

## TERMOQUÍMICA NA UNICAMP: DEPOIMENTO SOBRE UMA JORNADA DE 25 ANOS

Aécio Pereira Chagas e Claudio Airoidi

Instituto de Química - Unicamp - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 29/1/98; aceito em 21/8/98

**THERMOCHEMISTRY AT UNICAMP: TESTIMONY OF A 25 YEAR JOURNEY.** This article describes the progress of a group of investigation on thermochemistry, which started in 1972. A homemade calorimeter was employed to provide quantitative support to the information on interactive effect between lanthanide cations and halides or pseudohalides, in non-aqueous solvents, previously derived from conductometric titrations. However, the features of this instrument were not able to detect the thermal effects. Therefore, the great input to the group came from the acquisition of an LKB commercial apparatus, by the University in 1975. Considering the historical development of the coordination chemistry in Brazil, which was previously dedicated to structural features of adducts, without focusing the energetic involved in any coordination compound. Since starting the thermochemistry study, numerous masters and doctoral thesis covering more than a hundred adducts and a reasonable number of chelates, were presented systematizing data in order to understand the behavior of this kind of coordination compounds (C. Airoidi and A. P. Chagas, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 119, 29). This knowledge enabled an extension of the study to include some heterogeneous systems formed by natural or synthetic materials like immobilized silica gel, lamellar phosphate, phosphonate or sulphate compounds, clays, polysaccharides, chrysotile, soils, etc. Many students are now engaged as staff members in Universities, Research Institutions or other private institutions, developing many activities. Due to a multiplying effect on the formation of researchers, the group is now reaching the fourth generation.

**Keywords:** history of chemistry in Brazil; thermochemistry; adducts.

Em agosto de 1972, iniciava-se em um dos laboratórios do Instituto de Química da Unicamp, uma linha de pesquisa que completou 25 anos, formando já sua quarta geração. Pretende-se aqui fazer um relato, para que possa ser, de alguma maneira, útil aos jovens que agora se iniciam na Química.

As atividades iniciaram-se com a construção de um calorímetro para reações em solução, objetivando estudar alguns aspectos da Química de Coordenação dos Lantanídeos. Porém, antes de prosseguir, vamos refletir a respeito de algumas perguntas: O que se entende por Termoquímica? Por que um calorímetro? Por que Química de Coordenação de Lantanídeos?

A Termoquímica estuda as trocas energéticas envolvidas em um processo químico. Este objetivo é realmente amplo e às vezes se confunde com a Termodinâmica Química, onde esta contida a Termoquímica. Porém, confrontando-se os temas publicados nas duas principais revistas da área, *Thermochemical Acta* e *Journal of Chemical Thermodynamics*, percebe-se que há uma interpenetração de propósitos. Entretanto, colocando a questão de um outro ângulo, vê-se que o âmago da Termoquímica é o conceito de *energia de ligação*, propriedade fundamental para a caracterização de uma ligação química e evidentemente, de uma molécula. A energia de ligação, ou melhor, a *entalpia de ligação* (grandeza mais utilizada), e a distância internuclear são dois parâmetros que permitem a descrição quantitativa de uma ligação química.

Para o estabelecimento da entalpia de ligação é necessário conhecer as trocas energéticas realizadas nos processos químicos, através das quais, empregando as regras da Termodinâmica e as da Química Estrutural, calculam-se as entalpias de ligação desejadas. Para tal, a ferramenta mais utilizada ainda hoje é o calorímetro, pela sua versatilidade e universalidade, que permite a medida, quase sempre, de uma variação de energia ou entalpia de um processo realizado em seu interior. Falaremos

várias vezes deste velho e notável instrumento, cujos conceitos básicos estão discutidos em publicação recente<sup>1</sup>.

