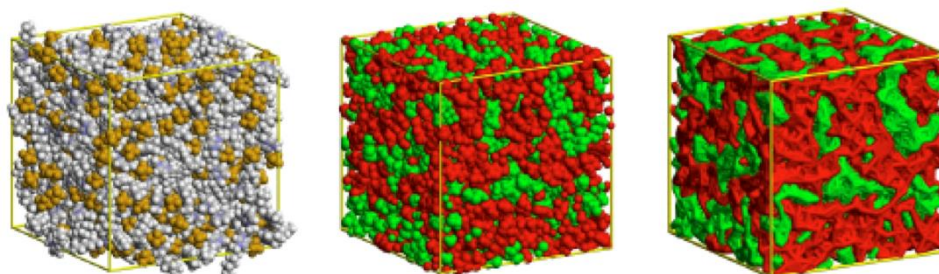


Figura 3. A nano-estruturação de um líquido iónico com zonas polares a vermelho e zonas apolares a verde.

A figura 3 mostra de uma forma simples e facilmente visualizável a estrutura de um líquido iónico, a qual é composta por domínios neutros (apolares) embutidos numa malha polar (a vermelho).⁴ Apesar do carácter persistente dos dois nano-domínios ao longo do tempo, o sistema nunca deixa de ser fluido, existindo permanentes mudanças de forma entre os dois tipos de domínio. Este é um exemplo do uso da simulação como ferramenta exploratória e preditiva: a simulação mostrou que os líquidos iónicos devem ser encarados como fluidos nano-estruturados, facto que foi confirmado *a posteriori* por informação experimental (dados de difração de raios-X obtidos por um grupo de investigadores italianos⁵).

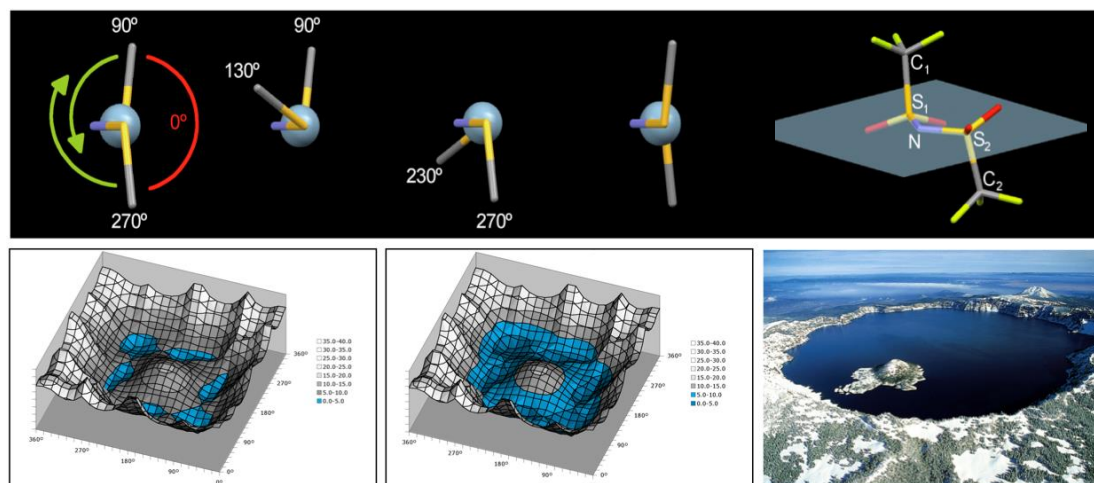


Figura 4. A análise das várias conformações (cis-trans) da bistriflamida pode ser realizada através da obtenção de superfícies de energia torsional e histogramas de distribuição conformacional obtidos por simulação computacional.

Análise conformacional do anião bistriflamida

Um dos aniões mais usados na formulação de novos líquidos iónicos é a bistriflamida ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), pois está na origem de líquidos iónicos de viscosidade relativamente baixa.

Essa baixa viscosidade pode ser compreendida através da flexibilidade do anião, a qual pode ser descrita através da análise conformacional do mesmo.⁶

Neste caso a simulação foi usada para confirmar e interpretar a nível molecular resultados experimentais de espectroscopia Raman obtidos no Japão.⁷

Solubilidade de pequenas moléculas em líquidos iónicos

Uma das consequências da natureza nano-estruturada dos líquidos iónicos é o facto de possuírem características muito particulares como solventes. De facto algumas dessas características só podem ser devidamente compreendidas e quantificadas se a possibilidade de interação de vários tipos de solutos com os dois tipos de domínio existentes nos líquidos iónicos forem analisados de um ponto de vista molecular. Novamente a simulação consegue fornecer as ferramentas necessárias a tal tipo de estudo. A figura 5 exemplifica a dissolução de três tipos de solutos num líquido iónico e os diferentes tipos de ambiente a que ficam sujeitos dadas as suas preferências em termos de interação com os vários componentes do líquido iónico (partes carregadas dos catiões e aniões e partes apolares).⁸ A figura 6 mostra um estudo semelhante em que o tipo de momentos dipolares e quadrupolares existentes em derivados fluorados da molécula de benzeno definem de forma inequívoca a sua solubilidade num líquido iónico.⁹ Neste último trabalho a simulação permitiu racionalizar os resultados experimentais de solubilidade (com padrões aparentemente complexos e inexplicáveis) obtidos na multinacional Dupont nos EUA.¹⁰

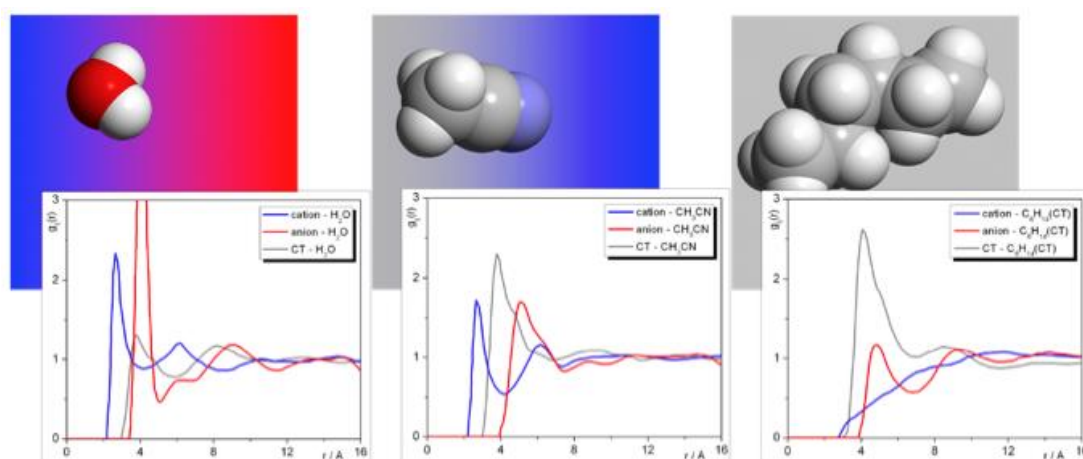


Figura 5. Ambientes sentidos pelas moléculas de água, acetonitrilo e hexano quando dissolvidas num líquido iónico (catião=azul, anião=vermelho, partes apolares do catião=cinzento). Os painéis em baixo representam funções de distribuição radial.

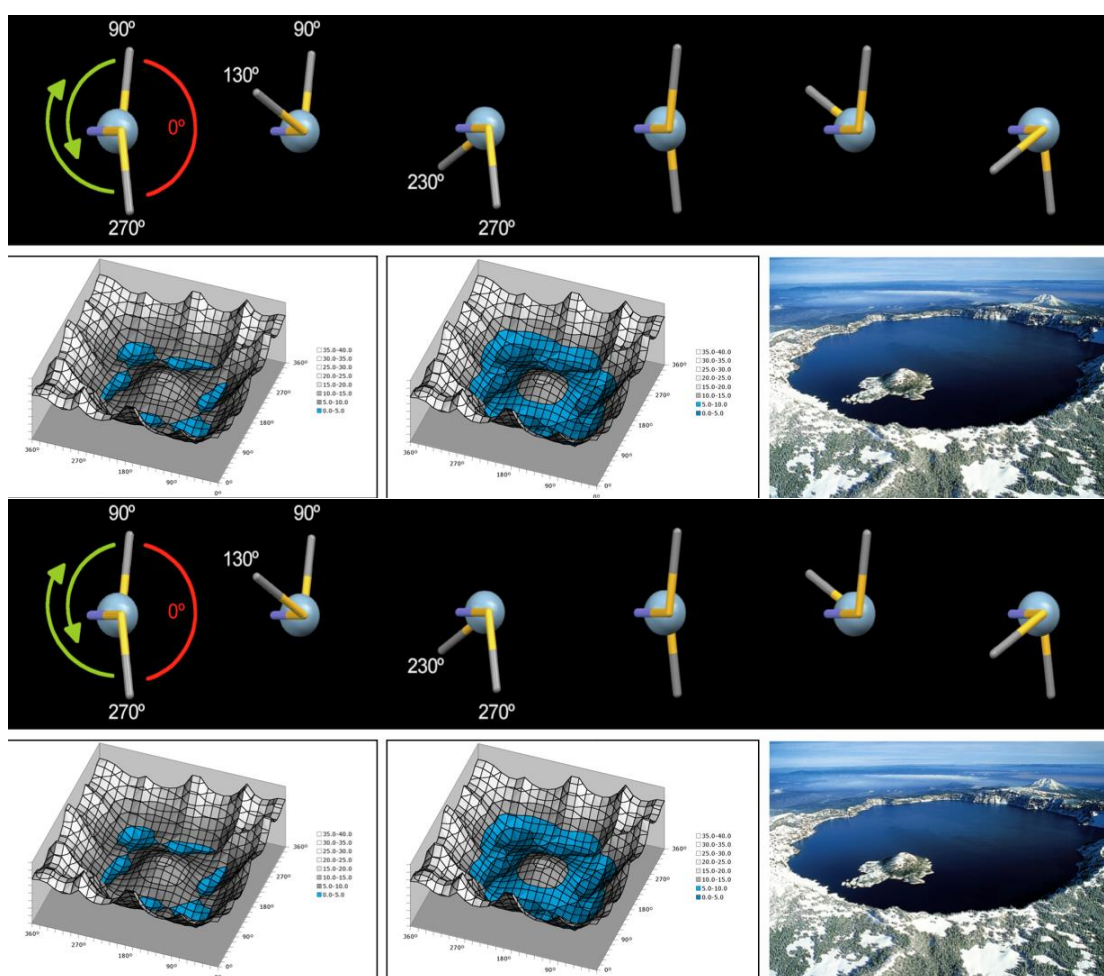
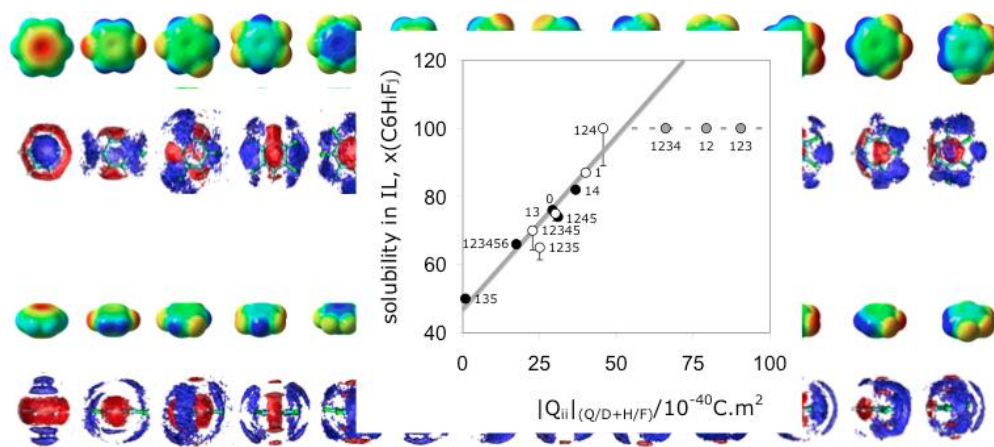


Figura 6. A solubilidade do benzeno e dos seus 12 derivados fluorados num líquido iónico. As figuras por trás do gráfico representam superfícies de densidade electrónica (calculadas *ab initio*) e funções de distribuição espacial calculadas por dinâmica molecular. Os resultados de simulação permitem racionalizar os dados experimentais.

Bibliografia

1. N. Metropolis, The beginning of the Monte Carlo method, *Los Alamos Science* 15 (1987) 125–130.

2. G. E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics* 38 (1965) 114-117.
3. J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling. *Theor. Chem. Acc.* 131 (2012) 1129-1140.
4. J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, Nanostructural organization in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3330-3335.
5. A. Triolo, O. Russina, H. Bleif, E. Di Cola, Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 4641-4644.
6. J. N. Canongia Lopes, K. Shimizu, A. A. H. Pádua, Y. Umebayashi, S. Fukuda, K. Fujii, S. Ishiguro, A tale of two ions: The conformational landscapes of bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and N,N-dialkylpyrrolidinium. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1465-1472.
7. Y. Umebayashi, T. Fujimori, T. Sukizaki, M. Asada, K. Fujii, R. Kanzaki, S. Ishiguro, Evidence of conformational equilibrium of 1-ethyl-3-methylimidazolium in its ionic liquid salts: Raman spectroscopic study and quantum chemical calculations. *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 8976-8982.
8. A. A. H. Pádua, M.F. Costa Gomes, J. N. A. Canongia Lopes, Molecular solutes in ionic liquids: A structural, perspective. *Accounts Chem. Res.* 40 (2007) 1087-1096.
9. K. Shimizu, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua, L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, On the Role of the Dipole and Quadrupole Moments of Aromatic Compounds in the Solvation by Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 9894-9900.
10. M. B. Shiflett, A. Yokozeki. Liquid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures Containing Fluorinated Benzenes and Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2683-2691.

O Que Fazem as Moléculas Cheias de Energia

Mário Nuno Berberan Santos

Centro de Química-Física Molecular, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Resumo

Nesta apresentação falamos do que sucede aos átomos e às moléculas quando absorvem luz. A palestra propriamente dita é acompanhada por uma projecção de imagens e por várias demonstrações. O texto que se segue enquadra o tema da apresentação e descreve brevemente alguns dos tópicos que irão ser referidos.

O que é a luz?

Antes de abordarmos os fenómenos que envolvem a luz e as moléculas, é conveniente falarmos um pouco sobre a luz. Que podemos concluir sobre ela sem efectuar experiências, mas apenas por observação do mundo natural, como sucedeu ao ser humano durante milénios?

Imaginemo-nos a recuar no tempo, e com os conhecimentos e os olhos ingénuos de alguém, curioso e inteligente, que tenha vivido há três, quatro, ou cinco mil anos. A imagem de um Sol oculto por nuvens, mas denunciado pelos chamados raios crepusculares (ver fotografia mais abaixo), é um aspecto do céu que todos conhecemos, e que leva a concluir imediatamente que a luz se propaga em linha recta (num meio homogéneo, acrescentaríamos hoje). Já encontramos os raios de luz em representações pré-históricas do Sol, no antigo Egipto, etc. Note-se no entanto que se vemos os raios de luz é precisamente porque parte desta se desvia das linhas rectas da imagem para chegar aos nossos olhos (ou ao detector da máquina fotográfica) – e quer no processo de desvio que ocorre na atmosfera, quer no processo de visão, há moléculas envolvidas!



Pelo facto de a luz se deslocar em linha recta, pensou-se durante muitos séculos que ela era constituída por partículas minúsculas (e muito velozes!) emitidas pela fonte (o Sol, uma

vela, etc). Mas estas partículas tinham de ser imateriais, isto é, constituídas por energia pura, pois não se podiam recolher intactas como sucede com a matéria (quem consegue guardar um raio de sol na mão?) e não pareciam poder entrecocar-se. Matéria e luz, entidades claramente distintas, corresponderiam assim a duas espécies muito diferentes de partículas, umas palpáveis e permanentes, outras intangíveis e efémeras. Segundo Newton (inícios do séc. XVIII), as partículas de luz teriam forma e dimensão, correspondendo um certo tamanho a cada cor (as maiores seriam as responsáveis pela cor vermelha).

Pouco antes (finais do século XVII), contudo, Huygens, entre outros, apresentara uma concepção diferente e mais subtil para a luz. Por analogia com a propagação do som, a luz seria de facto um fenómeno ondulatório, e não corpuscular. Havia realmente propagação de energia, mas através de um meio contínuo de suporte (o chamado éter) que não se deslocava, apenas oscilava. Matematicamente muito mais complicada, esta teoria permitia



igualmente dar conta da propagação da luz em linha recta e, depois de refinada por Young e Fresnel, já no início do século XIX, justificava também de forma satisfatória as cores, a propagação da luz em meios materiais (gases, líquidos e sólidos), a reflexão, a refacção, a polarização, etc. Os fenómenos de interferência, como por exemplo o irisado de uma bola de sabão, ficavam também cabalmente explicados. A teoria ondulatória triunfava sobre a corpuscular.

Mas de que oscilações se tratava? Qual a entidade que armazenava temporariamente a energia, no seu trajecto entre emissor e receptor? A teoria do campo electromagnético, desenvolvida por Maxwell em meados desse mesmo século (1865), veio responder à questão: a energia luminosa era simultaneamente eléctrica e magnética, e residia no espaço sem necessidade de qualquer suporte material (é a isto que, em Física, se chama um *campo*). A luz constituía um caso particular de radiação electromagnética, aquela que conseguimos ver (também dita radiação visível). A teoria de Maxwell do campo electromagnético é ainda hoje muito utilizada, e permite descrever satisfatoriamente o comportamento da luz (e da radiação em geral) num grande número de fenómenos. Não é contudo a última palavra. Com efeito, a teoria quântica veio modificar profundamente a nossa concepção de radiação e de matéria.

Para explicar o efeito fotoeléctrico, Einstein foi levado a efectuar uma reviravolta conceptual, propondo de novo uma natureza corpuscular para a luz em certas circunstâncias (1905). A energia da radiação apenas poderia tomar certos valores, sofrendo pois variações finitas quando absorvida ou emitida. Numa perspectiva simplificada, tudo se passaria como se a

radiação fosse afinal constituída por grãos de energia, os chamados fotões (nome devido ao químico-físico Lewis), dotados até de um momento linear. Foi este o trabalho que valeu a Einstein o Prémio Nobel (1921).

Mas a faceta ondulatória, amplamente demonstrada experimentalmente, não podia ser descrita por aquele tratamento. Por essa razão Bohr enunciou o princípio de complementaridade, ou de dualidade onda-corpúsculo (1927), segundo o qual a radiação se comporta como uma onda em determinados fenómenos, mas como um conjunto de partículas (os *fotões*) noutros, sem ser em rigor nem uma coisa nem outra. O princípio aplica-se também à própria matéria, cujas partículas podem contudo estar imóveis, ou quase, ao contrário dos espantosos fotões, que enquanto duram estão obrigados a deslocarem-se sempre a uma velocidade fixa e única, c , tendo por essa razão massa nula (mas momento linear!).

A radiação é de facto uma entidade mais complexa do que os modelos ondulatório e corpuscular admitem, e é hoje descrita pela electrodinâmica quântica, teoria que unifica os dois aspectos, e dá ainda conta de fenómenos assombrosos como a materialização da energia, descoberta em 1932 (produção de um par partícula-antipartícula a partir de um fotão de alta energia) e a aniquilação da matéria (processo inverso da materialização, mas em que são gerados dois fotões).

Contudo, mesmo esta teoria não cobre todos os fenómenos conhecidos que envolvem radiação. Só para alguns existem descrições teóricas satisfatórias. Conhecer plenamente a radiação é conhecer plenamente a matéria, e a Física é uma ciência cuja construção prossegue. Foi no entanto já percorrido um longo e extraordinário caminho, tendo-se chegado a perspectivas teóricas inimagináveis há apenas um século, e cuja fecundidade levou a desenvolvimentos experimentais como o *laser*, uma das invenções mais notáveis dos últimos 50 anos.

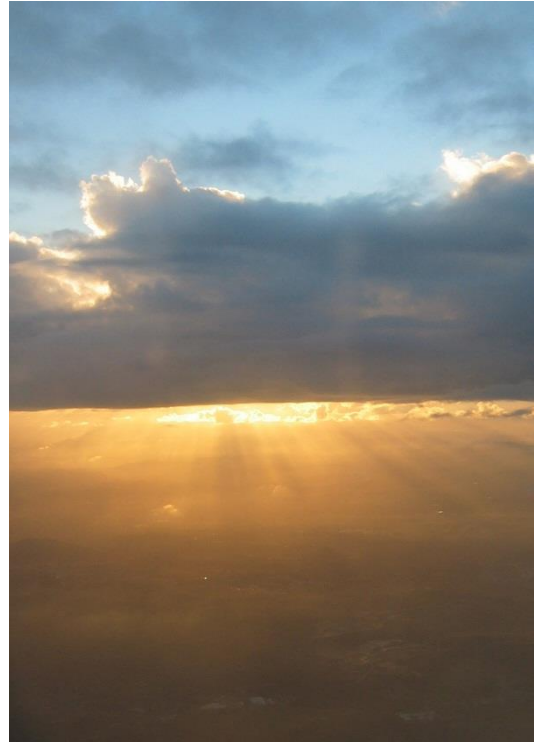


Caracterização da luz

Para os nossos fins, a descrição da luz como uma onda electromagnética clássica, ou como um conjunto de fotões, consoante o fenómeno, é suficiente. Um feixe contínuo de luz monocromática fica assim completamente caracterizado se especificarmos três aspectos: intensidade (potência por unidade de área), comprimento de onda, e polarização. Ilustraremos estes aspectos com demonstrações.

Interação luz-matéria: Difusão elástica

O processo de interação mais simples entre luz e moléculas é a *difusão de Rayleigh*. Neste processo, um feixe de luz que atravessa um meio molecular (gás, líquido ou sólido) é espalhado (difundido) em todas as direções sem que a intensidade total diminua, e sem que o seu comprimento de onda se modifique (difusão elástica). Veremos vários exemplos deste processo tão frequente, e aproveitaremos para discutir as cores do céu e do sol poente, e a atmosfera terrestre.



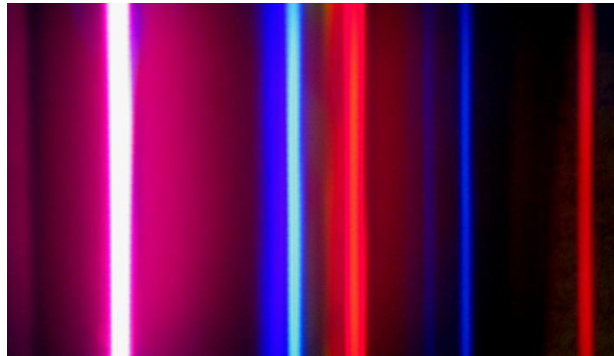
Interação luz-matéria: Absorção e emissão de luz

Os três principais tipos de transições entre estados quânticos, que envolvem radiação, as chamadas transições radiativas, são a *absorção*, a *emissão espontânea*, e a *emissão estimulada*. A absorção permite explicar em grande parte as cores dos objectos (embora existam mais causas). A emissão estimulada, central no funcionamento dos lasers, é de resto pouco importante nos fenómenos de emissão de radiação visível, que se baseiam na emissão espontânea. Distinguem-se dois tipos de emissão essencialmente diferentes: *incandescência* (radiação térmica) e *luminescência*. Para além de uma descrição pormenorizada da chamada *radiação do corpo negro*, serão apresentados vários exemplos e demonstrações relacionados com a incandescência, e discutida a sua relevância para a compreensão de um grande número de fenómenos e problemas contemporâneos, da iluminação ao efeito de estufa.

Quando um átomo ou uma molécula absorvem um fóton, armazenam em si a energia $h\nu$ correspondente ao fóton desaparecido. Modificam-se, pois ficam cheios de energia. Como são afectados? Como se comportam? É do que iremos falar em seguida, em especial de algumas reacções químicas simples e dos fenómenos de emissão de luz, mas de que fica aqui apenas um apontamento.

Emissão atômica e camada de ozono

Veremos ou falaremos das cores das chamas, dos tubos de descarga, das auroras, da iluminação de fluorescência e das queimaduras solares.



Emissão molecular

Os dois tipos principais de emissão molecular, *fluorescência* e *fosforescência*, serão definidos, e ilustrada a sua diferença. Após uma breve perspectiva histórica, serão apresentadas algumas aplicações da fluorescência, incluindo a detecção de notas falsas e os branqueadores ópticos.



Bioluminescência e Quimioluminescência

Serão enumerados e descritos os tipos de luminescência, consoante o modo de produção. A *bioluminescência* e a *quimioluminescência*, pela sua grande importância e aplicações recentes, serão discutidas em pormenor e exemplificadas com algumas demonstrações.



Uma Viagem - do Petróleo Bruto à Gasolina

José Manuel de C. Roque

Galp Energia, Rua Tomás da Fonseca – Torre C, 1600-209 Lisboa, Portugal

O petróleo bruto

O petróleo bruto (em inglês *crude oil* ou apenas *crude*) é uma mistura complexa de milhares de diferentes espécies químicas (compostos), formada pela compressão e aquecimento geológicos de resíduos orgânicos durante milhões de anos.

Submetidos às pressões brutais e elevadas temperaturas que se observam a milhares de metros de profundidade, sob a acção de bactérias anaeróbicas, a matéria orgânica vai-se lentamente transformando em hidrocarbonetos, compostos de carbono e hidrogénio que incorporam ainda quantidades mínimas de enxofre e outros elementos.

À mistura assim formada dá-se o nome de petróleo bruto, que se apresenta sob o aspecto de líquido viscoso, de densidade inferior à da água, com odor variável (normalmente pouco agradável) e cor que vai do castanho ao negro.

A procura do petróleo bruto faz-se por estudos geofísicos, já que ele ocorre maioritariamente em formações rochosas com características identificadas.

Encontradas estas formações, é necessário saber se aí existe, de facto, petróleo (ou gás), já que a ocorrência das formações geológicas não garante a presença de hidrocarbonetos.



Figura 1 – Vista de uma plataforma de exploração oceânica

Esta averiguação faz-se nomeadamente por estudos sísmicos, uma vez que a propagação das ondas sísmicas apresenta diferentes velocidades consoante a elasticidade do meio.

Se o estudo sísmológico mostrar elevada probabilidade de presença de fluidos, é então necessário avaliar se a quantidade extraível é interessante, isto é, se a sua venda futura chegará para pagar o custo da prospecção e exploração, etapa que se pode realizar através de uma perfuração, a qual permite também obter amostras do petróleo e avaliar a qualidade, já que as misturas de hidrocarbonetos nunca são iguais.

Avaliadas a quantidade e qualidade e obtida apreciação positiva em ambas, é então altura de iniciar os trabalhos de exploração propriamente ditos, que durarão anos até ao esgotamento comercial da jazida.

O petróleo bruto raramente ocorre junto dos locais onde é mais utilizado, localizando-se os campos produtores maioritariamente em zonas afastadas de grandes aglomerados populacionais, como sejam a Europa, a Califórnia ou a costa leste dos EUA, pelo que é necessário transportá-lo, normalmente por navios dedicados, de enormes dimensões.

Sendo uma mistura muito complexa de espécies químicas, ainda que da mesma família, o petróleo bruto tal como é extraído não apresenta boas características para uma utilização eficiente em equipamentos de combustão, necessitando de ser refinado.

A refinaria

A refinação de petróleo processa-se em grandes instalações industriais – refinarias – compostas normalmente por 3 grandes áreas:

- A armazenagem de petróleo bruto e produtos, caracterizada por uma grande extensão, é constituída por tanques, tubagem, estações de bombagem ou compressão e lotação (*blending*) de produtos;
- As unidades processuais, conjunto de fábricas onde se desenrolam os processos físicos e químicos que, no seu conjunto, constituem a refinação e caracterizadas por uma disposição muito compacta;
- As Utilidades e serviços de apoio.

A refinação consiste basicamente em:

- operações de separação de produtos, através de processos físicos, em cujo decurso não há alteração da estrutura molecular dos compostos;
- operações de transformação de produtos, através de processos químicos pelos quais se modificam as estruturas dos compostos, produzindo novas espécies químicas.

A destilação

Nos processos de separação assume especial relevo a destilação. Este processo realiza-se em colunas de aço, de altura e diâmetro variáveis que, habitualmente, contêm pratos no seu interior. A mistura a separar é aquecida em fornos a uma temperatura superior ao ponto de ebulição dos componentes a separar que, por esse motivo, se vaporizam assim que entram na coluna. O trânsito ascendente dos vapores, acompanhado de progressivo arrefecimento, provoca a condensação dos componentes mais pesados que assim caem para o fundo da coluna, por onde saem, enquanto os componentes mais leves (de menor ponto de ebulição) continuam a subir, na forma de vapor, até saírem pelo topo da coluna, concretizando-se deste modo a separação da mistura em duas partes.

Os processos de destilação permitem separar diversas fracções do petróleo bruto, mas estas ainda não apresentam, por si só, as características necessárias ao funcionamento eficiente dos motores de combustão interna que encontramos nos veículos automóveis modernos – só a alteração da estrutura molecular, através de processos químicos, permite atingir essas características.

Duas questões se levantam, essencialmente:

- As etapas de destilação não conseguem evitar que persistam quantidades consideráveis de compostos de elevado número de átomos de carbono, para os quais não há (ou escasseia) utilização comercial;
- Nas fracções obtidas, ainda que adequadas ao consumo em diversas propriedades, subsistem estruturas moleculares ou contaminantes (como o enxofre) que importa eliminar.

Para estes efeitos usam-se fundamentalmente dois tipos de processos químicos. O craqueamento (térmico ou catalítico) e a hidrogenação catalítica.

O craqueamento

O craqueamento consiste em quebrar uma ou mais ligações intramoleculares, criando desse modo espécies de peso molecular mais baixo, mais adequadas às finalidades pretendidas.

Nestes processos ocorre sempre a formação de carvão, quando alguns átomos de carbono são completamente “despidos” dos átomos de hidrogénio a que se encontravam ligados, depositando-se nas superfícies presentes (paredes, catalisadores, etc.), um fenómeno indesejado mas inevitável.

A produção de gasolina apoia-se fundamentalmente no processo de craqueamento catalítico (FCC), realizado a mais de 500 °C em presença de grânulos de um produto catalisador.

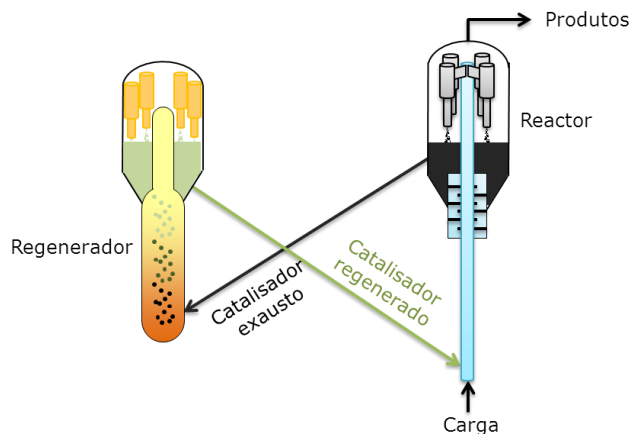


Figura 2 – Representação da secção de reacção de uma unidade de FCC

A hidrogenação catalítica

Agrupamos na designação de hidrogenação catalítica processos de rearranjo da estrutura molecular (reformação ou isomerização), craqueamento e dessulfuração.

Estes processos constituem actualmente o “cavalo de batalha” da refinação europeia, sendo realizados em atmosfera de hidrogénio e em presença de catalisadores apropriados, em condições de pressão (com excepção da reformação) e temperatura razoavelmente elevadas (pressões até 200 atm e temperaturas superiores a 350 °C).

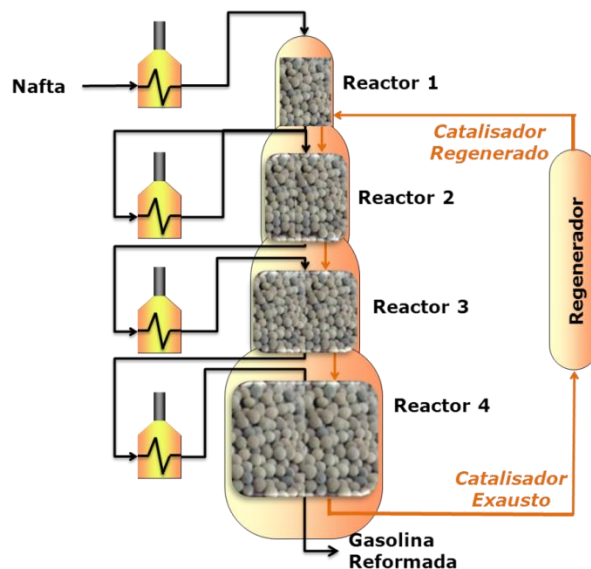


Figura 3 – Secção de reacção de uma unidade de reformação catalítica

A dessulfuração apresenta uma importância superlativa nos processos de refinação: todos os automóveis comercializados entre nós trazem conversores catalíticos aplicados nos sistemas de escape, destinados a eliminar óxidos de azoto, promotores de chuva ácida e eles próprios gases de efeito de estufa, fortes contributores para o aquecimento da

atmosfera terrestre. Os catalisadores usados nestes conversores são no entanto extremamente sensíveis à presença de compostos de enxofre, motivo pelo qual este elemento tem de ser removido das moléculas usadas na formulação dos combustíveis rodoviários.

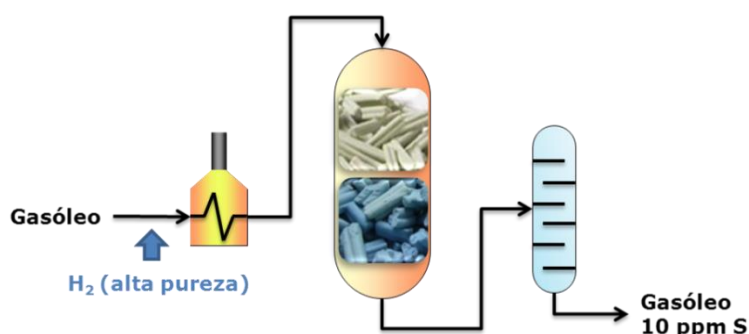


Figura 4 – Representação de uma unidade de dessulfuração

Nos últimos anos tem-se acentuado a construção de unidades de hidrocraqueamento destinadas à produção de grandes volumes de gasóleo, dado o crescimento da frota de automóveis a *diesel*, em substituição dos movidos a gasolina. Exemplo disto mesmo é o recente comissionamento de uma unidade deste tipo na refinaria de Sines.

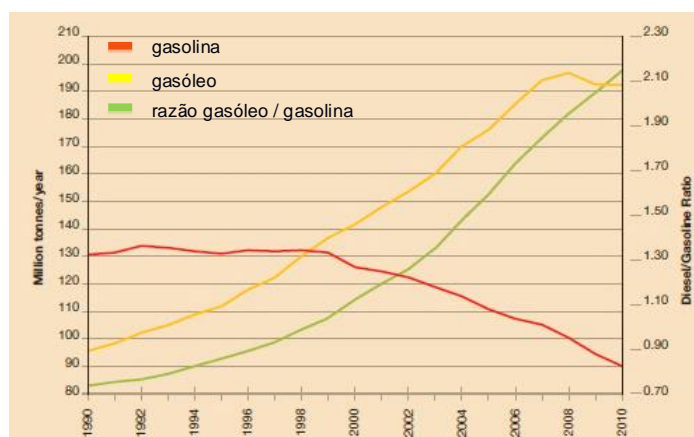


Figura 5 – Evolução dos consumos europeus

A lotação de produtos

As diversas unidades processuais de uma refinaria não produzem, em regra, os combustíveis na forma final em que são fornecidos ao público consumidor. Normalmente, as diversas unidades produzem componentes que são depois misturados em proporções bem definidas, obtendo-se uma mistura que cumpre finalmente as imposições de qualidade – especificações – legalmente (ou apenas comercialmente) estipuladas.

As operações de preparação destes lotes finais (lotação ou *blending*) são bastante complexas e, numa refinaria moderna e de elevada dimensão, o seu planeamento eficiente

ultrapassa a capacidade da mente humana, exigindo-se o emprego de sofisticados modelos matemáticos de programação linear. Trata-se na realidade de determinar as proporções ótimas de mistura de um número elevado de componentes (5, 6, 7,...), obrigando a que as propriedades finais do lote cumpram um quadro de limites que constitui a especificação, sendo que a maioria destas propriedades varia segundo funções essencialmente não-lineares (logarítmicas ou exponenciais).



Figura 6 – Vista nocturna de algumas unidades da refinaria de Sines

Período	Descrição	Motivação
1940	Arranque da Refinaria de Lisboa	Mercado
1968	Arranque da Refinaria de Matosinhos	Mercado
1978	Arranque da Refinaria de Sines	Mercado
1980 - 1990	Fábrica de Aromáticos	Mercado
	Reforming Catalítico	Tecnologia
1990 - 2000	Encerramento da Refinaria de Lisboa	Mercado
	Dessulfuração de Gasóleo	Produtos
	FCC	Mercado
	Alquilação	Produtos
2000 - 2010	Hidrotratamento da Gasolina de FCC	Produtos
	Unidades de H₂	Tecnologia
2010 - 2012	Cogeração	Energia
	Hidrocracker	Mercado

Figura 7 – Marcos da refinação portuguesa

Perigo ou Risco?

Lição baseada no estudo de casos.

Fernanda Carvalho

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

*Quando mergulhamos nas ondas de uma praia há perigo, risco ou só prazer?
Quando fazemos um bolo ou aquecemos o chá, há perigo risco ou nunca pensámos nisso?
Quando tomamos um medicamento há perigo, risco ou só benefício?
Quando, no laboratório misturamos compostos para observar uma reacção, medimos uma propriedade física ou química, há perigo ou risco?
Nestas e noutras circunstâncias o que fazer para actuar em segurança?
A resposta passa por uma estratégia de análise de perigo e risco, visando a adopção de medidas de segurança, qualquer que seja actividade.*

É vulgar o uso indiscriminado das palavras **risco** e **perigo** como se de uma mesma coisa se tratasse. Mas não são!

O perigo e risco são conceitos muito distintos e quiçá antagónicos, embora na linguagem corrente sejam muitas vezes usados de forma indiscriminada. Para que seja mais fácil distingui-los usaremos a seguinte analogia: o *perigo* é como o *ADN*, não se pode mudar, cada pessoa tem o seu. Já o *risco* é como o *vestuário* que cada um de nós escolhe, usa e pode mudar tantas vezes quantas quiser!

Os conceitos de perigo e risco aplicados às actividades envolvendo substâncias químicas, quer no âmbito laboratorial quer no industrial, podem definir-se:

Perigo – as características intrínsecas de uma substância, operação, actividade ou local;

Risco – a probabilidade de que as características de perigo produzam os efeitos adversos que lhe são inerentes.

Os exemplos são a melhor forma de clarificar os conceitos, por isso serão analisados alguns casos.

Caso 1

Ao utilizar a substância contida no recipiente (ao lado) há perigo e/ou risco?



Caso 2

Há perigo na utilização da cânfora natural? E na utilização de cânfora sintética?

Caso 3

O ácido sulfúrico é uma substância comum nos laboratórios de ensino, investigação e em unidades industriais. Em qual dos locais há mais perigo / risco?

A definição de perigo torna-o presente, sempre que esteja presente, a substância, actividade ou processo a que é inerente. A questão é pois saber, se o risco está também sempre presente e mais importante, se é evitável ou controlável em níveis aceitáveis.

Por definição, o risco é uma probabilidade de ocorrência, pelo que varia de 0 a 100%, o que é uma boa notícia, já que permite actuar, colocando-o a níveis aceitáveis, isto é, próximo do zero!

Para controlar o risco a níveis tão baixos quanto possível usa-se uma estratégia de gestão do risco que tem as etapas: 1) – identificação do perigo; 2 – identificação do risco; 3 – avaliação do risco; 4 – medidas de controlo do risco; 5 – avaliação da eficácia das medidas; 6 – revisão e

adequação das medidas de controlo de risco. Este processo é um processo de melhoria contínua, que poderá ser repetido, até que o risco esteja controlado em níveis aceitáveis.

Vejamos mais alguns exemplos:

Caso 1

Antes de efectuar a demonstração da reacção entre o sódio e a água, colocam-se as seguintes questões que quem demonstra tem que ponderar:

- a) Há perigo? R:SIM
Qual? R: Inflamação / Explosão
Porquê? R: Devido à reacção



em que há libertação de muita energia e formação de hidrogénio. Ora o hidrogénio é altamente inflamável e forma misturas explosivas com o ar.

- b) Há risco? R:SIM
Qual? R: incêndio, projecção de materiais (H₂O, sódio e hidróxido de sódio)
- c) Qual a magnitude do risco? Grande, pequeno?



O homem com o livro instruções de segurança segue o da chama olímpica



A resposta a esta última pergunta já não pode ser tão simples e directa como às anteriores, pois requer a avaliação das circunstâncias que afectam o risco para que seja possível avaliar qual a severidade das suas consequências.

O cenário a partir deste ponto terá que ser avaliado tendo em conta a quantidade de sódio a usar, as dimensões do recipiente em que se realiza a reacção, o local, os equipamentos de segurança existentes e até mesmo a experiência de quem procede á demonstração, isto é a avaliação tem que ser feita em concreto.

Caso 2

No laboratório o uso de luvas é frequentemente aconselhado como medida de protecção da pele. A questão é basta usar luvas para garantir que há protecção? Há perigo no uso de luvas? Qual? Há risco? Qual? Qual a magnitude?



A resposta a estas questões requer um conhecimento detalhado das circunstâncias próprias das substâncias manipuladas, das operações realizadas, do tempo de exposição, da concentração a que se está exposto, do tipo de material e da resistência das luvas, das características pessoais do operador, etc.



No final da avaliação do risco deverá ser possível propor luvas de material e resistência adequados, tendo também em conta eventualmente possíveis alergias do utilizador, podendo mesmo concluir-se que será necessário procurar um outro tipo de protecção.



Substâncias perigosas - contexto legal

Nos últimos 20 anos a indústria deu um passo de qualidade ao estender a política de segurança dos bens à saúde ocupacional. A segurança das unidades industriais que anteriormente visava essencialmente a protecção das instalações contra incêndio e

explosão, passou a ter em conta a saúde e o bem-estar daqueles que, directa ou indirectamente, estão expostos a substâncias perigosas, no local e trabalho.

Na sequência desta louvável atenção à saúde ocupacional, a opinião pública foi alertada para a *perigosidade das substâncias químicas* que passaram a ser *vistas de com maus olhos*. Aos poucos, essa opinião começa a ser revertida por se perceber que um *perigo inevitável não implica necessariamente um risco inaceitável*. Na verdade é possível manipular, transportar ou armazenar substâncias em condições de risco perfeitamente aceitável desde que se avalie o risco e se actue de acordo com as normas de segurança e boas práticas.

No sentido de manter o risco decorrente do uso de substâncias químicas em níveis aceitáveis encontra-se actualmente em implementação o *Sistema Harmonizado Globalmente para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos* (GHS, Regulamento (Regulamento (CE) nº 1272/2008) que em conjunto com o regulamento relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH, Regulamento (CE) nº 1907/2006) visa assegurar que a informação disponível à luz dos conhecimentos científicos e técnicos permite um eficiente controlo de risco.

Cloreto de Sódio: um Tesouro das Civilizações

M. Fátima Farelo

Centro de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Cloreto de sódio, ou sal como é mais vulgarmente chamado no nosso dia-a-dia. Quem não o conhece, seja como sal marinho, flor-de-sal ou sal-gema?

Parece pois um exagero dizer que o cloreto de sódio é um tesouro das civilizações. E, no entanto, se este composto inorgânico não existisse, a história da Humanidade seria diferente daquela que conhecemos. Tal como o ouro, também o sal foi utilizado para cunhar moeda ou como meio de troca no comércio de bens indispensáveis à vida, contribuindo para a riqueza dos povos que a ele tinham acesso. Pela posse deste ouro branco fizeram-se guerras, revoluções e conquistas. Mas mais importante do que os conflitos a que deu origem é o facto do sal ter contribuído de forma inequívoca para o progresso e bem-estar das sociedades, bem como para a descoberta de novos mundos.

Através dos tempos, a produção de sal foi maioritariamente realizada por evaporação da água de salmouras marinhas ou de lagos salgados naturais ou artificiais. Este facto explica em parte o enorme valor comercial do sal marinho no passado distante, pois a sua obtenção nas regiões interiores do globo dependia quase inteiramente do comércio com as povoações das orlas costeiras onde era produzido. Para o seu transporte criaram-se as rotas do sal, por onde circulavam as caravanas que transportavam o precioso produto, e desenvolveu-se um importante comércio marítimo. Os Fenícios cruzavam os mares, desde as regiões costeiras do Mar Mediterrâneo até à actual Grã-Bretanha, em busca de sal que trocavam por mercadorias igualmente valiosas: púrpura, estanho e ouro. Nesta rota deixaram vestígios dos seus entrepostos comerciais na Península Ibérica, entre os quais Alcácer do Sal e Setúbal, povoados onde a salga do peixe era uma já indústria florescente antes de 1000 a.c. [1]. No entanto, na Antiguidade, a produção e comércio deste bem valioso não se cingia apenas ao produto obtido pela evaporação da água do mar. Sabe-se também que há mais de 4000 anos já se minerava sal-gema na China, enquanto em Salzburg, na actual Áustria, a extracção deste mineral terá tido início ainda na Idade do Ferro [2].

Sob o domínio do Império Romano, a exploração e a comercialização do sal ganharam nova importância, não só devido à extensão da orla costeira dos territórios conquistados, mas também porque os impostos lançados sobre a indústria salineira constituíam uma das fontes de receita para a expansão territorial de Roma. Em simultâneo com a vulgarização do uso do sal na dieta alimentar dos povos romanizados, entraram para o Latim vocábulos e

designações que atestam a sua importância na vida desses povos e que ainda hoje perduram no léxico de algumas línguas românicas: *salada*, *salário* - remuneração em sal aos legionários, ou ainda “*via Salaria*” (*estrada do sal*) na cidade de Roma.

Quais são então as propriedades físicas e químicas do NaCl, que o tornam assim uma substância tão apetecida?

Em primeiro lugar, é de referir que o cloreto de sódio é um sólido higroscópico, retirando humidade ao meio onde se encontra e dissolvendo-se na água absorvida. Este facto tem consequências indesejáveis, se se tratar, por exemplo, do sal de mesa, ao qual a sabedoria popular recomenda juntar alguns grãos de arroz a fim de o manter seco e fluido. Do ponto de vista industrial, a absorção de água é também contrariada pela adição ao sal de ínfimas quantidades de antiaglomerantes, tais como o ferrocianeto de potássio. No entanto, o poder do sal para desidratar o meio que o rodeia - já bem conhecido no Antigo Egipto onde era usado na preservação das múmias - contribuiu, ainda que de forma heurística, para o bem-estar dos povos. Basta recordar, por exemplo, que desde tempos imemoriáveis as peles dos animais foram usadas como meio de vestuário. Contudo, a duração e qualidade das peles apenas se tornaram aceitáveis quando passaram a ser curtidas por desidratação com sal. Também neste aspecto, a romanização teve como consequência o desenvolvimento e a disseminação da indústria dos curtumes nos territórios conquistados.