Voltando ao assunto, o estudo iniciado, era o da interação de cátions lantanídeos com ânions cloretos e brometos em solução de N,N-dimetilacetamida (dma), tendo sido tema da tese de doutorado de um dos autores deste artigo (Airoidi)<sup>2</sup>, orientado por Geraldo Vicentini (IQ-USP), aliás, um grande entusiasta das terras raras. Este sistema, muito interessante, permite ter os íons em um solvente não-aquoso através da utilização de um composto anidro, preparado pela reação do perclorato de lantanídeos com a própria dma. Desta maneira poder-se-ia estudar o efeito interativo cátion-ânion, constatado qualitativamente através de titulações condutométricas e espectrofotométricas. Desejava-se agora um estudo quantitativo. Era esta a base do trabalho que se iniciava. Nosso interesse principal era a Química de Coordenação, o que em um era óbvio, pois havia se doutorado nesta área. O outro autor deste artigo (Chagas) havia se doutorado em Físico-química Orgânica de compostos de selênio<sup>3</sup>, orientado por Ernesto Giesbrecht (IQ-USP), também entusiasta pelas terras raras e pela Química de Coordenação. Destaca-se também aqui, a eloqüente influência que recebemos de Pawel Krumholtz (IQ-USP), essencialmente um químico de coordenação, do qual havíamos sido alunos em disciplinas de pós-graduação.

Como tudo acontece em uma sequência perfeitamente direcionada para um fim, a um de nós (Airoidi) foi proposto tema de seminário, na disciplina de pós-graduação de L. Thompson, que na ocasião era professor visitante do IQ-USP, um artigo do *Inorganic Chemistry*, que tratava justamente desses aspectos interativos cátion-ânion em solução<sup>4</sup>. Mais tarde, nosso colega O. A. Serra, em estágio de pós-doutoramento nos EE.UU, nos remetia uma cópia da tese de John Forsberg<sup>5</sup>. Tínhamos assim, um exemplar de um trabalho detalhado com

lantânídeos, envolvendo a complexação com etilenodiamina em solvente não-aquoso. O calorímetro utilizado era simples e o método de cálculo gráfico de Brenner<sup>6</sup>, permitia obter, com um único experimento, a constante de equilíbrio da interação metal-ligante e a correspondente variação entálpica. O outro de nós (Chagas) tinha uma certa “vibração” com a Termodinâmica, devido ao contacto com Dino Bigali, da Faculdade de Engenharia Industrial (FEI), em São Bernardo do Campo (SP), com quem trabalhara durante um ano. A esta altura, além da tese e de outros artigos da literatura, nossos conhecimentos de calorimetria resumiam-se em experiências da graduação.

Pouco depois do doutorado de Chagas, no Instituto de Química da USP, em julho de 1972, realizou-se o 5º Seminário Latino Americano de Química, patrocinado pela OEA, cujo tema era Química de Coordenação. Figuras importantes do campo vieram à São Paulo, destacando-se: V. Gutmann, E. O. Fischer (Prêmio Nobel de Química em 1973), J. Bailar, e outros, ministrando cursos e conferências. Impressionou-nos bastante o primeiro, pelas teorias e conceitos sobre ácidos e bases, e pelo fato de que o número doador, por ele introduzido, era definido através de um experimento de calorimetria.

Chagas, “eletrônico amador”, iniciou a construção do calorímetro. O recipiente era um frasco de Dewar, encomendado a um vidreiro do Instituto de Física da Unicamp. Para compor, um termistor, comprado em São Paulo, na rua Santa Efigênia, um resistor de níquel-crômio, enrolado à mão, uma ponte Wheatstone e um potenciômetro Leeds & Northrup, “empres-tados” do laboratório de graduação, e um registrador potenci-ométrico, que provinha de um lote de equipamentos alemães comprado pelo saudoso Zeferino Vaz, então reitor da Unicamp. Após o ajuste das partes, o calorímetro funcionou. Chagas conseguiu na Fapesp, com início em fevereiro de 1973, uma bolsa de iniciação científica para o aluno Renato Atílio Jorge, que começou o trabalho com os lantânídeos. Apesar do conhecimento que Airoidi tinha do sistema, os resultados que obtivemos foram péssimos, pois o método de Brenner funcionava apenas para interações onde a constante de equilíbrio fosse elevada. A utilização de outros métodos, mais gerais, como por exemplo, a *títuloção calorimétrica*, tornava-se inaplicável, pois o calorímetro não permitia uma precisão elevada. Nesta busca, concluiu-se que o melhor resultado foi nosso aprendizado na “arte calorimétrica”. Com certo grau de incerteza, parece ter sido este calorímetro, o pioneiro no gênero, construído no país.