A conservação dos alimentos pelo sal deve-se também à sua higroscopicidade. A salga do peixe e da carne, ao promover a desidratação dos mesmos, permitia a sua manutenção em bom estado por períodos prolongados, em épocas em que as técnicas de conservação pelo frio não eram ainda sequer sonhadas. Esta extensão do período de conservação dos alimentos tornou então possível a realização das demoradas viagens dos navegadores Portugueses e Espanhóis, das quais resultou o conhecimento da existência de terras e continentes até então desconhecidos. Num plano mais modesto, mas também importante, a salga do bacalhau para conservação do pescado, que se diz ter sido “inventada” no séc. XV, pelos pescadores Portugueses operando nas águas frias do hemisfério norte, fundamenta-se essencialmente na mesma propriedade do sal.

Importantes também na conservação de alimentos pela salga, são as propriedades fungicidas e desinfectantes do NaCl sólido ou na forma de solução saturada pois, com excepção da microalga *Dunaliella* produtora de beta-caroteno, poucos microorganismos conseguem sobreviver na presença de elevadas concentrações salinas.

Do ponto de vista cristalográfico, o NaCl apresenta uma rede estrutural simples, cúbica de faces centradas [2]. Mas apesar da simplicidade da sua malha cristalina, a obtenção de cristais perfeitos e de bom tamanho, a partir de soluções aquosas concentradas, não é nada fácil. A força motriz para a sua produção, ou sobressaturação, tem de ser necessariamente

muito pequena e bem controlada, sob pena de se obter uma multitude de microcristais que se aglomeram com facilidade (Figura 1a), originando agregados de grande dureza [3]. Por outro lado, também a presença de impurezas na salmoura-mãe pode dar origem a aglomerados com formas estranhas ou algo irreverentes (Figura 1 b).

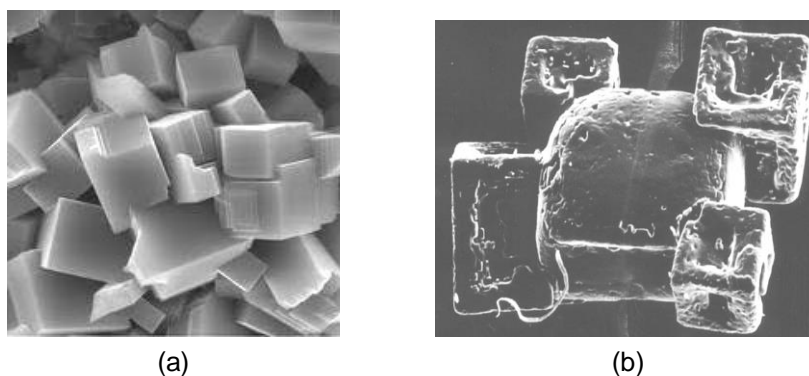
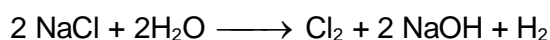


Figura 1 – Aglomerados de cristais de cloreto de sódio formados a partir de salmoura:
(a) – Pura; (b) – Contaminada com KCl

Se do ponto de vista laboratorial e industrial, a aglomeração do sal acrescenta dificuldades à sua produção, já na Natureza este fenómeno permitiu a formação de reservas de NaCl com características únicas. Assim, no fundo dos mares acumularam-se durante milhares de anos grandes depósitos de aglomerados cristalinos que, sujeitos a pressões muito elevadas, deram origem a estratos de sal-gema, com centenas de metros de espessura. Devido aos enrugamentos da crosta terrestre, durante os quais o sal fluiu, como se de um líquido se tratasse, por entre as rochas mais resistentes às pressões tectónicas, a apresentação geológica mais comum do sal-gema é como domo salino [2]. Este comportamento revela uma outra propriedade deste mineral, importante na civilização de hoje: a plasticidade. Graças a esta característica, as cavernas formadas no interior dos domos salinos, por mineração com injeção de água pressurizada, constituem um armazenamento subterrâneo seguro para o gás natural - constituindo reservas deste combustível, ou para o CO₂ sequestrado dos gases de combustão. Depois de cheias com gás a pressão elevada, as cavernas tornam-se recipientes perfeitamente estanques devido à deformação plástica do mineral.

Na escala temporal das utilizações do sal, a importância da Química do cloreto de sódio só foi reconhecida já bem perto dos nossos dias. Este cloreto é matéria-prima em diversos processos químicos, dos quais se destaca a produção de carbonato de sódio desde 1861 pelo percurso reaccional que se deve a Ernest Solvay [5]. No entanto, o passo decisivo no reconhecimento da utilidade deste discreto sal foi a descoberta da electrólise das soluções salinas. Assim, o processo industrial de produção de cloro e soda cáustica é hoje em dia

realizado em todo o mundo por electrólise de salmouras purificadas, em células de membrana, de acordo com a reacção química:



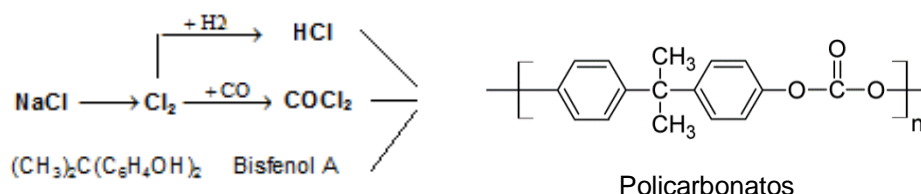
Esta reacção é a base do importante sector industrial dos cloro-alcalis. Tanto o cloro como a soda estão no topo de pirâmides de compostos químicos, que deles derivam directa ou indirectamente. Alguns derivados são produtos de consumo corrente. Outros, e são a maioria, encontram-se ainda posicionados muito alto na cadeia de valor pelo que, por sua vez, constituem matérias-primas para a produção de muitas outras espécies químicas [4].

A soda cáustica é a base forte mais utilizada na indústria dos processos químicos, sendo matéria-prima nas indústrias têxtil e alimentar, na produção de surfactantes e sabões, no tratamento de águas e salmouras para electrólise, no abate da poluição dos efluentes, etc.

Quanto ao cloro, a lista das suas aplicações directas é extensa, incluindo a desinfecção da rede de água para consumo doméstico e de uma forma geral a produção de inúmeros compostos clorados. Entre os seus derivados encontramos também produtos farmacêuticos, fibras sintéticas como o nylon, adubos e a grande fileira dos polímeros e plásticos de alta tecnologia.

Também o hidrogénio, co-produto da electrólise das salmouras de NaCl, é uma espécie química valorizada como reagente, agente da dessulfurização das fracções petrolíferas das refinarias e como fonte de energia dita limpa.

Vejamos agora, como exemplo de uma cadeia de derivados do cloreto de sódio, via cloro, o percurso reaccional simplificado da produção de policarbonatos. Estes polímeros, de massa molar elevada, apresentam propriedades muito interessantes, tais como grande resistência, durabilidade, baixa densidade, grande transparência, elevado índice de refacção e elevada ductilidade, i.e., deformam-se mas não quebram sob a acção de impactos violentos [5].



Os policarbonatos são assim utilizados para produzir bens de consumo que incluem, por exemplo, CD's, vidro à prova de bala, lâmpadas, lentes para óculos, ferramentas moldadas, e muitos outros. Não é pois de admirar que também na origem dos capacetes de protecção que aumentam a segurança dos entusiastas dos velocípedes, feitos de policarbonato, esteja um composto inorgânico tão rico mas tão simples que o tratamos familiarmente por Sal.

Bibliografia

- [1] F. Morgado, Nos caminhos do sal, C.C. Região de Lisboa e Vale do Tejo, F. Magalhães, (Eds.) 1998
- [2] C. Klein, C. S. Hurlbut, J. D. Dana, Manual of Mineralogy, John Wiley & Sons, New York (1993)
- [3] H. Offermann, G., von Brachel, A. Al-Sabbagh, F. Farelo, Crystallization kinetics of NaCl in multicomponent solutions, Cryst. Res. Technol. 30 (1995) 651-658.
- [4] W. Gerhartz (Ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol. A24, Sodium Chloride, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1985.
- [5] D.E. Considine (Ed.), Chemical and Process Technology Encyclopedia, McGraw-Hill Book Company, 1974.

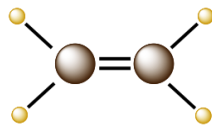
A Era da Flextrónica

Jorge Morgado

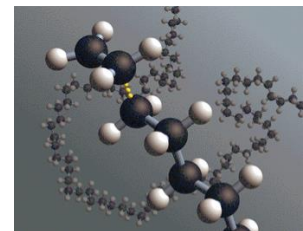
Departamento de Bioengenharia, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

O termo “polímero” (poli+mero) designa moléculas de massa molecular muito elevada, constituídas por unidades que se repetem ao longo da cadeia (de forma regular ou aleatória - os meros). A designação engloba, assim, os polímeros biológicos como as proteínas e os ácidos nucleicos. Os materiais poliméricos sintéticos são habitualmente designados por “plásticos”, que podemos encontrar em quase todos os domínios da nossa actividade, como, por exemplo, em acessórios vários do dia-a-dia (cite-se o caso do polietileno muito usado no fabrico de sacos de plástico) e nos têxteis (*nylons*, ou poliamidas, e poliésteres).

O polímero mais simples é o polietileno, obtido a partir da molécula de eteno (ou etileno), H_2CCH_2 ,



Plásticos



Cadeia (molécula) de polietileno

A borracha sintética é um exemplo de um polímero sintetizado para substituir a borracha natural (*caoutchouc*). Contudo, há muitos



Extracção de caoutchouc (Wikipedia)

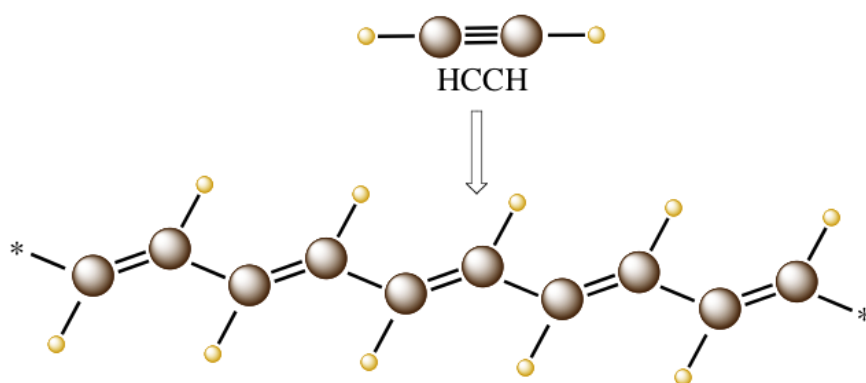
polímeros sintéticos que não se encontram na natureza. O petróleo é a principal matéria-prima e os químicos têm desenvolvido procedimentos (catalisadores e esquemas de síntese) para obter os mais variados tipos de polímeros e implementar modificações que alteram, de forma intencional, as suas propriedades. Estes não são, no entanto, biodegradáveis, pelo que se começa a divulgar a utilização de polímeros biodegradáveis para algumas aplicações.

Os polímeros são habitualmente usados pelas suas propriedades mecânicas (flexibilidade ou rigidez, elasticidade, transparência óptica, ...) e baixa densidade. A capacidade de controlar as suas propriedades por modificação da sua estrutura molecular ou de aditivos é uma das grandes contribuições da Química para esta área.

No entanto, além destas propriedades (que podemos designar de estruturais), os polímeros podem exibir propriedades funcionais, em que se combinam as propriedades estruturais

com propriedades magnéticas, eléctricas ou ópticas que são tipicamente encontradas noutros materiais, como os metais. É sobre estes polímeros funcionais, em particular dos polímeros que exibem condutividade eléctrica e propriedades luminescentes, que pretendemos falar um pouco mais!

O polietileno, referido acima, é um isolador eléctrico. Conceptualmente, se usarmos como molécula de partida o etino, HCCH (em vez do etileno), obtemos um polímero, o poliacetileno, em que, ao longo da cadeia, alternam ligações duplas e simples. Os polímeros que têm esta alternância designam-se por polímeros conjugados.



Obtenção de uma cadeia de poliacetileno

O poliacetileno é o protótipo dos polímeros conjugados, e também o mais simples. É a esta grande família que pertencem os polímeros que aqui interessam. Os membros desta família mantêm este traço comum mas diferem nos “detalhes”, ou seja, na forma como, quimicamente, “decoramos” e modificamos o poliacetileno. São estes detalhes que, além de os diferenciarem estruturalmente, lhes conferem diferentes propriedades. É este jogo, entre estrutura molecular e propriedades, que os Químicos têm prazer em jogar. E, para fazer boa ciência, é necessário que os cientistas sintam satisfação nessa aventura!

A descoberta (que valeu o Prémio Nobel da Química de 2000 a Alan McDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan Heeger) de que o poliacetileno pode ser **dopado** (isto é, oxidado ou reduzido) e exibir condutividade eléctrica próxima da do cobre (um dos metais mais condutores) à temperatura ambiente atraiu uma enorme atenção da comunidade científica. Obtinha-se assim um “plástico” que conduzia electricidade como se se tratasse de um metal. Posteriormente, foi também descoberto o (único) polímero que se torna supercondutor a muito baixa temperatura, o poli(nitreto de enxofre), $(SN)_x$, (neste estado não há libertação de energia por efeito de Joule, não podendo por isso serem usados para aquecimento eléctrico!). No estado puro, o comportamento eléctrico do poliacetileno é típico de um semicondutor e pode, potencialmente, ser usado no fabrico de díodos e transístores como acontece com o silício (o material inorgânico mais usado na electrónica actual: consolas,

computadores, televisores, ...). Por dopagem, exibe propriedades eléctricas idênticas às dos metais. Na sequência desta descoberta, e dando expressão à criatividade dos Químicos, outros polímeros conjugados foram sendo preparados e estudados e surgiram, nos inícios dos anos 1990, os primeiros dispositivos electrónicos (diodos e transístores) com base nestes polímeros. Surge assim a área da “electrónica orgânica” ou “electrónica de plástico”. Podemos usar polímeros conjugados puros para, nalgumas aplicações, poderem substituir os semicondutores inorgânicos ou, por dopagem, poderem substituir os metais. É só uma questão de aditivos! Até temos uns *lasers* especiais de polímero!

Também no início dos anos de 1990 foi feita uma outra descoberta: alguns destes polímeros conjugados emitem luz quando se faz passar uma corrente eléctrica através deles: fenómeno designado por **electroluminescência**. É este



Um LED de polímero

processo que está na base dos diodos emissores de luz (LEDs) e dos lasers de diodos. Surgiram então os primeiros LEDs de polímero. O primeiro ecrã de um televisor a “preto e verde” (ao lado) foi demonstrado em meados de 1990 pela CDT, uma



O primeiro ecrã de polímero (a verde e preto!)

startup da Universidade de Cambridge, no Reino Unido.

Fotodetectores, transístores emissores de luz e células

fotovoltaicas têm vindo a ser fabricados com materiais poliméricos. Ultimamente, a área das células fotovoltaicas de polímero tem sido das mais activas.



Uma célula fotovoltaica de polímero

A facilidade de os químicos manipularem a estrutura dos polímeros permite controlar a cor da luz emitida (desde o UV ao infravermelho), a eficiência desta emissão e a solubilidade dos polímeros. O facto de os polímeros serem solúveis significa que podemos fabricar dispositivos electrónicos e optoelectrónicos flexíveis a partir de soluções, dando assim início à **flextrónica** ou electrónica flexível.

Impressora de jacto de tinta e impressão idêntica à que se usa para a impressão em papel (*roll-to-roll*), são das técnicas que mais se têm destacado. Considerando a flexibilidade dos filmes poliméricos, podemos conseguir a impressão de grandes áreas (como se faz com a

impressão de jornais, por exemplo). Esta flexibilidade permite assim antecipar que, em breve, poderemos vir a ter televisores, *displays* e jornais electrónicos flexíveis.



Imagem de uma impressora de jacto de tinta usada para imprimir "motivos" de polímeros

Desde meados dos anos de 1990 que várias empresas, novas e outras já conhecidas do mercado (nas áreas dos produtos químicos e da electrónica), têm vindo a explorar esta tecnologia, seja para *displays* seja para iluminação.

Entre produtos comerciais disponíveis, estão os ecrãs de telemóveis e o jornal electrónico. Embora não exista ainda no mercado nenhum televisor com ecrã de polímero, existem já televisores com ecrãs orgânicos (da SONY), que usam moléculas de baixo peso molecular



Televisor com ecrã OLED da SONY

depositadas por sublimação (OLED), que impressionam pela sua pequena espessura, pelo brilho e contraste de cor e pelo grande ângulo de visão (o que contrasta com os ecrãs de cristal líquido típicos dos monitores de computador).

Os polímeros estão assim a alargar o seu campo de aplicação a áreas em que tipicamente apenas os metais e os semicondutores inorgânicos eram usados.

Que desafios falta ainda ultrapassar, que outras possíveis aplicações e qual o contributo da Química para o desenvolvimento desta tecnologia, serão perguntas a que tentaremos responder.

Experiências no Laboratório

A Química e a Ciência de Materiais são centrais na compreensão do nosso Mundo e a sua aplicação sob a forma de Engenharia Química e Engenharia de Materiais são fulcrais para a Economia.

Nestes laboratórios vamos fazer um conjunto de experiências interactivas que pretendem dar uma imagem de como estas disciplinas são apelativas e constituem uma excelente opção de carreira para os jovens.

Esperamos que os Laboratórios Abertos mostrem bem o papel que estas áreas da Ciência e da Tecnologia desempenham no bem estar de que gozamos em termos saúde, mobilidade e conforto, bem como no desenvolvimento económico Nacional e Internacional.

Química dos Cosméticos

Sílvia Chaves

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa, Portugal



O que é um cosmético? A palavra cosmético deriva da palavra grega *kosmetikós* que significa “hábil em adornar”. Trata-se, pois, de uma substância, mistura ou formulação usada para melhorar ou proteger a aparência ou odor do corpo humano. No entanto, os cosméticos são classificados de forma diferente pelos diversos países: por exemplo, nos EUA a legislação não inclui os sabões nos cosméticos, enquanto em França os perfumes são uma classe à parte.

Há provas arqueológicas de que os cosméticos já eram usados para embelezamento e higiene pessoal há cerca de 4000 anos a.C. Os primeiros registos relatam que os egípcios pintavam os olhos com sais de antimónio para evitar a contemplação directa de Ra (deus Sol); há ainda os famosos banhos de leite da rainha Cleópatra (hidratação de pele e cabelos), os relatos da Bíblia de produtos usados pelos israelitas e outros povos do Oriente (pintura das pestanas com carvão, uso de perfumes e óleos de banho), a produção de sabões por gregos e romanos, os banhos com ervas e argilas no séc. X (combate de infestações no couro cabeludo e cabelos) e a desaprovação dos banhos com água a partir do séc. XIII como medida de combate às epidemias de peste. Durante os 400 anos seguintes, a limpeza do corpo era feita com pastas ou perfumes, as práticas de higiene eram mínimas e a água era somente usada para beber. Este hábito permitiu que se difundisse o uso da maquilhagem e dos perfumes. A influência do romantismo, juntamente com o contacto dos europeus com povos da América (cultura associada ao banho), fizeram reintroduzir esta prática nos hábitos de higiene. Em 1878, a empresa Procter & Gamble lançou o primeiro sabonete e em 1910 Helena Rubinstein abriu em Londres o primeiro salão de beleza do mundo.

Na realidade, as descobertas científicas dos últimos séculos permitiram oferecer à população uma melhor qualidade de vida e longevidade, garantindo a satisfação das

necessidades básicas, o que fez com que parte dessa população pudesse investir mais tempo e recursos na melhoria da sua higiene e aparência pessoal. Surge assim, em força, a indústria da beleza, com várias empresas envolvidas a nível mundial, sendo a Procter & Gamble (EUA), a L'Oréal (França), a Unilever (Inglaterra) e a Shiseido (Japão) as que disputam os 4 primeiros lugares. Em termos de clientes, o consumo mais elevado dá-se na Europa, Ásia e Austrália, vindo a seguir os Estados Unidos e, por fim, África (< 6%). Este mercado pode ser dividido em 5 segmentos: produtos para pele (27%), produtos para cabelo (20%), make-up (20%), perfumes (10%) e outros (23%, pastas de dentes, desodorizantes, protectores solares, depiladores, etc) [1]. Apesar da actual situação de recessão, em particular na zona euro, o mercado mundial de cosmética aumentou 4,7% em 2011, principalmente devido ao maior consumo de produtos de gama elevada versus produtos gerais que se verificou na Europa de Leste, na América do Norte e na Ásia junto ao Pacífico [2]. Desafios para esta indústria da beleza passam pelo desenvolvimento de tecnologias de produção eficientes, económicas e ambientalmente correctas, além de novas técnicas de conquista do mercado que compitam com a compra directa via internet, constituindo uma perspectiva promissora para variadas carreiras (químicos, engenheiros, bioquímicos, farmacêuticos, médicos, entre os quais cirurgiões plásticos e dermatologistas, gestores e publicitários). Do aparecimento dos cosméticos multifuncionais (batons com protector solar ou hidratantes anti-envelhecimento) à utilização de alfa-hidroxiácidos e enzimas como renovadores da pele até à manipulação genética tudo são aspectos diferentes da história dos cosméticos.

Sendo assim, a química tem e terá, como já se percebeu, um papel significativo na evolução da indústria dos cosméticos, a nível do design, síntese e análise da actividade dos novos compostos a introduzir no mercado. Neste módulo de experiências, serão aplicados testes de análise qualitativa que se baseiam em reacções colorimétricas, sem recorrer a equipamento laboratorial sofisticado, para além de serem utilizados processos simples de extracção líquido-líquido.

Este tópico inclui as seguintes experiências:

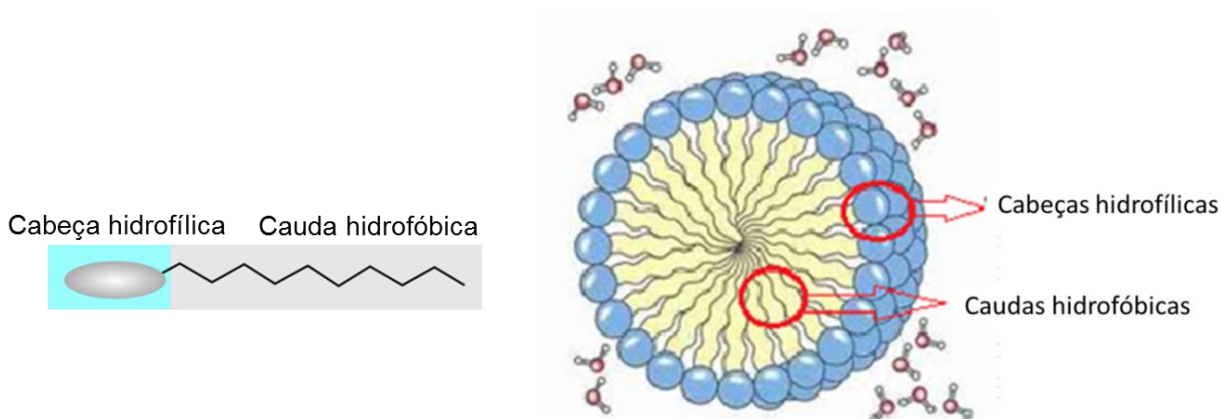
- Como fazer um champô?
- Extracção de surfactantes aniónicos
- Detecção de ácido salicílico em produtos anti-acne
- Detecção de antioxidantes em fórmulas anti-envelhecimento

Como fazer um champô?

A palavra champô vem do hindu *chhamna* que significa massajar. Com efeito, era usado em massagens na cabeça, tendo sido levado para Inglaterra e aplicado numa espécie de banhos turcos como um complemento de massagem. Até aí, os cabelos eram lavados com sabão e só depois da 1ª guerra mundial é que o champô começou a ser comercializado (1930) em grande escala, com a utilização de tensioactivos (substâncias que alteram a superfície de contacto entre os líquidos facilitando a limpeza) sintéticos e em duas linhas (cabelos secos e cabelos oleosos). Só mais tarde foram lançados diferentes tipos de champôs para cada tipo de cabelo (antipeliculares, antiseborreicos, anticaspa, antiqueda, antiparasitários, para fixação de tintas, com agentes anti-envelhecimento).

A função de um champô é tratar e limpar o couro cabeludo e cabelo, removendo gordura segregada pelas glândulas sebáceas, sais minerais e orgânicos provenientes da transpiração, sujidade (poeiras, bactérias, fungos, resíduos de cosméticos), além de resíduos queratínicos resultantes da escamação do couro cabeludo, sem fazer uma remoção exhaustiva da gordura natural o que tornaria o cabelo opaco, áspero ao tacto e difícil de pentear.

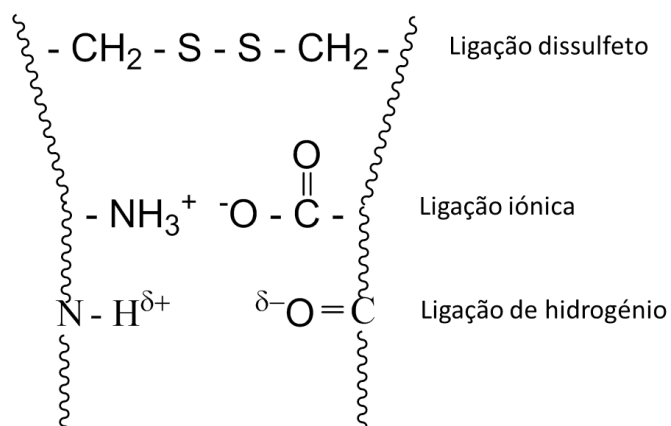
A composição geral base de um champô deve conter um ou mais tipos de surfactantes, um conservante, um aromatizante e um regulador de pH. Os surfactantes (ou tensioactivos) são usualmente compostos orgânicos que contêm uma cauda hidrofóbica, normalmente uma cadeia hidrocarboneto (linear, ramificada ou aromática), e uma cabeça hidrofílica (polar ou iónica). A associação de compostos surfactantes em solução aquosa dá origem a um agregado chamado micela que permite o isolamento das gorduras no seu interior (zona hidrófoba) enquanto as extremidades hidrófilas garantem a sua miscibilidade em água.



Molécula de surfactante e micela em solução aquosa

<http://bioquimicadaobesidade.blogspot.pt/>

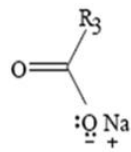
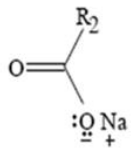
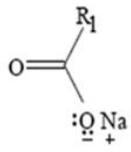
Um outro parâmetro importante na preparação de um champô é o pH, uma vez que o seu valor pode ser determinante na alteração da estrutura capilar. Na realidade, cada fio de cabelo é composto por cadeias proteicas. Como a principal proteína presente no cabelo é a queratina, podem estabelecer-se diversos tipos de interação lateral entre as cadeias polipeptídicas, tais como ligações dissulfeto (S-S), ligações por pontes de hidrogénio e ligações iónicas.



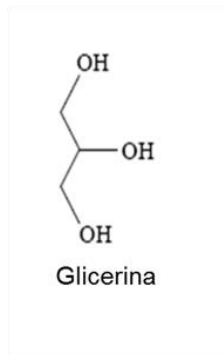
Ligações laterais em proteínas de cabelos

Se o pH for ácido (1-2), tanto as ligações de hidrogénio como as iónicas são quebradas; se o pH for ligeiramente básico (8,5), algumas ligações dissulfeto desaparecem e a cutícula (camada externa do cabelo) fica com um aspecto áspero, podendo os cabelos apresentar mais do que uma ponta ao fim de várias lavagens; para pH muito básico (12), os três tipos de ligação são quebrados e pode ocorrer a perda de cabelo. Como a maior parte dos sabões tem pH básico, muitos champôs incluem na sua formulação ingredientes ácidos (por exemplo, ácido cítrico) de modo a manter o pH do cabelo lavado próximo do seu pH natural (4-5).

Em “Como fazer um champô?” propõe-se a preparação de um champô de camomila, utilizando para tal ingredientes simples e acessíveis tais como chá de camomila (aromatizante, anti-séptico e acção calmante), raspa de sabão (surfactante), sem cor ou aroma, e glicerina (amaciador e hidratante).



Sabão



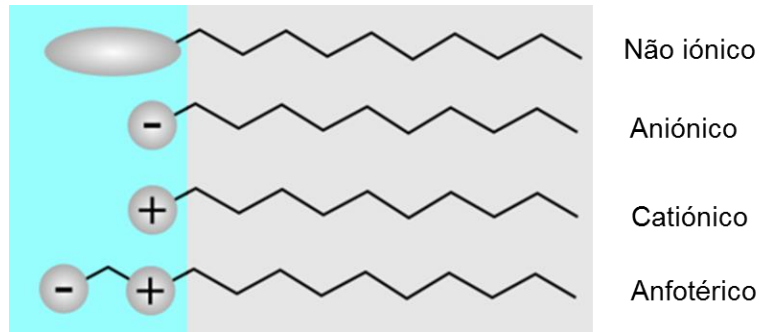
Flores de camomila



Preparação do champô

Extracção de surfactantes aniónicos

Os surfactantes são classificados em função do tipo de cabeça hidrofílica que possuem: não iónicos (derivados de éteres, ésteres, álcoois), aniónicos (derivados de carboxilatos, sulfonatos, sulfatos, fosfonatos), catiónicos (derivados de amónio quaternário) e anfotéricos (com carácter aniónico ou catiónico em função do pH do meio). Os surfactantes aniónicos são especialmente aplicados em produtos de higiene, tais como champôs, sabões, géis de banho e detergentes para as mãos. Por exemplo, os derivados carboxilato são aplicados em produtos stick (desodorizantes, antitranspirantes), em sabões (sais de sódio) e em cremes de barbear (sais de potássio). Os derivados sulfónicos também são usados em agentes de limpeza mas têm efeito irritante em alguns tipos de pele.



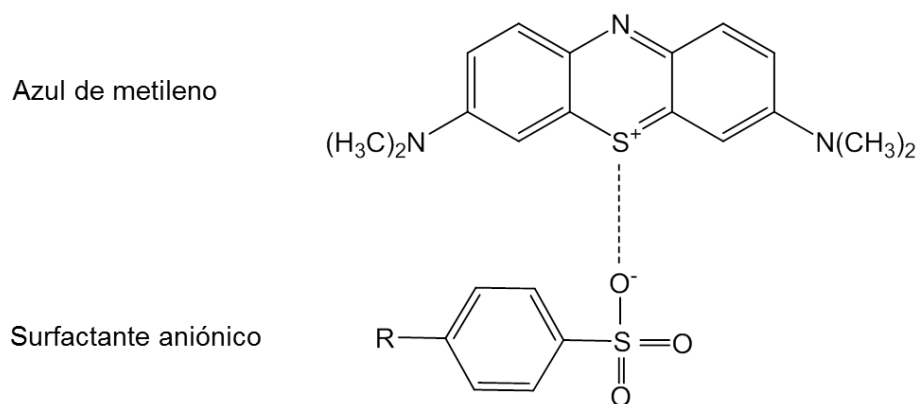
Os surfactantes catiónicos são utilizados em produtos para o cabelo (condicionadores, máscaras), enquanto os anfotéricos são principalmente empregados como surfactantes secundários e os não iónicos como agentes de emulsão ou de solubilização.

Em “Extracção de surfactantes aniónicos” vai ser aplicado o método do azul de metileno [3] à extracção de um detergente líquido para as mãos. Uma gota de detergente líquido é adicionada a uma fase aquosa ácida colocada numa ampola de extracção, seguidamente junta-se a solução de azul de metileno e, por fim, a fase orgânica de clorofórmio (CHCl_3). Após agitação da ampola, deixam-se separar as duas fases (1 minuto ou menos) e verifica-se que a cor azul passou da fase aquosa (superior) para a fase orgânica (mais densa, portanto inferior). Esta mudança de fase ocorre porque se forma um par iónico entre o surfactante aniónico e o catião do azul de metileno, par esse que é solúvel em clorofórmio.



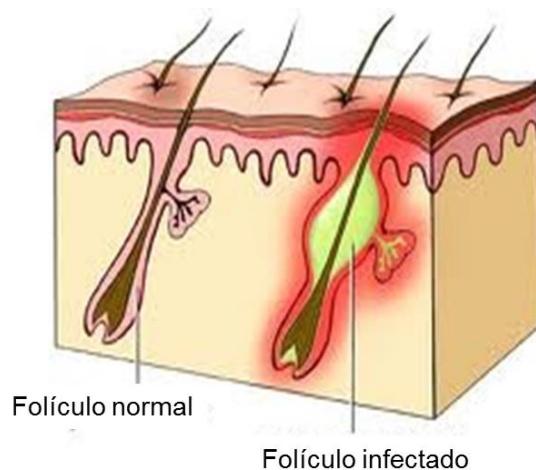
Nem todos os surfactantes aniónicos são extractáveis por este método. Na realidade, enquanto os de tipo sulfonato $[\text{R-SO}_3]^- \text{Na}^+$ e sulfato $[\text{R-O-SO}_3]^- \text{Na}^+$ podem ser extraídos, já

os do tipo carboxilato $[R-CO_2]^- Na^+$, vulgarmente chamados sabões, não podem porque se ionizam em menor extensão.



Detecção de ácido salicílico em produtos anti-acne

O acne é uma doença de pele, que afecta sobretudo os adolescentes, e que se deve a um aumento da produção das glândulas sebáceas. Caracteriza-se, normalmente, pelo aparecimento de borbulhas e pontos negros no rosto, mas também se pode estender às costas, peito e ombros. O aumento da produção sebácea, bem como a acumulação de células mortas no orifício do folículo pilosebáceo, leva à sua obstrução, o que causa inflamação, sendo também um meio adequado ao desenvolvimento de bactérias. O acne pode deixar cicatrizes, dependendo do tipo de lesão, podendo conduzir ainda a uma redução da auto-estima ou até a depressão do adolescente.



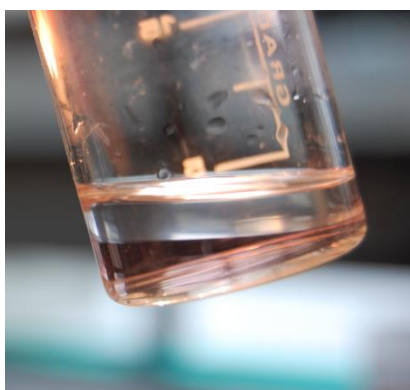
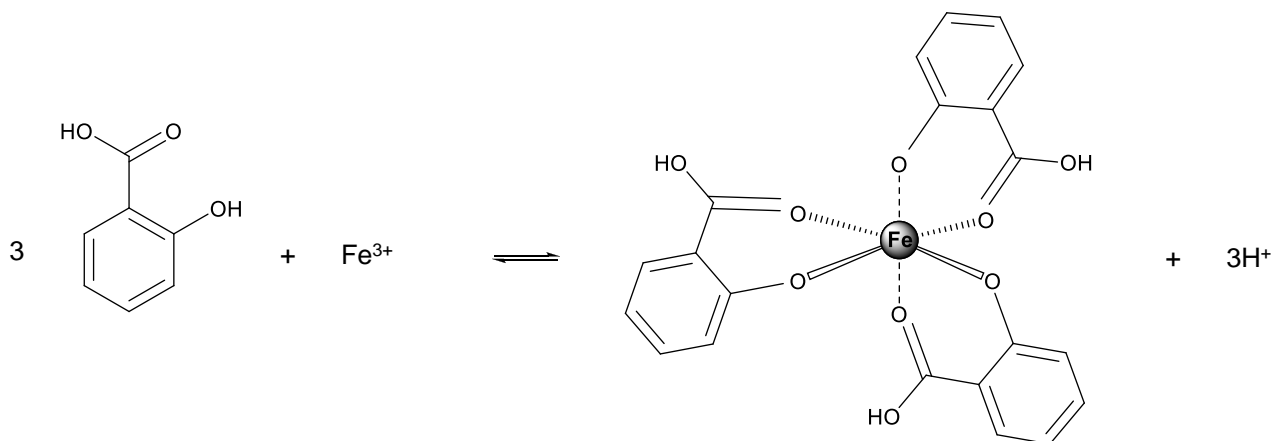
<http://familydoctor.org/familydoctor/en/diseases-conditions/acne.html>

Um dos agentes anti-acne usados desde a Antiguidade é o enxofre, na forma pura ou dos seus sais. Outras substâncias usadas por várias civilizações indígenas são os taninos e o

quinino, extraídos das cascas de árvores, transformados em pastas e depois aplicados sobre a zona afectada.

Existem vários produtos no mercado para combater o acne, alguns deles reduzindo bastante a gravidade desta doença: os antibióticos tópicos e orais (combate às bactérias), os tratamentos hormonais e os cremes anti-acne para esfoliação da pele. O ácido salicílico é um exemplo de um beta-hidroxiácido com propriedades esfoliantes e também antimicrobianas, removendo as células mortas e desobstruindo os poros afectados. O uso deste tipo de anti-acnes esfoliantes não deve, contudo, ser excessivo uma vez que pode conduzir a uma maior oleosidade da pele.

Em “Detecção de ácido salicílico em produtos anti-acne” é utilizado um teste colorimétrico de identificação do ácido salicílico com cloreto férrico [4]. É feita uma extracção do ácido salicílico para uma fase orgânica (10% v/v acetona/hexano), a partir de uma porção de creme anti-acne à qual foi adicionada ácido e a fase orgânica referida. Ao adicionar o cloreto férrico, detecta-se uma cor violeta na fase orgânica correspondente à formação do complexo férrico neutro de ácido salicílico.

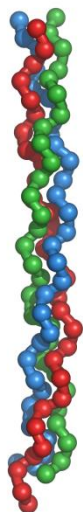


Detecção de antioxidantes em fórmulas anti-envelhecimento

A nossa pele é bastante sensível à luz solar, uma vez que, por um lado, os raios infravermelho provocam a sua desidratação e, por outro, os raios ultravioleta são responsáveis pela quebra do DNA das células, causando a destruição e o envelhecimento precoce da pele. A incidência de raios UV na pele origina a produção de melanina, responsável pela absorção desses raios, que é responsável pelo escurecimento da pele, ou seja o bronzeado, que não é mais do que uma reacção da pele ao envelhecimento acelerado causado pelos raios UV e que é erradamente associado por várias pessoas à beleza e a um estilo de vida saudável. No entanto, a exposição ao sol não deve ser totalmente evitada pois o homem necessita dos raios UV para sintetizar a vitamina D, essencial à formação dos ossos. A exposição ao sol deve pois ser controlada, privilegiando a acção dos raios UV-A (que ocorrem no início e no final do dia) e a utilização de protectores solares e bloqueadores anti-UV.

O nosso organismo produz naturalmente radicais livres (importantes no combate a inflamações) mas, quando gerados em excesso, como por exemplo resultado da exposição a radiação UV, são responsáveis por danos celulares e estão associados a várias doenças, tais como aterosclerose, diabetes e cancro, bem como a processos degenerativos tais como o envelhecimento. Em termos da pele, os radicais livres degradam o colagénio (proteína da

matriz extracelular do tecido conjuntivo) e a elastina (proteína das fibras elásticas), provocando rugas e flacidez; o cabelo também fica ressequido e fraco, sendo possível o seu embranquecimento precoce ou queda.

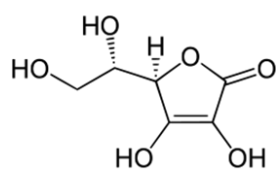


colagénio

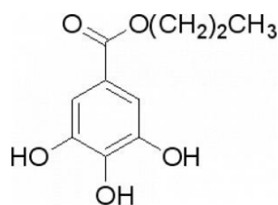


<http://noticiasongs.org/archives/24451/envelhecimento-da-pele>

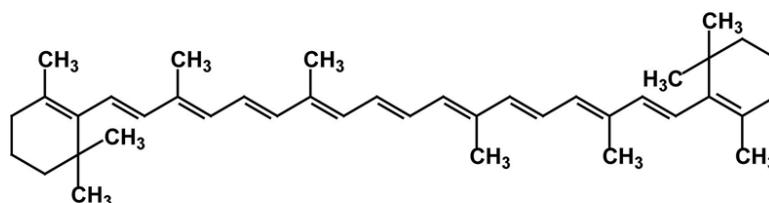
Os antioxidantes podem interferir no processo de oxidação, reagindo e neutralizando estes radicais livres, deste modo atrasando ou evitando danos provocados por estes. Muitos cosméticos (cremes anti-envelhecimento, protectores solares corporais e labiais, champôs de uso diário e de protecção da cor, tintas para cabelo) contêm substâncias antioxidantes, tais como vitamina C, betacaroteno e n- propil galato (E310).



Vitamina C



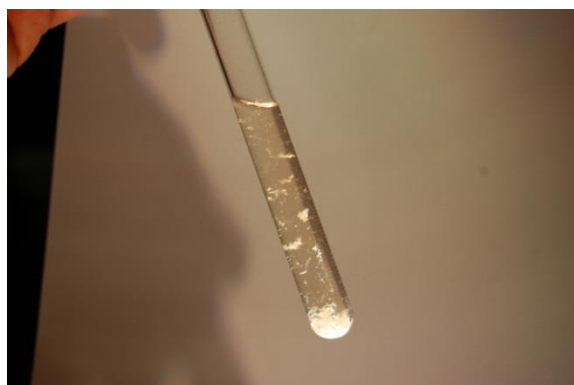
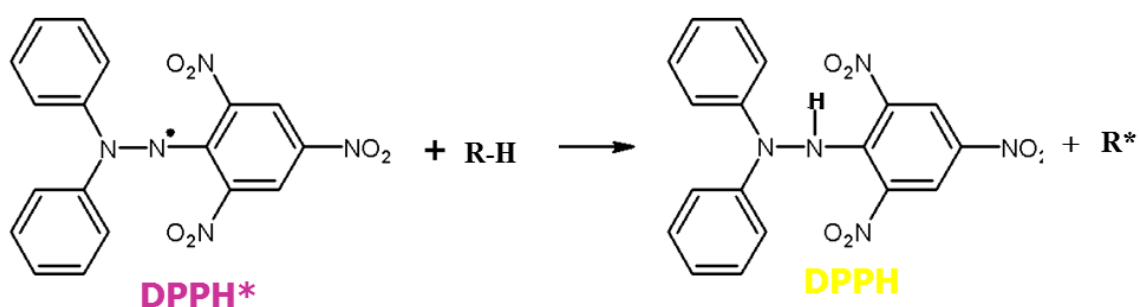
N-propil galato



betacaroteno

Em “Detecção de antioxidantes em fórmulas anti-envelhecimento” é utilizado o método do radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH*) para assinalar a presença de antioxidantes em

comprimidos anti-envelhecimento da pele. Nesta experiência, a amostra seleccionada não é um cosmético de aplicação tópica mas sim oral (comprimido), sendo a amostra previamente moída num almofariz e posteriormente solubilizada. O método do radical livre DPPH* [5] permite uma avaliação fácil e rápida da actividade anti-radicalar e o efeito dos antioxidantes sobre o radical DPPH* é atribuído à capacidade que estes compostos têm de doar átomos de hidrogénio, ocorrendo a descoloração da solução violeta do radical livre DPPH* quando é adicionada a amostra contendo antioxidantes.



Bibliografia

- [1] <http://chemistscorner.com/a-cosmetic-market-overview-for-cosmetic-chemists> (consultado em 15 de Janeiro de 2013)
- [2] <http://www.premiumbeautynews.com/en/premium-products-drive-growth-of,4029> (consultado em 15 de Janeiro de 2013)
- [3] M. Koga, Y. Yamamichi, Y. Nomoto, M. Irie, T. Tanimura, T. Yoshinaga, "Rapid Determination of Anionic Surfactants by Improved Spectrophotometric Method Using Methylene Blue", *Anal. Sci.* 15 (1999) 563-568.
- [4] C. A. Fernandes de Oliveira, J. Batista Moura de Resende Filho, L. Rodrigues de Andrade, "Identificação de ácido salicílico em produtos dermatológicos utilizando-se materiais convencionais", *Química Nova na Escola* 33 (2011) 125-128.
- [5] G. C. Yen, P. D. Duh, "Scavenging effect of methanolic extracts of peanut hulls on free-radical and active-oxygen species", *J. Agric. Food Chem.* 42 (1994) 629-632.

Materiais com Memória

Alberto Ferro

ICEMS, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Materiais com Memória

Quando se aumenta a temperatura de um material sólido este passa sucessivamente do estado sólido, ao líquido e ao gasoso^{*}. Em condições de equilíbrio, estas transformações de fase (ou estado) ocorrem a temperatura constante, no caso de elementos puros e de certas ligas ou misturas[†]. No caso geral das ligas e misturas estas transformações ocorrem em intervalos de temperatura.

Os metais, no estado sólido, são em regra cristalinos e podem ser descritos por uma ou mais fases cristalinas[‡]. No estado sólido podem também ocorrer transformações de fase correspondentes à substituição de uma ou mais fases por outra ou outras.

As ligas com memória de forma que vamos experimentar são as chamadas NITINOL. Estas ligas com ~50%at Ni -50%at Ti foram descobertas no N.O.L (*Naval Ordnance Laboratory*) nos USA em 1962. Contudo, o efeito de memória de forma já era conhecido anteriormente em ligas Au-Cd (1932) e Cu-Zn (1950).

As ligas com memória de formam baseiam-se em soluções sólidas ordenadas que apresentam duas fases solidas distintas, uma a alta temperatura (austenite) e outra a baixa temperatura (martensite) que se transformam reversivelmente uma na outra por efeito da temperatura.

Contrariamente ao senso comum, a fase de baixa temperatura é dúctil, podendo ser facilmente deformada, enquanto a fase de alta temperatura é muito mais rígida, sendo muito difícil deformá-la de forma permanente.

Nas ligas NITINOL, a temperatura a que esta transformação ocorre pode ser controlada através de pequenas variações da composição química. No nosso caso a liga tem 55,3%at Ni e a sua temperatura de transformação é ~50°C. Numa liga com 56%at Ni a temperatura de transformação é -14°C.

^{*} Considerando que o material não se decompõe.

[†] Ligas ou misturas são materiais constituídos, à escala atómica, por dois ou mais elementos químicos. A designação liga é geralmente reservada para o caso dos materiais metálicos.

[‡] Uma fase sólida cristalina é idealmente uma região com uma única estrutura cristalina e composição química.

Mas afinal o que é o efeito de memória de forma?

Primeiro deforma-se a liga no estado martensítico, abaixo da sua temperatura de transformação. Depois, se se aquecer esta liga acima da temperatura de transformação (por exemplo com um secador de cabelo), ela transformar-se-á em austenite. À medida que se transforma, vai adoptando a forma inicial que tinha antes de ter sido deformada: adquire literalmente a mesma forma! Ao arrefecer de novo, para voltar ao estado martensítico, não ocorre mais nenhuma mudança de forma[§]. Este processo pode repetir-se vezes sem conta. Nestas ligas muito especiais, o processo de deformação plástica no estado martensítico e a transformação de fase austenite→martensite usam o mesmo mecanismo físico a que se dá o nome de maclagem.

Apesar de terem sido, durante algumas décadas, não mais do que uma curiosidade laboratorial, as ligas com memória de forma são hoje incontornáveis no campo dos biomateriais para aplicações em medicina e ortodontia. Estes materiais encontram também aplicação crescente como dispositivos termomecânicos para aplicações especiais ou de uso doméstico como sejam as torneiras de temperatura constante.

[§] É ainda possível “treinar” estas ligas de modo que tenham uma forma no estado martensítico, a baixa temperatura, e outra no estado austenítico, acima da temperatura de transformação. A este efeito chama-se Efeito de Dupla de Memória de Forma.

Experiências com Azoto Líquido e Neve Carbónica (Gelo Seco)

Clementina Teixeira*, Marta Smith**, Gonçalo Santos***, Mafalda Lancinha**, Carolina Belchior**, João Vilhena Moreira**, Ana Sofia Borrego**, Vera Silva**, Vânia André**

*Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Alunos do DEQ, monitores em ações de divulgação.*Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Breve historial das Experiências com Azoto Líquido e Neve Carbónica.

Os shows de azoto e neve carbónica iniciaram-se em 2003 nas aulas de Laboratórios de Química Geral de Engenharia Física Tecnológica, tendo como principal objetivo dar um cariz experimental à introdução de diversos conceitos, tais como:

Estados físicos da matéria e sua caracterização; elementos, compostos e misturas; gases perfeitos e gases reais, equações de estado, fator de compressibilidade z ; unidades de concentração de misturas gasosas (fração molar, percentagens em volume e em massa); determinação da densidade de um gás; propriedades das misturas gasosas, leis de Dalton (pressões parciais) e Amagat (volumes parciais); mudanças de estado; conceitos de Termodinâmica (sistemas abertos, fechados e isolados, princípios da Termodinâmica, propriedades termodinâmicas, escalas de temperatura absoluta); diagramas de equilíbrio líquido-vapor; regra das fases; comparação dos diagramas de fases de ponto triplo para o dióxido de carbono e para a água, ponto crítico e ponto triplo, variação do ponto de fusão e de ebulição da água com a pressão; sublimação do gelo seco à pressão atmosférica, solubilidade de gases em líquidos, lei de Henry; o dióxido de carbono como ácido de Lewis e suas reações de equilíbrio em solução aquosa; pH e indicadores. Liquefação de gases, liquefação do ar, efeito Joule-Thomson, destilação fracionada do ar líquido, misturas criogénicas; química descritiva do azoto, oxigénio e do dióxido de carbono.

Regras de segurança: manuseamento de substâncias a temperaturas muito baixas.

A partir de 2005, estes espetáculos de Química foram amplamente divulgados nas escolas, inclusive no Infantário da APIST (Associação de Pessoal do Instituto Superior Técnico) para crianças de cinco anos, integrados no Projeto Ciência Viva CV/VI/ID976, “A Química

descobre a Criança” e a partir de 2006, passaram a ser incluídos na oferta de experiências dos Laboratórios Abertos deste Departamento. Salientam-se ainda os espetáculos em grande auditório durante as Olimpíadas da Química promovidas pela Sociedade Portuguesa de Química.

Um pouco mais sobre o azoto líquido, a neve carbónica e a água, companheira inseparável neste tipo de experiências, regras de segurança.

O azoto ou nitrogénio $N_2(g)$ faz parte da composição do ar que respiramos (78,08 % em volume, ar seco), juntamente com o oxigénio O_2 (20.95 %, ar seco). A análise do ar seco revela outras substâncias: gases raros dos quais o Árgon é o mais abundante, mas apenas com uma percentagem de 0,93%, seguindo-se o dióxido de carbono $CO_2(g)$ com apenas 0.04%. O vapor de água, $H_2O(g)$ é um dos componentes habituais do ar húmido, estando presente em quantidades variáveis: na atmosfera a composição média global é de cerca de 0,4%, ascendendo a percentagens de 1 a 4% à superfície [1]. É do conhecimento comum que muitas outras substâncias se encontram no ar, nomeadamente os poluentes em meios urbanos e industrializados, bem como poeiras em suspensão, pólenes nos campos etc.. Quando não chove, quer nos meios urbanos, quer nos meios rurais, a concentração de poeiras e alérgenos pode ascender a valores tais que a qualidade do ar se torna muito má, podendo desencadear reações alérgicas, deficiência pulmonar, etc.. A chuva e o vento são os agentes que se encarregam de fazer a purificação da atmosfera, removendo essas substâncias, arrastando-as por precipitação ou deslocamento. A própria composição do ar pode variar bastante, de local para local. É conhecido o efeito da diminuição da concentração de oxigénio na atmosfera a grandes altitudes, provocando sonolência, e até hipoxia, estado de baixo teor de oxigénio nos tecidos orgânicos, e que pode danificar as células cerebrais, muito sensíveis à privação de oxigénio. Algumas células cerebrais começam a morrer em menos de 5 minutos após o desaparecimento do suprimento de oxigénio. Como resultado, a hipoxia cerebral pode rapidamente causar a morte ou graves danos cerebrais. **Quando se fazem experiências com azoto líquido e com neve carbónica em laboratórios, salas de aulas e anfiteatros, ou quando se transportam em veículos, é da máxima importância garantir um bom arejamento, para evitar que a concentração de oxigénio baixe para valores considerados perigosos. Esta é uma regra de segurança fundamental, na medida em que a vítima pode não se aperceber dos sintomas de asfixia, o que leva à rápida perda de conhecimento e motricidade, podendo ser fatal. As regras de segurança para transporte e manuseamento de gelo seco, são as mesmas.** A diminuição de oxigénio no ar, nestes casos, resulta da

vaporização do azoto líquido e da sublimação do dióxido de carbono, os quais vão ocupar o espaço disponível, diminuindo a composição global em oxigénio.

Os dois principais componentes do ar, $O_2(g)$ e $N_2(g)$, são ambos incolores e inodoros, embora no estado líquido se diferenciem pois o oxigénio apresenta uma coloração levemente azulada. As densidades (d) são próximas da do ar, sendo a do oxigénio ligeiramente superior, e a do azoto ligeiramente inferior, como se pode comprovar a partir da massa molar M destas duas substâncias ($PM=dRT$), considerando o comportamento de gás perfeito. As propriedades químicas são muito diferentes, o azoto é considerado, em geral, inerte, embora possa na realidade combinar-se com outros elementos, como é o caso do magnésio, durante a sua combustão, com a produção de uma chama brilhante emitindo luz UV e com o lítio e o berílio, em ambos os casos formando nitretos. O oxigénio é muito reativo, não inflamável, um forte comburente e agente oxidante, podendo reagir com substâncias combustíveis, com redutores, a sua exposição ao fogo pode provocar rutura de recipientes metálicos e até a sua explosão. Igualmente pode provocar explosão se lançado sobre o asfalto ou madeira. Um cigarro aceso em atmosfera de oxigénio, seria consumido em segundos e também seria possível fritar ovos em oxigénio líquido! Este gás é essencial à vida e utilizado em medicina para tratamento de insuficiência respiratória, hipoxia, misturado com ar e em casos graves podendo ser administrado puro. Os pontos de ebulição dos dois gases à pressão atmosférica N_2 ($-196^\circ C$), O_2 ($-183^\circ C$) são suficientemente afastados para permitir a sua separação por destilação fracionada a partir do ar líquido, sendo este obtido a partir do ar atmosférico por processos que envolvem essencialmente ciclos de compressão e arrefecimento, efeito Joule-Thomson [2,3]. O azoto líquido é incolor e inodoro e tem numerosas aplicações: na indústria do vidro, na preparação de adubos (processo Haber), em medicina na criocirurgia (excisão de verrugas da pele, sinais, etc.), congelação de embriões, células e tecidos, na indústria alimentar, para congelação e conservação de alimentos, na embalagem de alimentos garantindo uma atmosfera inerte e impedindo a sua oxidação, em preparações laboratoriais como fluido criogénico de arrefecimento e na criação de atmosferas inertes necessárias à síntese de substâncias instáveis ao ar, na extinção de incêndios, etc.

As regras de segurança para trabalhar a temperaturas muito baixas ($-196^\circ C$ para o azoto líquido e $-78^\circ C$ para o gelo seco) implicam a utilização obrigatória de óculos de segurança, e de luvas especiais, que permitam o isolamento e proteção das mãos e só pessoas muito experientes podem dispensar as luvas nos casos em que a manipulação seja muito rápida. Também o calçado é importante, devendo ser utilizadas botas de couro ou borracha e evitando a exposição dos pés por uso de sapatos abertos. Igualmente os ténis podem trazer problemas em caso de derrame,

pois com a transpiração do pé pode-se formar gelo provocando queimaduras. É de salientar que a legislação relativa à utilização destas substâncias se tornou muito mais rígida desde 2006. Quer o azoto líquido, quer o gelo seco, podem ser fornecidos pela Air Liquide®. Na Figura 2, apresenta-se um resumo dos aspetos mais importantes das experiências com o azoto líquido. Convidamos o leitor interessado, a consultar, via internet, as nossas publicações anteriores [2- 4].



Figura 1- Enchimento dos Dewars (recipientes de duplas paredes entre as quais é feito vácuo, para melhorar o isolamento). Condensação do vapor de água da atmosfera, em contacto com o líquido a baixa temperatura (-196°C), formando pequenas gotículas, as abundantes nuvens frias. Formação de cristais de gelo na mangueira de abastecimento por arrefecimento das gotículas de água formada à sua superfície. Obrigatória a utilização de luvas isolantes e óculos de segurança (legislado em 2006). O enchimento é feito ao ar livre. Muitas pessoas não seguem boas práticas, dispensando por vezes os óculos, e mais frequentemente as luvas de proteção (são muito incómodas!). Há casos de trabalho de síntese em laboratório em que as luvas são frequentemente dispensadas, para permitir o manuseamento muito rápido de substâncias instáveis. Só pessoas com muita experiência conseguem fazer essas operações sem ficarem queimadas pelo frio. É possível mesmo aguentar o contacto com o azoto líquido sem ficar queimado, durante períodos de apenas segundos, dado que este imediatamente vaporiza, formando uma camada de azoto gasoso, isolante, durante pequenos períodos. Apenas se sente um borbulhar! Daí aparecerem na Internet experiências em que o operador mergulha estoicamente a mão dentro do Dewar com o líquido criogénico e nada lhe acontece! Se fosse em água a ferver já não faria o mesmo! Além da queimadura pelo frio, provocando frieiras e bolhas, rebentamento da pele, as baixas temperaturas podem provocar danos neurológicos, levando à perda de sensibilidade irreversível, e após a congelação dos tecidos que provoca uma dor semelhante à de um entalão, pode haver inflamação e necrose! Em caso de queimadura, a área afetada deve ser molhada com água durante 15 minutos, colocando depois uma gaze esterilizada.

Show do Azoto - Experiências com Azoto líquido

O trajecto do azoto líquido $N_2(l)$:
Do Ar Líquido® para o tanque
de armazenamento do Complexo - IST
e daí para os Dewars de transporte



Dewars em vidro espelhado com
paredes duplas (vácuo) para tornar o
sistema isolado.

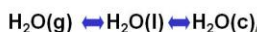
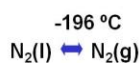
Outros recipientes metálicos, de
parede dupla, com ou sem regulador
da pressão



Torneira de saída do azoto líquido
coberta de cristais de gelo



Formação de nuvens frias e gelo:
O vapor de água atmosférico
condensa em gotículas e acaba
por formar gelo



Ar : mistura $N_2(g)+O_2(g)$ +...

$N_2=79\%$ molar(vol)

$O_2=21\%$

$T_b O_2 = -183^{\circ}\text{C}$

$T_b N_2 = -196^{\circ}\text{C}$

$T_f N_2 = -210^{\circ}\text{C}$

$T_f O_2 = -219^{\circ}\text{C}$

Produção de Ar Líquido:
Efeito Joule Thomson: Ciclos
de compressão e
arrefecimento do ar
atmosférico

Destilação fraccionada do ar
líquido: produção de $N_2(l)$ e
 $O_2(l)$

$PV = nRT$ expansão e
aumento de volume do
azoto gasoso dentro dos
balões, o que os faz
estourar!



Congelação
instantânea



Utilizações:

Fabrico do vidro

Atmosferas inertes (síntese)

Refrigerante (misturas
criogénicas)

Fertilizantes (processo Haber)

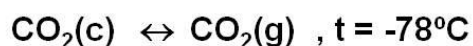
Medicina (congelamento de
embriões, células, tecidos,
criocirurgia)



Slush (lama)
de etanol

Figura 2- Resumo das experiências com azoto líquido, pondo em evidência a formação de cristais de água por arrefecimento em contacto com o líquido a -196°C .

Os perigos da neve carbónica são idênticos, podendo ao sublimar produzir o gás e levar à hipoxia, entorpecimento, sonolência e morte! O efeito do gás libertado é muito traiçoeiro pois não aparecem sinais de asfixia! O gás é incolor e inodoro, mais denso do que o ar, $T_f = -56,6^\circ\text{C}$, $T_b = -78,5^\circ\text{C}$. As queimaduras são idênticas, podendo ainda formar-se gelo em torno dos pedaços de $\text{CO}_2(\text{c})$, que adere aos dedos, aumentando o risco de queimadura. Se isso acontecer, deve-se pressionar para poder fundir a camada de gelo formado e retirar os dedos ou a mão (o ponto de fusão da água baixa, com o aumento da pressão). As pessoas com hipersensibilidade pulmonar podem desenvolver problemas respiratórios em atmosfera rica em $\text{CO}_2(\text{g})$, devido ao seu carácter ácido e irritante.



Cristais de gelo dendríticos começam a formar-se na superfície do palito de gelo seco, à esquerda vistos à lupa estereoscópica com ampliação de 30x

<http://web.ist.utl.pt/clementina/microscopiaquimica1/>
Visualizar a página com o Internet Explorer.

Figura 3 – Neve carbónica, gelo seco, nomes vulgares do $\text{CO}_2(\text{c})$.

Este reagente também é fornecido pela Air Liquide®. e outras empresas, condicionado em caixas de esferovite que devem ser conservadas em arca frigorífica a -80°C . Num congelador normal, a -30°C pode-se conservar a neve durante dois dias. A designação de gelo seco, advém do facto de à pressão e temperaturas ambientes o dióxido de carbono passar diretamente do estado sólido ao estado gasoso, sem passar pelo estado líquido.



Figura 4 – Caixa de esferovite com palitos de CO₂(c) [5].

As nossas experiências com Azoto líquido, evidenciando as mudanças de estado da água.

1- O estado gasoso: a equação dos gases perfeitos? A experiência do balão “serpentês” ou “o encantador de serpentes”.

Balões moldáveis, muito compridos, cheios com ar por meio de uma bomba de compressão, e com uma pontinha por encher são mergulhados no Dewar de N₂ (l), contraem-se, praticamente desaparecendo dentro do recipiente, devido à diminuição de temperatura. Retiram-se do azoto lentamente, puxando-os com uma tenaz, o ar vai-se expandindo voltando ao seu volume original, com movimentos divertidos que fazem lembrar uma serpente! A equação dos gases perfeitos ($PV=nRT$) não é válida, devido à baixa temperatura, à qual o ar se afasta do comportamento ideal. A equação de estado passa a ser $PV=znRT$, sendo z o fator de compressibilidade que mede o afastamento em relação ao comportamento de gás perfeito (P =pressão; V =volume; n =quantidade em moles; R = constante dos gases perfeitos; T = temperatura absoluta). Ao mesmo tempo, verifica-se a formação de cristais de gelo na pontinha do balão, e formação das nuvens frias. Devem ser usados balões de boa qualidade para não rebentarem durante o enchimento com ar comprimido [3].

2- O “Bafo Condensado”: variações de volume com a temperatura e estouros!

A imersão de balões comuns redondos que se encheram a sopro (vapor de água, dióxido de carbono, e eventualmente algum ar) em N₂ (l), leva à diminuição do seu volume devido ao

abaixamento de temperatura (Fig 5). Retirando o balão, este começa de novo a aumentar de volume, expandindo-se, sendo visível uma pequena quantidade de líquido residual no seu interior, na realidade uma mistura heterogénea (fases sólida e líquida) que acaba por vaporizar rapidamente e cuja composição química é complexa - mistura de ar liquefeito (temperatura de condensação de -194°C), água condensada, algum dióxido de carbono que se depositou (mudança de estado contrária à sublimação, a -78°C) e ácido carbónico formado por reação deste com a água condensada. Também se observa uma espécie de pó que pode provavelmente ter sido usado no acondicionamento do balão, pois ao vaporizar completamente deixa um pequeno resíduo. Este ciclo repete-se várias vezes, acabando o balão por rebentar. A experiência é mais eficaz para balões de má qualidade, de paredes finas. A visualização do resíduo bifásico deve ser feita a contra luz [3].

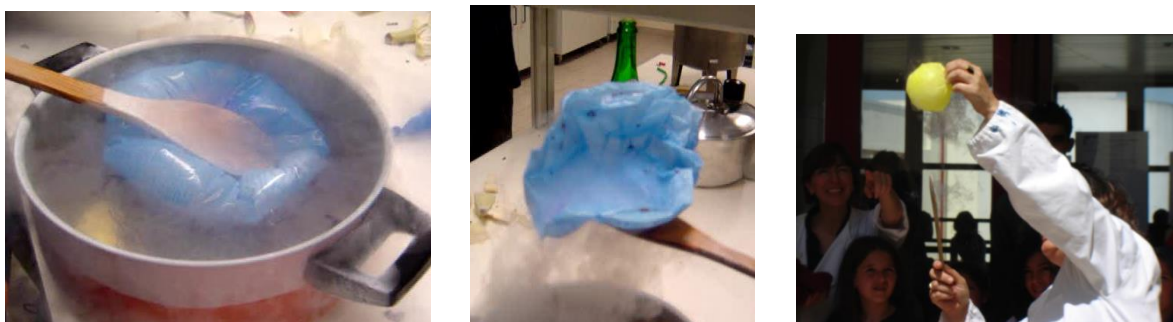


Figura 5- As contrações e expansões de volume da mistura gasosa proveniente do sopro (ar, vapor de água, CO_2 , etc.) contida no balão não obedecem à lei dos gases perfeitos $PV=nRT$ dado que a esta temperatura tão baixa o comportamento será de uma mistura gasosa real. Se esta experiência for feita com um balão cheio de N_2 (g) não há formação de líquido.

3- Uma cuba de aguardente miniatura ou um Kitasato permitem encher, fazer voar e estourar balões!

A miniatura de uma cuba de aguardente, adquirida na Feira da Malveira (!) (Fig.6), com válvula de escape na tampa, protegida com O - ring de vedação em nitrilo e com uma torneira lateral, permite encher todo o tipo de balões, em alternativa ao uso de ar comprimido numa mini -bomba de compressão. Basta verter um pouco de azoto líquido na cuba, com auxílio de uma cafeteira, protegendo as mãos com luvas ou pegas isolantes, e tendo o cuidado de retirar primeiro o O-ring, recolocando-o após o enchimento. Em seguida aperta-se a válvula e liga-se o balão à torneira. Para garantir maior estanquicidade na ligação do balão, é necessário reforçar esta ligação com elásticos. O azoto vaporiza de imediato no interior, fica pressurizado e permite encher os balões e soltá-los rodopiando no ar (balões rocket) ou até fazer com que estoiem. A intensidade do estouro depende da geometria e qualidade do balão. Como o nível do ruído é muito elevado, algumas pessoas

preferem que se evite o estourar dos balões, embora também possam colocar tampões ou simplesmente tapar os ouvidos nessa fase, o que geralmente fazem.



Figura 6-Miniatura de uma cuba de aguardente usada para enchimento de balões voadores, podendo encher até rebentarem. Os balões rocket apitam ao rodopiar, o que é muito divertido (ATL na APIST, projeto Ciência Viva).

As paredes da cuba ficam cobertas de cristais de gelo ao fim de algum tempo e vários ciclos de utilização, uma vez que não tem parede dupla e não é termicamente isolada. Poderá verificar-se condensação de ar líquido que começa a formar-se ao fim de vários ciclos de enchimento, escorrendo e vaporizando rapidamente (condensa a -194°C). Também pode ocorrer danificação do O-ring inferior em teflon (não é visível na figura), havendo aí fugas de azoto líquido, que pode ser recolhido com uma tampa de recipiente metálico, tipo caixa de larga de bolachas, para o ver a ferver. Adicionando então água com um esguicho sobre esta tampa, podemos desenhar figuras e letras com o gelo formado, o qual não apresenta estrutura cristalina, pois a congelação é demasiado rápida [3].



Figura 7- Desenhando letras e figuras com água tendo corante dissolvido, usando um esguicho para a verter sobre uma tampa metálica contendo azoto líquido.

O azoto líquido também pode ser vertido num Kitasato de muito boa qualidade, com vidro resistente a contrações e dilatações e com tampa de borracha que permita estanquicidade (muito importante!). Ligando um balão colorido ao braço lateral, o azoto passa ao estado gasoso, expande-se, enche o balão e rebenta proporcionando uma brincadeira divertida. O sistema deve ficar ligado a um suporte, com uma garra e para o enchimento ser rápido pode-se reforçar a ligação do balão à torneira com elásticos e prender estes ao suporte/garra. O kitasato tem a vantagem de permitir a visualização da ebulição do azoto (Figura 8). Pode-se simular um jogo com balões de várias cores (vermelho= Benfica; azul= Porto; verde= Sporting). O balão cheio também pode ser solto, antes de rebentar e rodopia no ar sibilando.

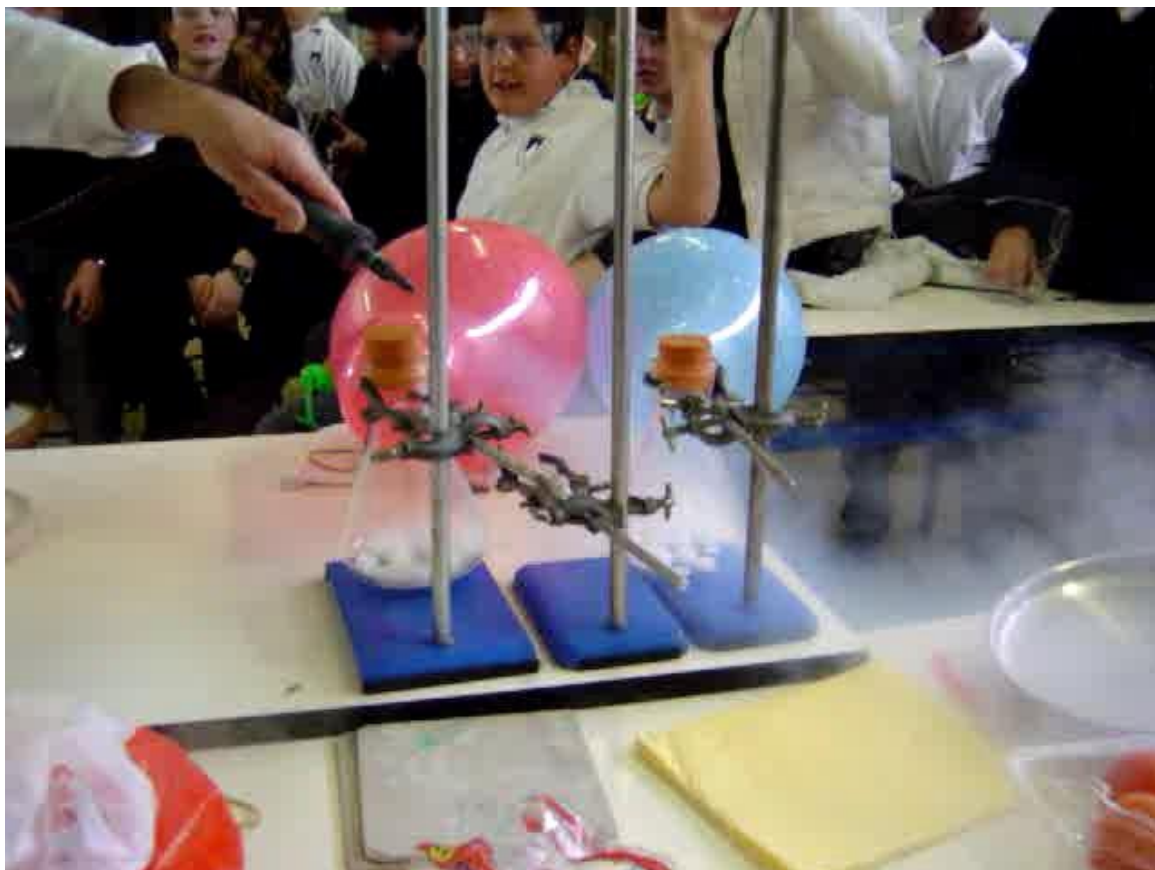


Figura 8- Balões ligados a kitsatos, prestes a rebentar e ligados a suportes metálicos. Pistola de vapor Ariete, debitando vapor de água a elevada temperatura para rebentar mais facilmente os balões. Tampas de borracha de boa qualidade. Assistência com óculos de segurança (com António Marques).

No final da experiência o kitsato fica coberto de gelo e cristais de água, e pode-se aproveitar o fluxo de fumos brancos que sai do braço lateral, para refrescar a audiência, no estilo de pulverizador de perfume [2]. Se o kitsato ficar em repouso fica cheio de cristais de água, autêntica neve que se pode destacar abanando e deixando cair nas cabeças da assistência. **Todas as experiências com material de vidro, por melhor que ele seja, devem ser realizadas com óculos de segurança, o que também implica distribuí-los pela assistência, se esta estiver muito próxima.**

4 – Medição de temperaturas negativas com um termómetro digital

Todas as medidas de temperatura são feitas com um termómetro digital, provido de uma sonda que pode medir temperaturas muito baixas: basta introduzir a sonda num Dewar com azoto líquido e ela irá estabilizar à temperatura de -196°C . Colocada na neve carbónica irá indicar a temperatura de -78°C .

5 – Medição da temperatura de uma mistura criogénica: slush de etanol

Muito trabalho de síntese é feito com misturas criogénicas a temperaturas menos baixas e mais cómodas, para evitar a condensação do ar a -194°C , como é o caso do *slush* (lama) N_2 (l)/etanol, a -114°C , temperatura de fusão deste solvente. É interessante neste contexto, fazer a comparação das forças intermoleculares e pontes de hidrogénio existentes na água e no etanol, no sentido de explicar as diferenças de pontos de ebulição (100°C , água/ 79°C , etanol) e de fusão destas duas substâncias (0°C , água/ -114°C , etanol).



Figura 9 – O que muita gente não sabe é que o etanol só congela a -114°C (!), apesar de entrar em ebulição a 79°C . É um líquido e peras, podendo ser usado numa gama de temperaturas muito vasta!

O vaso de vidro de dupla parede da esquerda contém etanol, ao qual se adiciona o N_2 (l) com agitação. Pode ser adicionado um corante para aumentar o impacto visual da experiência. Libertam-se abundantes fumos brancos por arrastamento do etanol líquido e água condensada da atmosfera.

Agita-se até obter um slush que tem a textura de uma espécie de caramelo ou lama (centro), e o etanol nunca chega verdadeiramente a congelar. Mede-se então a temperatura com o termómetro digital: -114°C . O slush também se pode formar misturando o etanol ao N_2 (l), num recipiente de metal ou vidro resistente, como se improvisou na figura à direita, com uma colher de sopa em alumínio. A mistura fica muito fria, viscosa e cheira muito bem, e ainda cheirá melhor se lhe forem adicionadas umas gotas de perfume ou aroma concentrado em solução alcoólica. Nunca se chega a ver a formação da fase sólida e os fumos são supe abundantes!



Figura 10- Preparação do slush (lama) de etanol, perante o delicioso espanto da assistência (Saint Domenic International School, com António Marques).



Figura 11- Preparação do slush (lama) de etanol, num tacho-são visíveis os cristais de gelo formados à volta do tacho de esmalte, recipiente que não é isolado. Do lado esquerdo, sublimação de gelo seco introduzido numa luva de latex.

6 – A chaleira ruidosa

Ao passar ao estado gasoso dentro de uma chaleira, o azoto flui pelo orifício da tampa plástica com um apito estridente. Pressionando a tampa com o dedo consegue-se um apito intermitente. A tampa é plástica e fica “colada” no final da experiência. São precisos alguns minutos para voltar à temperatura ambiente e descolar. Ao fim de vários ciclos são visíveis os cristais de gelo e a liquefação do ar ao longo das paredes.



Figura 12- Chaleira ruidosa

7 - O sifão de borracha e o chicote

Uma das experiências mais divertidas consiste em mergulhar uma borracha de vácuo (usar pelo menos 30 cm de borracha) em N_2 (l), este pressuriza imediatamente no interior deste tubo de (1-2 cm de diâmetro), sobe imediatamente por capilaridade pela borracha acima e respinga à volta funcionando como um sifão, vaporizando e formando nuvens brancas. A borracha congela, cobre-se de cristais de gelo, perde a plasticidade e torna-se tão quebradiça como um pedaço de vidro e (cuidado!), pode cortar tanto como o vidro. Em seguida parte-se a borracha congelada, batendo com ela numa mesa como se fosse um chicote. Imperativa a utilização de óculos de segurança para o operador e para a assistência mais próxima. Quando os fragmentos voltam à temperatura ambiente, readquirem a sua plasticidade! Logo, a transformação é reversível.

8 - Desafio-te para um duelo-congelar uma luva de latex.

A luva de latex é primeiro esticada e demonstrada a sua plasticidade. Mergulha-se em seguida em N_2 (l), deixa-se congelar, retira-se com uma tenaz, deita-se para o chão e calca-se, partindo-a em mil pedaços. A entrega de uma luva era antigamente um desafio para um duelo...deixando a luva voltar à temperatura ambiente nada acontece e ela retoma a sua plasticidade. Tal como o tubo de borracha de vácuo! Em geral, quando as substâncias não têm água na sua constituição, as transformações devidas ao arrefecimento são reversíveis.



Figura 13- A luva de latex em azoto líquido

9 - Gelo instantâneo, copinhos de gelo, estatuetas de gelo

Outra experiência que tem muito sucesso é encher balões - bomba de carnaval com água, fechando-os e depois deixando-os a congelar no N_2 (l). Os balões rebentam, devido ao aumento de volume da água ao congelar e também à perda de propriedades da borracha em contacto com o azoto líquido. Tira-se “a pele” com uma tenaz aos blocos de gelo formados que parecem peras! Se forem parcialmente congelados deixando alguma água

líquida, podem ser moldados em copinhos de gelo, pressionando levemente, mas é preciso ter cuidado com as arestas do gelo formadas, pois podem cortar. Há que ter precaução pois a temperatura do gelo assim formado pode baixar a vários graus negativos, se não houver água líquida para restabelecer o equilíbrio a 0°C! No entanto, se segurarmos esses blocos na mão, pressionando, a água funde, forma uma camada líquida e a temperatura volta a subir, podendo então ser evitada a queimadura pelo frio. Só pessoas muito experientes conseguem fazer esta habilidade. Com o termómetro digital também podemos medir a temperatura do gelo e da água dentro de cada copo.

A experiência ainda resulta mais com água previamente corada, podendo obter gelo instantâneo de várias cores para moldar e colar por pressão, recorrendo ao conceito de diminuição do ponto de fusão da água com o aumento de pressão. Os copinhos podem ainda conter água muito fria, que se pode aspergir sobre a assistência! Fazer também circular os copinhos usando como proteção panos de lã, os copinhos ficam colados ao pano! A água gelada serve de “cola” (efeito da formação de pontes de hidrogénio!). Este gelo não tem estrutura cristalina, dado que a mudança de estado é demasiado rápida [2], (Fig.14).

10 - If I had a hammer - Banana Split

Uma banana congelada em $N_2(l)$, dentro de uma Dewar fica tão dura que logo se transforma numa ferramenta, um martelo, que é usado para pregar um prego numa tábuca. Ao fazê-lo pode partir - “banana split”! Ao voltar à temperatura ambiente amolece por dentro e fica com a casca completamente enegrecida (Fig.15). Demora bastante tempo a congelar, porque a casca funciona como camada isoladora (do calor e do frio). O teor de água nos tecidos é muito elevado, e ficam destruídos com o aumento de volume da água ao congelar. Curiosamente pode-se comer e apesar de ter mau aspeto até nem sabe mal! Eu já provei!



Figura 14- Produzindo “peras” ou “ovos” de gelo com balões - bomba cheios de água e imersos em azoto líquido [2]. Projeto Ciência Viva em Palmela.



Figura 15- A banana congelada permite pregar o prego e fica completamente destruída pela congelação, devido à quantidade de água que contém nos seus tecidos, a qual aumenta de volume ao congelar, destruindo-os. Usar luvas ou outro tipo de proteção isolante, tanto para o operador como para as pessoas da assistência que querem tocar na banana (Olimpíadas da Química, no IST, 2012).

11 - Congelação de alimentos e verduras - o efeito do teor em água das substâncias

Flores de cores berrantes; folhas de plantas de jardim; folhas de alface; tomates de cocktail; uvas pretas; salsichas de cocktail; a rama de uma batata-doce, de uma cenoura, ou de um nabo.

As folhas, bem como as flores tornam-se quebradiços e estilhaçam-se ao mais pequeno toque de um dedo - plim!

As folhas de alface além de quebradiças ficam horríveis, meladas e escuras ao voltarem à temperatura ambiente, pelo que não se recomenda a congelação desta espécie de legumes.

Os tomates cherry e as uvas ficam completamente congelados e com rachas, comprovando o aumento de volume por congelação da água contida nos seus tecidos. Podem ser lançados para a audiência, o que desperta grande entusiasmo, mas cuidado no lançamento para o ar, faça-o para cima, de forma que ao cair vá com uma velocidade de queda menor e não magoe ninguém. Também é preciso ter cuidado porque a assistência pode atirar as coisas de volta, pelo que convém saber que tipo de audiência se encontra à nossa frente.

As salsichas parecem dedos partidos aos bocados! Congeladas colam ao pano de proteção. Fazem-se circular os pedaços de alimentos congelados pela audiência, usando pequenas pegas ou luvas para os segurar. A temperatura a que se encontram chega a atingir -20°C ou menos, pelo que queimam as mãos e podem “colar-se” a elas, se estas estiverem húmidas.

Gelo seco, neve carbónica, tudo são nomes comuns para o dióxido de carbono no estado sólido- as nossas experiências.

O dióxido de carbono sólido, também conhecido por neve carbónica ou gelo seco, enriquece os shows de azoto e permite realizar muitas outras experiências de microscopia química: observação da formação de microcristais de gelo à lupa estereoscópica; reacções de ácido-base com NaOH, em presença de indicador universal, também ao microscópio. Muitas destas experiências, filmagens incluídas, encontram-se provisoriamente publicadas na Web [4,5], pedimos apenas ao leitor alguma paciência na sua consulta. As microfotografias das reacções permitem construir padrões giríssimos que podem ser estampados em T-shirts, quadros, marcadores de mesa, calendários, etc. Alguns exemplos destes trabalhos incluídos no projeto “IST Microfashion” de moda virtual, serão apresentados na exposição “Artesãos do Século XXI”.



Figura 16- Tomates, alfaces e flores após congelação-toda a gente quer ver (com António Marques).

Algumas das experiências do “Show de azoto” podem ser realizadas com CO_2 (c), fornecido na forma de palitos que sublimam à temperatura de -78°C , à pressão de 1 atmosfera (Fig.4). Nessas condições e abaixo do ponto triplo, dá-se a sublimação sem passar pelo estado líquido, daí a designação de gelo seco [5]. Eis uma listagem das experiências feitas em muitos dos nossos shows e aulas de Laboratório de Química Geral.

As regras de segurança para o manuseamento do gelo seco são idênticas às do show de azoto (óculos de protecção e luvas) e além disso convém que a sala seja arejada, pois o dióxido de carbono em grandes concentrações é irritante.

12 - Experiência do balão ligado ao Kitasato.

Colocando alguns palitos de CO_2 (c) num kitasato numa montagem idêntica à do show de azoto, com um balão adaptado no braço lateral, pode-se encher o balão, soltá-lo para que rodopie no ar e, até, rebentar o balão, o que leva muito mais tempo do que no caso do azoto líquido. Pode ser usada uma pistola de vapor de água Ariete para aquecer e tornar o processo mais rápido (Fig.8).

13 -Experiência da luva cheia.

Introduzem-se numa luva de latex palitos de gelo seco e fecha-se a luva com um nó. O gelo seco vai sublimando com uma expansão formidável. Ao fim de algum tempo a luva gigante estoura espectacularmente (há quem não goste)! Se a luva cheia de CO_2 (g) for mergulhada em N_2 (l), o gás volta a solidificar por deposição, dado que a temperatura baixa a -196°C . Agitando a luva com o sólido, obtemos o ruído de maracas.



Figura 17- Congas e Maracas deixa o som fluir (luva com dióxido de carbono que primeiro sublimou dentro da luva e depois se depositou quando a luva foi mergulhada em azoto líquido (com António Marques).

14 - Banho de espuma.

Palitos de gelo seco em água quente com detergente, fazem bolhas que rebentam e rodopiam. Os palitos ficam rodeados de gelo por solidificação da água. Com um corante vermelho a experiência torna-se ainda mais apelativa. Os palitos parecem barquinhos assentes em pequenos blocos de gelo e sobem, devido à diminuição de densidade da água congelada, rodopiando na superfície, lançando fumos brancos de pequenas gotículas de água condensada [5].



Figura 18- Banho de espuma, gelo seco a borbulhar e a dançar em água quente com detergente e corante.

15 - Gelo seco em proveta ou balão com indicador de lírio, de couve roxa e de indicador universal.

Os palitos são introduzidos num balão volumétrico ou proveta cheios com solução de NaOH contendo cerca de 6 mL de indicador universal. À medida que se dá a reação de ácido-base as cores vão variando do roxo para o verde, amarelo, laranja e finalmente vermelho quando a solução fica ácida. Ao mesmo tempo, os vapores sublimados descem em nuvens brancas espessas arrastando gotículas de água, mostrando também que o CO_2 (g) tem uma densidade superior à do ar. O indicador universal pode ser substituído pelo suco de lírios roxos esmagados, que têm as mesmas propriedades da couve roxa (Figura 19).



Figura 19- Preparando uma proveta com indicador universal para as experiências de ácido -base envolvendo gelo seco. Preparando um balão com indicador universal para libertar fumos com gelo seco. Libertação de fumos numa solução com couve roxa, indicador de pH, em provetas e balões.

16 - Gelo seco em garrafa de champanhe.



Figura 20- Introduzindo palitos de CO_2 (c) numa garrafa de champanhe com água, obtemos água carbonatada que funciona como uma gasosa e podemos simular o estouro equivalente à abertura de uma garrafa de champanhe. O cuidado a ter é não colocar demasiados palitos de gelo seco para não pressurizar demais! Usar óculos!

17 - Gelo seco ao microscópio.

Observando um palito de gelo seco com uma lupa estereoscópica obtemos cristais de neve e correntes de CO_2 (g) a sublimar, que fazem lembrar uma tempestade polar. Ao fim de algum tempo também se pode observar a formação de gelo.

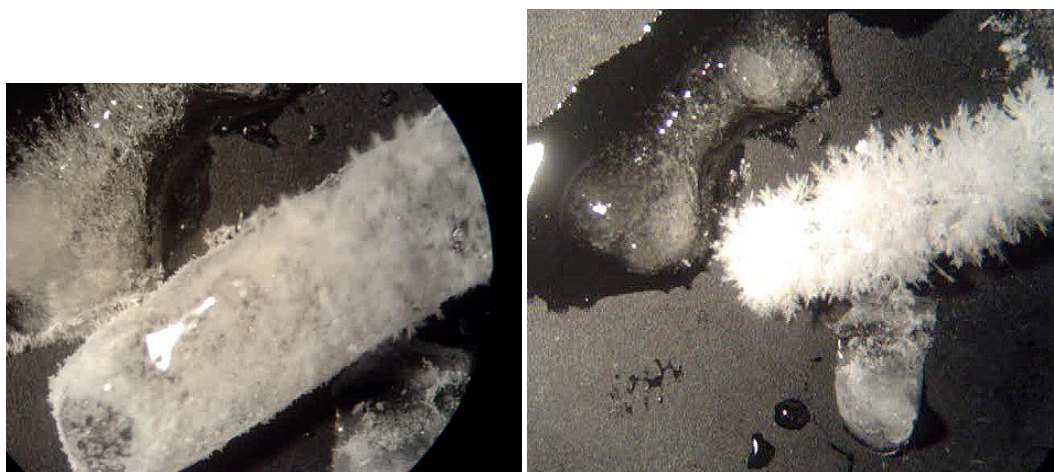


Figura 21-O que se pode ver ao microscópio: os cristais dendríticos de água a formarem-se sobre a neve carbónica e também algum gelo (à esquerda). Fotomicrografias, 15x.

18 – Apoteose final – O caldeirão das Bruxas



Figura 22- Misturam-se água quente, algumas gotas de corante vermelho ou de cor bem intensa, mistura de detergente para bolas de sabão, com glicerina e totocola [2] e lança-se o N_2 (l). Podem também adicionar-se alguns palitos de gelo seco. Formam-se bolhas e espumas, com libertação de espessas nuvens brancas. Estas bolhas com glicerina podem ser congeladas. Convém fazer esta experiência apenas no final do Show, pois a pessegada final é indescritível. Lança-se azoto líquido para o chão, provocando a formação de nuvens frias, devidas à condensação do vapor de água da atmosfera.

19 - Bolas de sabão gigantes.

As receitas foram publicadas anteriormente [6-8] mas a adição de totocola à solução de detergente com glicerina torna-as muito mais resistentes e aderentes à lã. Podem-se fazer jogos de soap-ball num tapete de feltro de lã, e fazer batimentos com luvas de lã, sendo o record de 110 toques de Carolina Belchior.

Bibliografia

- [1] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ar>, 30/1/2013.
- [2] Teixeira, C., em “*Show do Azoto*”, “Laboratórios Abertos 2010”, Lemos, M.A., Gomes Azevedo, C., eds., DEQB - Publicações, ISBN:978-989-96933-0-2, 2010, 57-58.
- [3] Teixeira, C., André, V., Lourenço, N., Chaves, S., Smith, M., Lancinha, M., Belchior, C., em “*Show de Azoto: O Azoto Mega Show! Experiências com azoto líquido, neve carbónica e bolas de sabão*”, “Laboratórios Abertos 2011”, Lemos, M.A., Gomes Azevedo, C., eds., DEQB - Publicações, ISBN: 978-989-96933-2-6, 2011, p.86-94.
- [4] Teixeira, C., André, V., em “*CO₂, o Mau da Fita - Experiências com neve carbónica, bolas de sabão e azoto líquido*”, “Laboratórios Abertos 2011”, Lemos, M.A., Gomes Azevedo, C., eds., DEQB - Publicações, ISBN: 978-989-96933-1-9, 31-32.
- [5] Teixeira, C., (para mais informações sobre a reatividade do gelo seco, utilizar o Internet Explorer).
<http://web.ist.utl.pt/clementina/microscopiaquimica1>
<http://web.ist.utl.pt/clementina/microscopiaquimica4/>
<http://web.ist.utl.pt/clementina/microscopiaquimica5/>
<http://web.ist.utl.pt/clementina/microscopiaquimica6/>
- [6] Santos, M. N. B., Teixeira, C., *Bolas de Sabão: preparação, estrutura e propriedades*, Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 94, 31-36, 2004.
- [7] Teixeira, C., <http://web.ist.utl.pt/clementina/Bolasdesabao>.
- [8] Teixeira, C., Chaves, S., <http://web.ist.utl.pt/clementina/Bolasdesabao1>.

Agradecimentos

Clementina Teixeira agradece o financiamento da FCT, Projeto estratégico PEst-OE/QUI/UI100/2011.

O Fantástico Mundo dos Compostos de Carbono

Dulce Elisabete Borneis Teixeira Pereira Simão

Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

O átomo de carbono tem uma extraordinária capacidade de constituir cadeias mais ou menos longas e de simultaneamente estabelecer ligações com vários elementos, como o oxigénio, o enxofre, o azoto, o fósforo e os halogénios, entre outros dando origem a milhões de compostos. A área da Química que estuda os compostos de carbono denomina-se por Química Orgânica e é a base de toda a vida na terra. Os compostos orgânicos podem ser obtidos a partir de produtos naturais por extração, ou a partir de outros produtos químicos por reação, conhecida como síntese orgânica.



A síntese orgânica tem como objectivo a obtenção de novas moléculas, úteis no desenvolvimento de novos materiais, fármacos e outras moléculas biologicamente activas. O seguinte conjunto de experiências pretende mostrar várias técnicas de isolamento de compostos orgânicos a partir de produtos naturais e preparar dois compostos por reação, ilustrando o trabalho usual num laboratório de Química Orgânica.

Destilação por arrastamento de vapor

Esta técnica é muito utilizada para isolar compostos orgânicos de produtos naturais. Neste tipo de destilação produz-se vapor de água numa caldeira que depois é introduzido na montagem. Esta destilação só se pode fazer quando o componente que queremos isolar não é solúvel em água. Nesta experiência, mostramos como, através deste método podemos isolar o limoneno, o principal constituinte do óleo de laranja (Sumol), um produto da indústria de sumos. Este composto orgânico é constituído por átomos de carbono e hidrogénio.

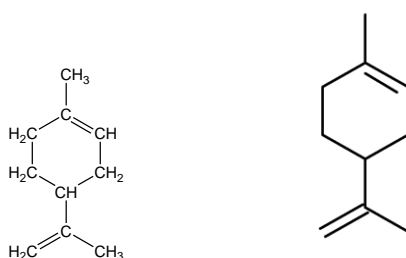


Figura 1 – Duas fórmulas de estrutura química do limoneno.

É obtido por extração mecânica da casca de laranja e é usado como aromatizante nas indústrias farmacêutica, de cosmética e alimentar. O óleo de laranja contém 95% de limoneno, e outros compostos, num total de cerca de 30 constituintes.

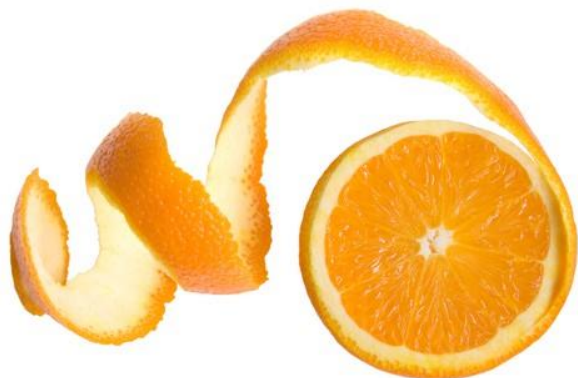


Figura 2 – Laranjas e produtos da indústria que contêm limoneno na sua constituição.

A figura 3 mostra a montagem de destilação por arrastamento de vapor para isolar o limoneno¹ do óleo de laranja.



Figura 3 - Destilação por arrastamento de vapor

O destilado (água e limoneno) é passado para uma ampola de decantação (Figura 4) onde se processa uma decantação em funil para separação dos dois líquidos imiscíveis e com diferentes densidades.

Figura 4 - Separação do limoneno (fase orgânica)
da fase aquosa

[Foto de Beatriz Matafome e Marina Elisário](#)



Extração por “soxhlet” e destilação num rotavapor

A extração por soxhlet, é uma extração contínua com um solvente orgânico, onde se dá a evaporação parcial dum solvente que condensa no extrator sobre o sólido sendo depois reconduzido ao balão por um tubo lateral de sifão juntamente com o composto a extrair. Depois de vários ciclos, o solvente fica cada vez mais concentrado no composto que se pretende extrair (Figura 5).

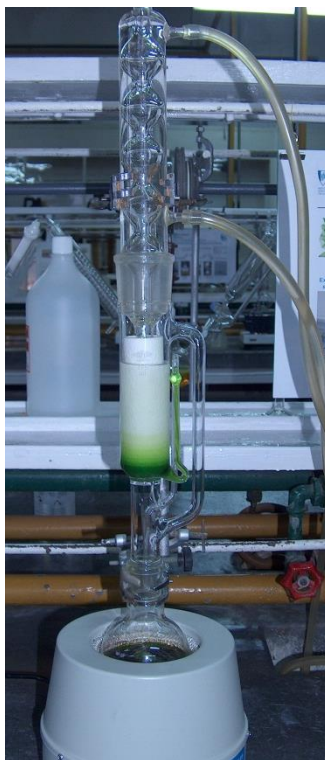


Figura 5 – Extração da clorofila em soxhlet

Nesta experiência vamos utilizar esta técnica para extrair a clorofila das folhas de espinafres², composto foto receptor da luz visível, essencial para a realização da fotossíntese. As folhas de espinafres depois de submetidas a esta extração ficam completamente descoloridas (Figura 6).



Figura 6 - Espinafres antes e depois da extração

Em seguida, separa-se o solvente por destilação recorrendo a um rotavapor ou evaporador rotativo (Figura 7).



Figura 7 – Destilação do etanol num rotavapor

O solvente é evaporado e condensa no refrigerante, sendo recolhido num balão. Deste modo obtém-se o chamado extrato que contém os principais pigmentos existentes nas folhas de espinafres: clorofila a e b (Figura 8), além de outras substâncias em menor **quantidade**.

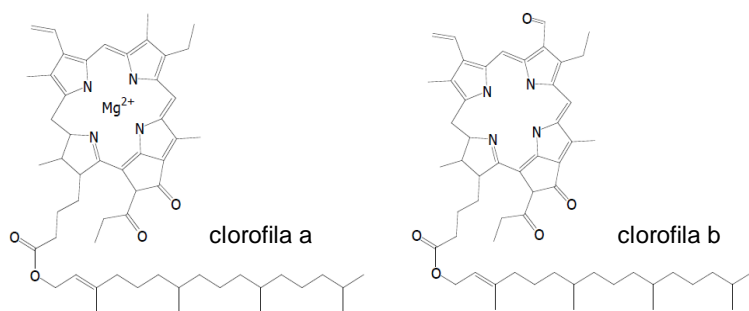


Figura 8 – Espinafres e estruturas químicas da clorofila a e b.

2 - D.J. Waddington; H. S. Finlay, *Organic Chemistry through Experiment*, Mills and Boon Ltd, London, 1977, 168.

Obtenção de um composto orgânico através de reação

Para obter um composto orgânico através de uma transformação química é necessário pôr em contacto 2 ou mais reagentes em certas condições, chamadas condições reacionais.

A figura 9 exemplifica duas montagens típicas para obtenção de um composto orgânico:

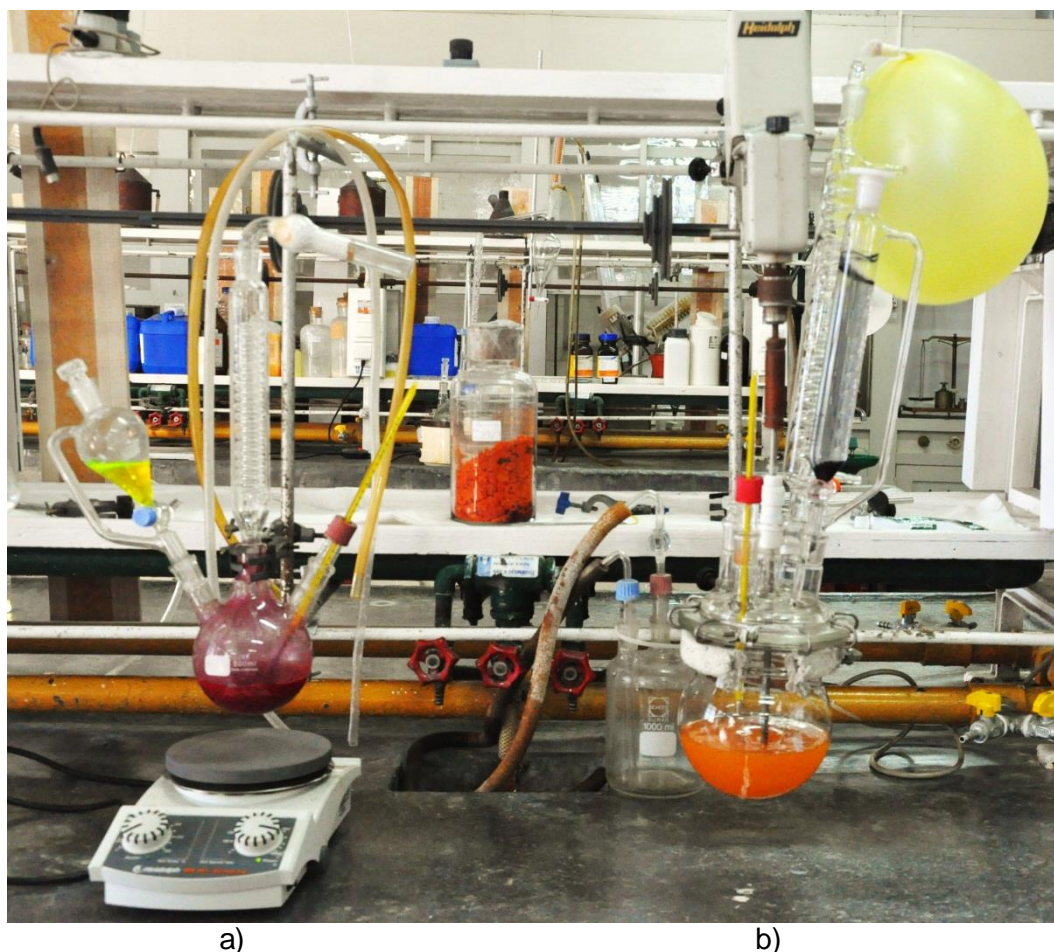


Figura 9 a) – Montagem para reação na ausência de humidade e com agitação magnética.
9 b) – Montagem para reação em atmosfera inerte e com agitação mecânica.

Preparação de um corante laranja (fenil-hidrazona)

A experiência seguinte, mostra como se prepara um composto orgânico. Os aldeídos e cetonas reagem com a hidrazina e seus derivados originando as correspondentes hidrazonas com pontos de fusão muito bem definidos. Este é então um teste clássico para identificação de grupos carbonilo ($C=O$). Por exemplo é feita esta reação para determinar aldeídos no fumo do tabaco. Serve também para caracterizar açúcares pois dão origem a sólidos cristalinos de pontos de fusão característicos. São igualmente conhecidas hidrazonas com actividade antibacteriana e antibiótica e devido à sua forte coloração, (do amarelo ao vermelho) são também utilizadas como corantes (Figura 10).



Figura 10 – Várias fenil-hidrazonas.

Os reagentes desta reacção são a 2,4-dinitrofenil-hidrazina e o benzaldeído (Figura 11).

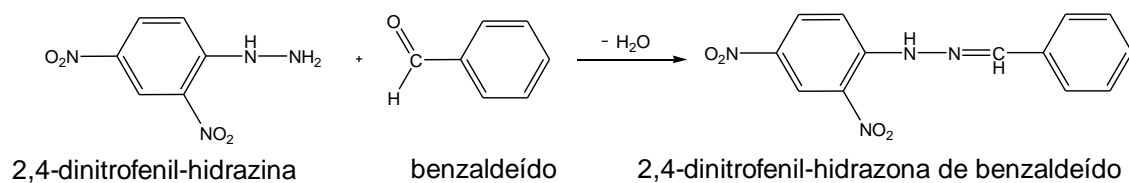


Figura 11 – Esquema reacional de formação do derivado de fenil-hidrazona.

Depois de se adicionarem os reagentes, passados alguns segundos, observa-se a precipitação da fenil-hidrazona³, cor de laranja (Figura 12).

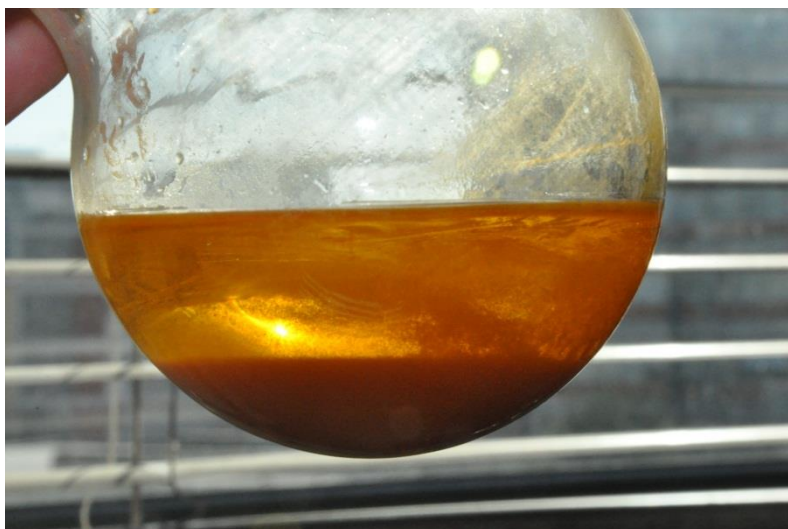


Figura 12 – Precipitação da fenil-hidrazona

O sólido é isolado por filtração em vácuo (Figura 13).



Figura 13 – Precipitação do produto e filtração em vácuo

[Fotos de Inês Pinto](#)

3 - A.I. Vogel, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Scientific and Technical, 5ª Ed. **1989**, 1257.

Preparação de um polímero: Nylon

O nylon é uma fibra sintética com grande interesse industrial por ser muito resistente e flexível. O nylon é um polímero, ou seja é constituído por grandes moléculas (macromoléculas) formadas através de uma reacção denominada polimerização onde se dá a reacção entre moléculas menores (monómeros) para formar o polímero (figura 14).

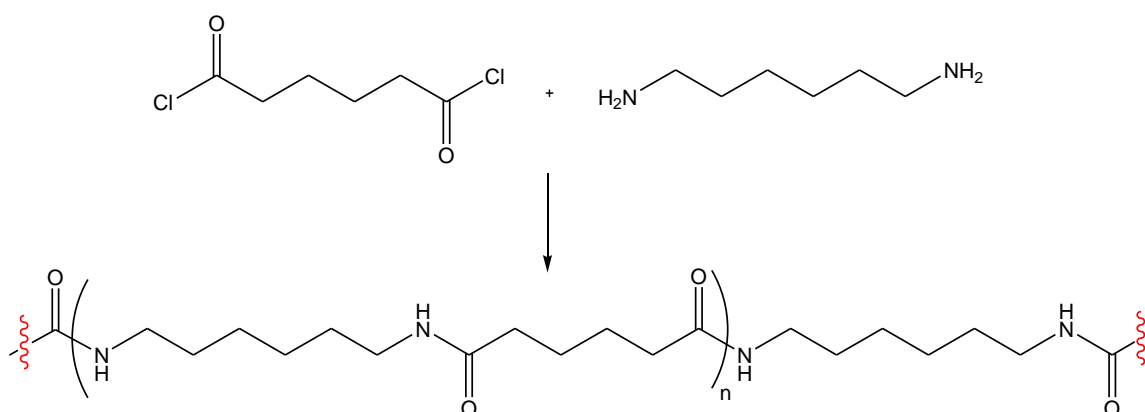


Figura 14 – Esquema reacional de formação do nylon

Este polímero é uma poliamida, porque contém grupos -CO-NH- na sua cadeia principal de carbono. Nesta experiência este polímero vai ser sintetizado utilizando como reagentes o cloreto do ácido adípico e o 1,6 diamino-hexano. O fio de nylon é puxado com uma pinça à

medida que se vai formando e pode ser enrolado numa proveta de plástico grande ou num sistema apropriado de roldana⁴ (Figura 15).



Figura 15 – Formação do fio de nylon

4 - D. Simão, “100 experiências de química orgânica”, 2011, ISTPress, 291.

Reação de quimiluminescência

O seguinte composto orgânico é constituído por átomos de carbono e hidrogénio e chama-se *trans*-9-(2-feniletetil)antraceno (Figura 16). É um sólido amarelo cristalino⁵.

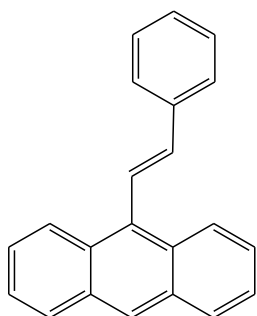


Figura 16 – Estrutura do *trans*-9-(2-feniletetil)antraceno e aspeto dos cristais amarelos.

[Foto de Ana Knittel e Ana Rosa](#)

Este composto vai ser usado como ativador (ACT) para demonstrar o fenómeno da quimiluminescência que consiste na emissão de luz quando uma molécula eletronicamente excitada devido a uma reação, regressa ao seu estado fundamental. Assim, a reação do cloreto de oxalilo com água oxigenada (peróxido de hidrogénio), forma um peróxido cíclico que interage com o ativador (ACT) originando o ACT no seu estado eletronicamente excitado, o qual emite luz fluorescente e volta ao estado fundamental (Figura 17).

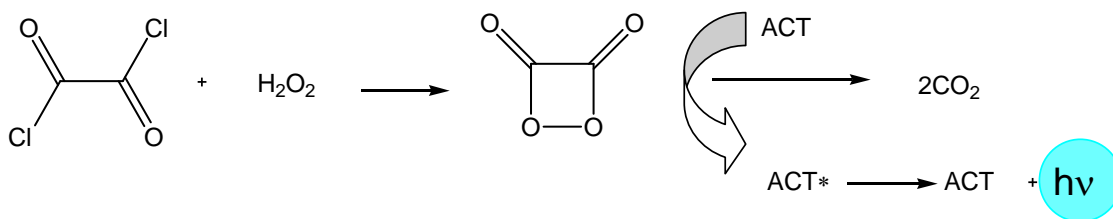


Figura 17 – Reação de quimiluminescência com o trans-9-(2-feniletetil)antraceno (ACT)

A adição das soluções, origina uma forte emissão de luz azul fluorescente durante 15 segundos, seguida de emissão de luz roxa durante mais 15 segundos (Figura 18). Verifica-se também a libertação de dióxido de carbono⁶.

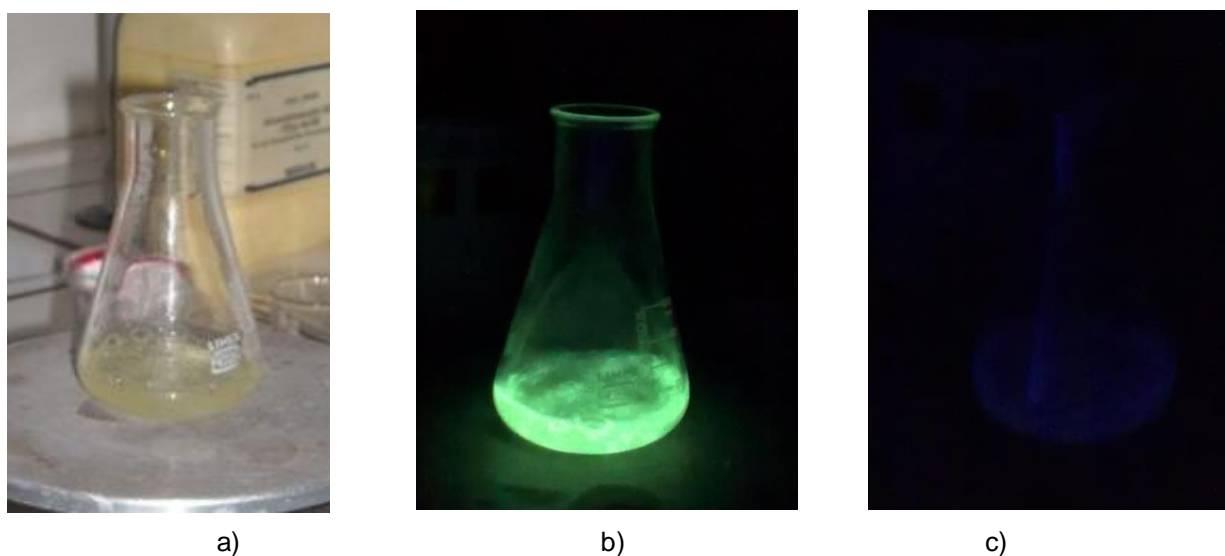


Figura 18 – Reação de quimiluminescência
 a) Antes da adição do ACT, antes da adição
 b) Emissão de luz azul fluorescente
 c) Emissão de luz roxa

[Fotos de Joana Pereira, Bárbara Barata](#)

Quando este composto é dissolvido em etanol apresenta fluorescência e pode ser observado sob a lâmpada de ultra-violeta (Figura 19).



Figura 19 – Solução de trans-9-(2-feniletênil)antraceno em etanol sob a lâmpada de UV.

[Foto de Bárbara Barata](#)

Existem outros compostos orgânicos que são fluorescentes quando observados sob uma lâmpada de ultra violeta como por exemplo, o quinino existente na água tônica (Figura 20), a clorofila extraída anteriormente, a fluoresceína (Figura 21) muito utilizada para detecção de águas subterrâneas, exames oftalmológicos (angiogramas) e como marcador biológico, como por exemplo em química forense. Existem também compostos fluorescentes em notas, cartas de condução e outro tipo de documentos (Figura 22). Este tipo de análise é de igual modo usado em investigação criminal para verificação da validade de papel-moeda e de diversos documentos.



Figura 20 – Água tônica sob luz natural e sob luz ultra violeta



Figura 21 – Solução básica de fluoresceína sob luz natural e sob luz ultra violeta.



Figura 22 – Vários documentos e notas sob luz natural e sob luz ultra violeta.

5 - D. Simão, “100 experiências de química orgânica”, 2011, ISTPress, 199.

6 - R. Albertin et al, Química Nova, 21, 1998, 772.

Amélia Almeida

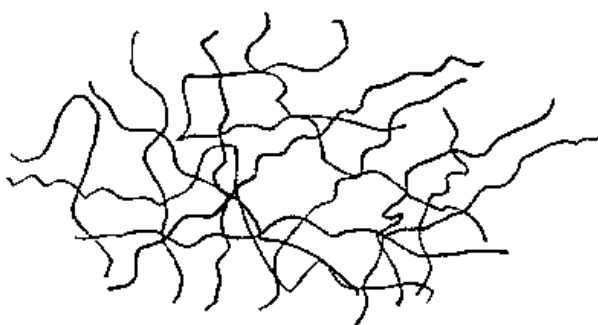
ICEMS, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

A borracha e a temperatura

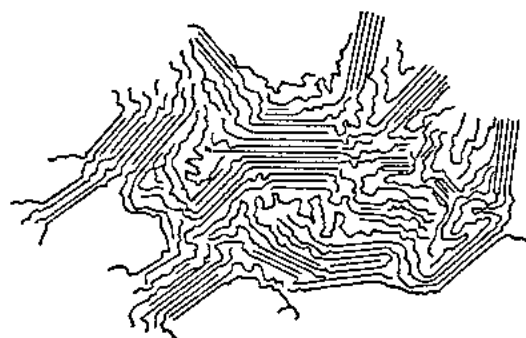
O que é a borracha?

A borracha é um material polimérico, i.e. constituído por moléculas de compostos de carbono, ligados por ligações covalentes (fortes) formando longas cadeias que se encontram ligadas entre si por ligações secundárias (fracas). Por este motivo, as borrachas são muito flexíveis à temperatura ambiente, apresentando enorme elasticidade (podem ser extensamente deformadas sem se danificar, pois a deformação é recuperada logo que a força deixa de ser exercida: comportam-se como um *elástico*).

A nível de estrutura, a borracha (como os outros polímeros) pode assemelhar-se a um prato de espaguete (onde cada fio de espaguete corresponde a uma cadeia molecular) cujas cadeias se encontram emaranhadas e desordenadas. Diz-se, assim, que se trata de um *material amorfo* (desorganizado, sem ordem) por oposição a um *material cristalino* em que os seus constituintes (moléculas, átomos ou iões) se encontram organizados de forma regular.



Modelo de estrutura de polímero amorfo (desordenado).



Modelo de estrutura de polímero com zonas parcialmente cristalinas (ordenadas).

Quando se aquece a borracha sob tensão...

Quando a borracha é aquecida, ela apresenta um comportamento diferente da maioria dos outros materiais. A maioria dos materiais expande-se quando aquecida. Por exemplo, um fio metálico de cobre aumenta de comprimento quando a sua temperatura aumenta. O aumento de temperatura causa um aumento na vibração dos átomos ou moléculas e um maior afastamento das suas posições normais, que se traduz num aumento de volume. Essa dilatação (expansão) dos metais verificada por aumento da temperatura é o princípio de funcionamento dos termómetros, dos termostatos bimetálicos etc.

No entanto, mesmo num metal, é também possível que o seu aquecimento cause contração (diminuição de volume). Se o aumento de temperatura for suficiente para causar uma mudança na forma de organização dos átomos ou moléculas (estrutura cristalina), pode ocorrer dilatação ou contração do material, dependendo do volume ocupado em cada uma das formas organizadas.

A borracha é um polímero constituído por longas cadeias de moléculas entrelaçadas (é um elastómero de cadeia longa) que tendem a alinhar-se quando a borracha é colocada sob tensão. Quando a borracha é aquecida, as regiões centrais das cadeias individuais vibram mais intensamente, puxando as cadeias adjacentes e causam a contração da borracha.



As longas cadeias moleculares na borracha não esticada e esticada (sob tensão)

Fonte: <http://revisionworld.co.uk/a2-level-level-revision/physics/force-motion/solid-materials/rubber>

Quando se arrefece a borracha...

A borracha e outros polímeros apresentam uma propriedade designada "**Temperatura de Transição Vítre**a" (T_g), que é a temperatura abaixo da qual o material apresenta comportamento rígido e frágil (como um vidro) e acima da qual se comporta como um material flexível e dúctil.

À temperatura ambiente as borrachas apresentam um comportamento flexível, sendo facilmente deformadas sem se danificar, pois estão acima da sua T_g . Quando aplicamos uma tensão as cadeias poliméricas alinham-se e podem até deslizar facilmente umas sobre as outras. Quando mergulhamos a borracha em azoto líquido (cuja temperatura de ebulição é cerca de -190°C) esta fica a uma temperatura muito baixa, inferior à sua T_g , e passa a

comportar-se como um material rígido. Quando a borracha rígida é submetida a um esforço de impacto, por exemplo, não se consegue deformar, pois as cadeias moleculares têm mobilidade muito reduzida a essa temperatura e não deslizam umas sobre as outras, e fractura.

Estes comportamentos da borracha em função da temperatura podem ser utilizados em diversas aplicações industriais. Uma das aplicações mais conhecidas que tira partido da fragilidade da borracha a baixa temperatura é a reciclagem de pneus.

Aplicação industrial - Reciclagem de pneus (Valorização energética)

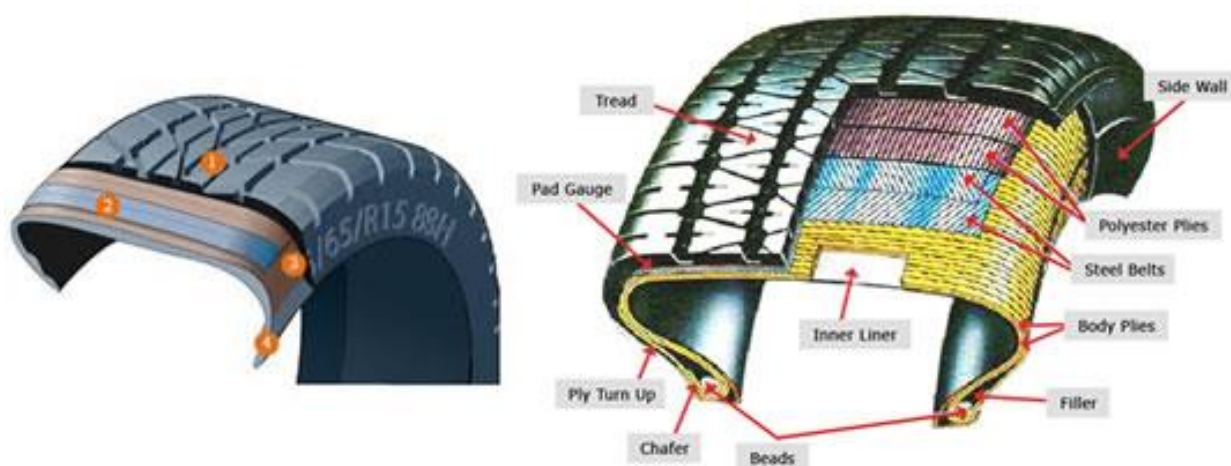
(Fonte: <http://www.valorpneu.pt/Reciclagem>)

Os pneus são constituídos por borracha vulcanizada (endurecida com enxofre), tecido (poliéster, nylon, etc.) e aço. Os recicladores utilizam pneus usados como matéria-prima, que processam de modo obterem como produtos finais: tecido, aço e granulado de borracha com diferentes granulometrias, os quais são vendidos para diversas aplicações.



Estrutura da borracha vulcanizada com enxofre.

Fonte: <http://www.tunisia-sat.com/vb/showthread.php?t=2238933>



Fonte: http://www.biotyre.com/en/industries_rubber-tyre.php

Os processos utilizados na reciclagem de pneus consistem na trituração/moagem para separação dos materiais constituintes dos pneus e pode ser efectuada por:

- **processo mecânico** – que consiste na trituração mecânica dos pneus. A borracha é fragmentada numa série de trituradoras e moinhos, sendo o aço retirado por separação magnética e o tecido separado por diferença de densidade. No final do processo, o granulado de borracha é crivado e dividido em várias gamas, consoante a sua granulometria.
- **processo criogénico** – em que é utilizado azoto líquido para fragilizar a borracha à temperatura aproximada de -160°C , num túnel criogénico, o que permite a fragmentação da borracha e a produção de granulado de borracha fino. Os pneus são submetidos a uma trituração mecânica prévia sendo, em seguida, os seus fragmentos transportados para o túnel criogénico, onde a temperatura de entrada do azoto é de aproximadamente -192°C e a temperatura de saída da borracha é cerca de -80°C . Após a passagem pelo túnel criogénico e pelos martelos pneumáticos, o aço e o tecido são separados da borracha por separação magnética e por aspiração, respectivamente.

Os produtos obtidos na reciclagem dos pneus são aço, tecido e granulado de borracha, que são depois utilizados como matéria-prima no fabrico de outros produtos. O aço é vendido a empresas de processamento de metais (reciclagem); o tecido (até há pouco tempo depositado em aterro) é atualmente passível de valorização energética; o granulado de borracha é usado, por exemplo, no fabrico de pavimentos desportivos, nomeadamente para campos de futebol, pistas de tartan, recintos desportivos diversos e parques infantis. Os granulados mais finos podem ser incorporados no fabrico de asfalto (BMB – Betume Modificado com Borracha) para construção ou reparação de estradas.

Mais informações:

<http://www.valorpneu.pt/Reciclagem>

www.recipav.pt/artigo.php?id=5&sid=12

www.recipav.pt/artigo.php?id=5&sid=13

www.biosafe.pt

www.recipneu.com

Tiago Fonseca^a, Fátima Coelho^b

^a Aluno do Mestrado Integrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

^b Centro de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Na rota da Engenharia Química está a minimização do impacto ambiental de muitas indústrias. Para tal, o engenheiro procura desenvolver novos processos de tratamento dos resíduos industriais e otimizar operações, minimizando a produção de efluentes e o melhor aproveitamento de recursos naturais como a água. O Engenheiro Químico é um dos profissionais capazes de diminuir o impacto ambiental em ambiente industrial, não só processando resíduos, mas também projetando processos e otimizando a operação a fim de minimizar a geração de efluentes e o consumo de componentes importantes, como a água.

Torre arrefecimento

Tiago Fonseca^a, Fátima Coelho^b

^a Aluno do Mestrado Integrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

^b Centro de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisboa.

Em muitas indústrias, para além de outros processos, torna-se necessário o arrefecimento das máquinas, bem como dos produtos intermédios e/ou finais. Para tal é frequente o uso de fluidos térmicos, sendo o mais comum destes fluidos a água, dadas as suas propriedades físicas e também do baixo preço. Apesar deste último aspecto, tratando-se de um bem essencial, convirá não ser desperdiçada. Consegue-se esse objectivo fazendo-a circular em sistema fechado, de forma a ser reutilizada.

Ao arrefecer um determinado equipamento ou produto, a água ficará logicamente mais quente. Para voltar a ser utilizada como fluido de arrefecimento, ela terá de sofrer um processo de arrefecimento que a devolva a uma temperatura semelhante à original, habitualmente cerca de 25°C. Com esse objectivo, as fábricas utilizam normalmente as

chamadas torres de arrefecimento abertas, que lhes permitem arrefecer a água e voltar a utilizá-la como fluido térmico.

As torres de arrefecimento são colunas verticais que operam geralmente em contracorrente, ou seja, a água desce pela torre (e vai arrefecendo) enquanto o ar sobe. Se a água entra na torre com uma determinada temperatura e sai com uma temperatura mais baixa, significa que cedeu calor ao ar do meio ambiente, que fica naturalmente mais quente e húmido. De modo a garantir que a passagem do ar no interior da torre é adequada e suficiente, instalam-se ventiladores (geralmente no seu topo) para que o ar seja forçado a entrar. Note-se que uma pequena parte da água em circulação no sistema de arrefecimento é evaporada, pelo que é necessária a injeção de água no sistema, operação chamada de *make-up*.

O fenómeno do arrefecimento por evaporação acontece quando um gás circula sobre um líquido. A evaporação ocorre a partir da superfície do líquido e a energia associada com a mudança de fase é o calor latente de vaporização do líquido. A evaporação dá-se quando as moléculas do líquido perto da superfície sofrem colisões que aumentam a sua energia acima da necessária para sobrepor a energia de ligação das moléculas. A energia necessária para promover a evaporação é proveniente da energia interna do líquido (que não evapora) que, por sua vez, arrefece ao ceder energia.

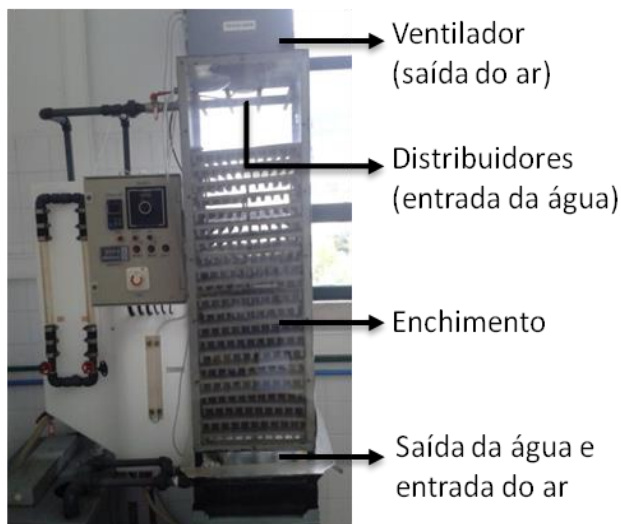
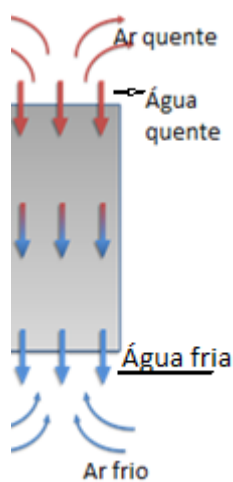


Figura 1 – esquema de uma torre de arrefecimento e instalação piloto

Para melhor compreensão do funcionamento do sistema, imaginemos um copo com água quente que queremos arrefecer. Uma forma de o fazer rapidamente seria distribuir a água por outros copos ou mesmo em pequenas gotas. A torre de arrefecimento de água funciona com uma lógica semelhante. O seu topo funciona como uma espécie de chuveiro, que distribui a água a partir daí. Por forma a aumentar a transferência de calor da água para o ar geralmente as torres têm o chamado enchimento. O enchimento é um material (como por

exemplo placas de madeira ou plástico) que permite maximizar a distribuição da água ao longo da coluna e dividir ainda mais a água em pequenas gotas, aumentando o seu contacto com o ar.

A temperatura mínima num sistema de arrefecimento a água pode até ser menor que a temperatura ambiente, dependendo da humidade relativa do ar e da eficiência do equipamento. No entanto, existe um valor mínimo ao qual a temperatura deste processo pode chegar, que é a chamada Temperatura de termómetro húmido. O desempenho de uma torre de arrefecimento varia, entre outros factores, conforme a temperatura do ar ambiente, humidade do ar, temperatura de termómetro húmido.

Nem todas as torres de arrefecimento têm de ter um ventilador em que o ar é “forçado” a entrar. As torres de arrefecimento de circulação natural do ar são imagens típicas das centrais termolétricas (figura 2), como por exemplo a do Carregado. São geralmente reconhecidas pela saída característica do vapor de água e pela sua grande altura, necessária para que haja um efeito de chaminé.



Figura 2 – torres de arrefecimento com circulação natural do ar

A formação de neblina ocorre quando parte do vapor de água que sai da torre condensa em pequenas gotas devido ao contato com o ar ambiente mais frio, tornando-se o ar supersaturado. A sua ocorrência verifica-se com mais frequência no inverno, dificultando a dispersão do ar quente que sai da torre.

Destilação

A destilação é uma operação que permite separar os componentes de uma mistura líquida, desde que tenham pontos de ebulição diferentes, ou ainda separar líquidos de substâncias não voláteis.

A técnica da destilação é conhecida desde a remota antiguidade, sendo utilizada por exemplo na produção de bebidas alcoólicas. Actualmente tem várias aplicações a nível

industrial, sendo eventualmente a mais conhecida a sua utilização na indústria petroquímica, no processo de separação do petróleo em diferentes frações de hidrocarbonetos.

O petróleo bruto é inicialmente submetido à destilação fraccionada. Esta técnica, de modo resumido, consiste em aquecer o petróleo bruto numa caldeira e conduzi-lo à parte inferior de uma torre, denominada coluna de destilação. No seu interior, a coluna de destilação dispõe de uma série de pratos colocados a diferentes alturas e no seu topo existe um condensador que arrefece e condensa o vapor proveniente da coluna.

Quando o petróleo é aquecido até temperatura de ebulição liberta vapores que sobem pela coluna através de tubos soldados aos pratos e cobertos por campânulas, de forma que os vapores são forçados a borbulhar através do líquido existente nos pratos. O nível de líquido de cada prato é determinado pela altura de um tubo de retorno que conduz o excesso de líquido ao prato imediatamente inferior. Os componentes mais voláteis (substâncias mais leves), de mais baixo ponto de ebulição, sobem continuamente pela coluna em direcção ao seu topo, que é a parte mais fria, até condensarem. Os componentes de mais elevado ponto de ebulição condensam-se em diferentes alturas da coluna e refluem para baixo. Desta forma, consegue-se que a uma determinada altura da coluna, a temperatura permaneça constante, e que o líquido condensado em cada prato tenha sempre a mesma composição química. A esses produtos de composição química definida chamam-se fracções e são formadas, principalmente, por gás metano, gasolina, petróleo e gasóleo.

Na base da coluna de fraccionamento, onde a temperatura é mais elevada, fica um resíduo que ainda contém fracções voláteis. Se, para estas serem recuperadas, o resíduo for aquecido a temperaturas ainda mais elevadas, ele decompõe-se. Por isso, para que a destilação prossiga, o resíduo é transportado por meio de bombas para outra coluna, onde, sob uma pressão reduzida próxima do vácuo (diminuindo a pressão diminui a temperatura de ebulição), continua em ebulição a uma temperatura mais baixa, não destrutiva, e as fracções vaporizam-se. Esta destilação adicional decompõe o resíduo em óleo diesel ("fuel-oil"), óleo lubrificante, asfalto e cera parafínica.

Para a obtenção de maior número e variedade de produtos, as fracções mais pesadas são "partidas" em fracções leves pelo processo designado de Cracking. Este processo consiste, essencialmente, em decompor pelo calor e ou por uso de um catalisador, as moléculas grandes das substâncias pesadas, cujo ponto de ebulição é elevado, para obter substâncias constituídas por moléculas de tamanho menor e que correspondem a substâncias mais voláteis, logo com ponto de ebulição mais baixo. Deste modo, por exemplo, o fuel-oil (óleo combustível pesado) pode ser convertido em gasolina.

A figura 1 mostra de forma esquemática o que é a destilação fraccionada do petróleo e como os subprodutos mais importantes vão sendo obtidos a partir do aumento de temperatura.

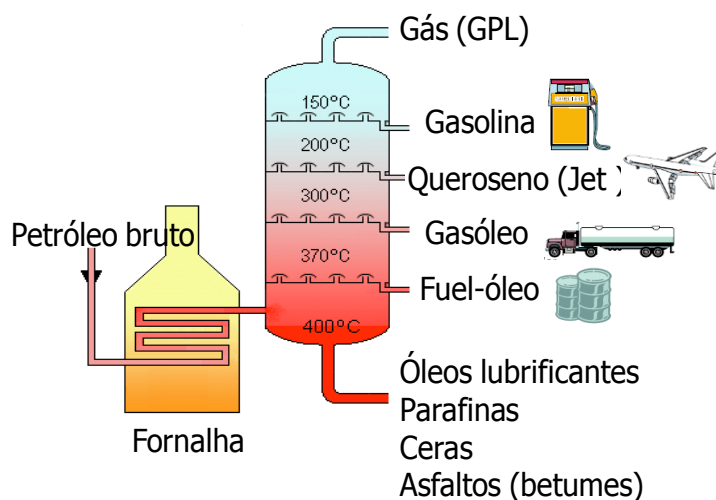


Figura 1 – Esquema da destilação fraccionada de petróleo

Transporte Pneumático

O transporte de sólidos é uma operação de grande importância nos processos contínuos que incluem correntes com sólidos, sendo que um dos equipamentos mais utilizados é o transportador pneumático.

O transporte pneumático é uma ciência relativamente jovem, cuja tecnologia foi desenvolvida a partir da segunda metade do século 19. Foi em 1883 no porto de S. Petersburg, na Rússia, que a sucção pneumática foi usada pela primeira vez na descarga de alimentos a granel. Em 1893, no Reino Unido. Mais tarde, um pouco por o mundo, torna-se amplamente utilizado em equipamentos de descarga de grãos. Segundo as estatísticas, nos anos 1925 -- 1926, nos portos de Roterdão, Hamburgo e Hong Kong, cerca de 90 por cento das descargas de grãos alimentares recorrem à sucção pneumática. Nos últimos anos, o transporte pneumático estendeu-se rapidamente a outras áreas como o cimento, materiais químicos, minérios, sal, etc.

No transporte pneumático o princípio básico utilizado é o da fluidização das partículas sólidas com ar ou gás inerte, seguida do respectivo escoamento em fase diluída juntamente com o gás.

Num leito fixo de partículas atravessado por uma corrente de ar no sentido ascendente, o primeiro efeito da força de atrito exercida pelo ar é uma reorientação das partículas no sentido da diminuição da sua resistência à passagem do ar. Com o aumento do caudal, o

leito vai-se progressivamente expandindo devido ao aumento da força de atrito, o que tem como contrapartida o aumento da perda de pressão no fluido.

Atinge-se assim um porosidade limite para a qual as partículas estão já separadas umas das outras. Nesse estado a força de atrito exercida sobre as partículas iguala o seu peso aparente, passando estas a mover-se em leito fluidizado suportadas pelo fluido.

Continuando a aumentar o caudal de ar a turbulência do leito aumenta, assim como a sua altura e porosidade. Quando a velocidade intersticial do ar atingir o valor correspondente à velocidade terminal de queda livre das partículas, a velocidade relativa ar-sólido anula-se e dá-se o arrastamento do sólido pelo fluido. Neste ponto pode considerar-se em primeira aproximação que a porosidade atinge o valor limite 1 e entra-se no regime de transporte pneumático.



Instalação de transporte pneumático -- Fluidização de partículas de polímero e pedaços de esferovite.

Ultrafiltração

Os avanços da Ciência e da Tecnologia nem sempre se devem a descobertas extraordinárias no campo dos materiais ou das suas utilizações. Novos processos ou mecanismos são uma fonte igualmente importante nesta procura incessante e interminável que tem caracterizado a evolução da Humanidade desde sempre.

A filtração por membrana é uma das modernas tecnologias utilizadas para a clarificação, concentração e separação de componentes, dessalinização e purificação de uma grande variedade de bebidas. É também aplicada com o objectivo de melhorar a segurança alimentar de muitos produtos, pois reduz a contaminação microbiana e elimina substâncias indesejáveis, dispensando assim o recurso a tratamentos mais invasivos, nomeadamente térmicos.

Esta técnica utiliza uma barreira física sob a forma de membrana porosa ou filtro para separar as partículas num fluido, como pode ver-se na figura 1. Estas partículas são separadas com base no seu tamanho e forma, utilizando o efeito da pressão e membranas especialmente desenhadas para o efeito, com poros de diferentes diâmetros.

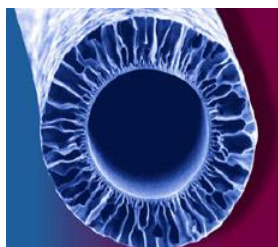


Figura – 1 Membrana de ultrafiltração

Embora haja diferentes métodos de filtração por membrana (osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, em ordem crescente do diâmetro dos poros da membrana), todos eles visam a separação ou concentração de substâncias num líquido.

A ultrafiltração é um processo intermédio no que refere ao tamanho dos poros, retendo tipicamente moléculas com massa molar entre 500 e 500 000 Daltons.

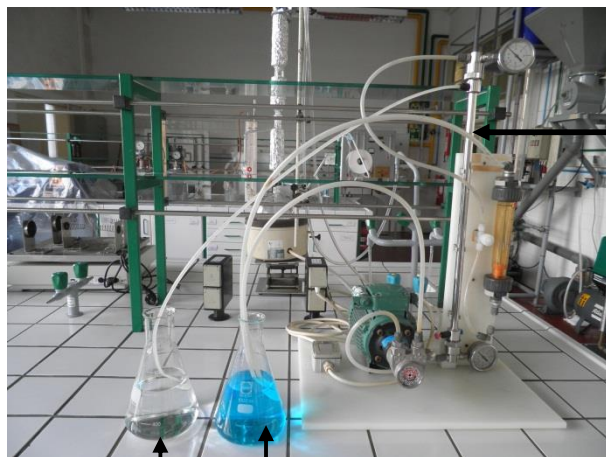
A ultrafiltração do leite representa a primeira verdadeira inovação na história da confecção do queijo, oferecendo vantagens consideráveis^{1,2}. Durante o processo de fabrico de queijo, alguns dos nutrientes presentes no leite são perdidos no soro (hidratos de carbono, vitaminas solúveis e minerais). A ultrafiltração revelou-se um meio eficaz para recuperar estes subprodutos, que podem ser utilizados posteriormente para desenvolver outros produtos alimentares.

Também no tratamento de efluentes a aplicação da técnica de ultrafiltração tem sido amplamente utilizada, não só evitando contaminações de diversa ordem, nomeadamente ambientais, mas também com o objectivo de recuperação de compostos presentes na corrente descarregada, para possível reutilização.

As águas residuais da indústria têxtil, dado o alto teor de corantes que normalmente apresentam, proporcionam um exemplo representativo. Muitos destes efluentes e seus subprodutos, para além da toxicidade para o Homem, podem também, sem o devido tratamento, ser altamente prejudiciais para a fauna e flora aquáticas. A eliminação ou diminuição destes impactos para níveis seguros, permitindo a reutilização da água, tornam estes processos de separação com membranas de grande utilidade.

Na ultrafiltração, a força que promove o transporte é a pressão que actua sobre a solução de alimentação, fazendo-a passar tangencialmente sobre a membrana de ultrafiltração. As macromoléculas são retidas enquanto o solvente passa livremente. A solução de

alimentação dá origem a duas correntes, sendo uma designada por rejeitado, constituída pelos solutos que ficam retidos na membrana e outra, designada por permeado, que é constituída pelo solvente, como pode ver-se na foto seguinte de uma mini instalação piloto.



Suporte com membrana ultrafiltração

Permeado

Solução de alimentação

Equipa

Coordenação

Maria Amélia Lemos
Cristina Gomes de Azevedo

Palestras

Clemente Pedro Nunes
Eduardo Filipe
Rui Vilar
Teresa Duarte
José Nuno Lopes
Mário Nuno Santos
José Roque
Fernanda Carvalho
Jorge Morgado
Fátima Farelo

Apoio na Realização

Isabel Leiria
Marta Coelho
Leonel Nogueira
Lurdes Ribeiro

Apoio Laboratorial

Ana Catarina Oliveira
Ana Rita Vilas Boas
Ana Sofia Borrego
Ana Teresa Fialho Batista
Andreia Filipa
Bárbara Abreu
Beatriz Gonçalves
Carolina Silva
Catarina Carvalho
Catarina Sismeiro
Cláudia Teixeira
Daniel Pimentel
Daniel Vicente
Faissen Lordeiro
Fátima Calixto
Filipa Franco
Francisco Matos
Francisco Patrocínio
Frederico Fonseca

Logística

Susana Martins

Módulos Experimentais

Sílvia Chaves
Alberto Ferro
Clementina Teixeira
Marta Smith
Gonçalo Santos
Mafalda Lancinha
Carolina Belchior
João Vilhena Moreira
Ana Sofia Borrego
Vera Silva
Vânia André
Dulce Simão
Amélia Almeida
Tiago Fonseca
Fátima Coelho

Nuno Simões
Jorge Teixeira
Carla Salvador
Sofia Rocha

Frederico Montes
Gonçalo Santos
Guilherme Carvalho
Inês Lobo
Inês Martins
Inês Pires
Joana Figueiredo
Joana Paulino
Joana Reis
João Álvaro Malta
João Louro
João Pedro Moreira
Mafalda Lancinha
Mafalda Marques
Mariana Anastácio
Mariana Caldeira Amaro
Mariana Costa
Mariana Leitão
Mariana Marques dos Reis

Apoio Laboratorial

Mariana Patrão
Mariya Zaporozhan
Martim Norte
Miguel Almeida
Miguel Neto
Miguel Paço
Miguel Teixeira
Nuno Pereira
Rafaela Oliveira Martins
Raquel Afonso

Raquel Valente
Rui Almeida
Sofia Fontes Rocha
Tânia Madeira
Teresa Torres
Tiago Fonseca
Tomás Seixas
Vanessa Gomes
Vera Silva

Escolas Participantes

- Agrupamento de Escolas Anselmo de Andrade
- Colégio Sagrado Coração de Maria
- Colégio São João de Brito
- Escola Secundária António Inácio da Cruz
- Escola Secundária Amália Vaz de Carvalho
- Escola Secundária D. Luísa de Gusmão
- Escola Secundária da Azambuja
- Escola Secundária de Alcochete
- Escola Secundária de Camões
- Escola Secundária de Mem Martins
- Escola Secundária José Gomes Ferreira
- Escola Secundária Rainha D. Amélia
- Escola Secundária Stuart Carvalhais

Patrocínios