Por razões de tese ou de disciplinas, Airoidi sempre teve longas e agradáveis discussões com Krumholtz. Porém, em meados de 1973, ambos tivemos uma prolongada conversa com ele, que nos incentivou, com veemência, ao desenvolvimento do trabalho iniciado em calorimetria. Reafirmou mais um vez, o que dizia em aula, a sugestão de se trabalhar com a família do zinco, pois eram metais importantes que despertavam pouco interesse em estudos pelo fato de serem incolores, e, como se sabe, na década anterior os pesquisadores da Química de Coordenação interessavam-se principalmente pelas propriedades espectroscópicas dos compostos formados.

Vivíamos nesta época o chamado “Milagre Brasileiro”. O país atravessava um surto de desenvolvimento econômico, o sistema universitário e de pesquisa viviam em intensa euforia pelas verbas abundantes (!), apesar de sérios percalços. Graças à compreensão dos Diretores do Instituto de Química da Unicamp, Giuseppe Cilento e Jayr de Paiva Campello, ambos de saudosa memória, pôde-se fazer a aquisição de um Sistema Calorimétrico LKB 8700, com verba da própria Universidade. Pretendia-se adquirir um aparelho que possibilitasse fazer medidas em sistemas como os que estudávamos. No mercado existia esse calorímetro, de procedência sueca, última palavra em equipamentos do gênero, e devido à sua robustez, ainda encontra-se em uso. O mesmo desenvolvido na Universidade de Lund por Sunner e Wadsö, marcava um recrudescimento da técnica, devido ao avanço tecnológico com o uso dos

termistores. Estes são pequenos dispositivos cilíndricos de aproximadamente 10 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro, contendo material semi-condutor, permitindo a detecção de variações de temperatura de milésimos de kelvin. Para ilustração, basta dizer que os termômetros de mercúrio de alta sensibilidade têm um bulbo de alguns mililitros, não permitem registro contínuo da temperatura em função do tempo. Um termistor é, por sua vez, cerca de 10000 vezes mais sensível que um termopar.

O LKB, como o chamávamos (atualmente é o “velho LKB”), chegou em setembro de 1974. O mesmo custou cerca de quinze mil dólares, só que naquele tempo o dólar valia um pouco mais que hoje. Neste período, Airoidi estava em Londres, fazendo o pós-doutorado com Donald Bradley, no Queen Mary College.

Renato iniciava então sua tese de mestrado com Chagas<sup>7</sup>, e o problema dos lantânídeos ficou de lado, devido às dificuldades iniciais. Resolvemos mudar de assunto e estudar a termoquímica de adutos. Nesta época outros colegas estavam também trabalhando com adutos, porém mais interessados em espectroscopia. Isto nos facilitava a troca de informações experimentais. Somava-se também, a experiência adquirida no trabalho de compostos em atmosfera inerte, durante o pós-doutoramento de Airoidi na Inglaterra.

Do levantamento bibliográfico feito ressaltava-se o livro de Mortimer, “*Reaction Heats and Bond Strengths*”<sup>8</sup>, não só por tratar de adutos, em um de seus capítulos, mas também enfocando também vários aspectos relacionados com a energética da ligação nos mesmos. Os adutos que “encaramos” eram os formados por cloretos de zinco, cádmio ou mercúrio e o trifenilfosfinóxido. Os metais eram sugestão de Krumholtz, e o trifenilfosfinóxido, do próprio Mortimer, que mencionava ser um ligante interessante para se estudar a ligação PO, já que formava adutos com vários haletos, inclusive com o zinco. Aproveitamos a oportunidade para mais uma vez agradecer ao amigo Jaim Lichtig, do IQ-USP, pela doação da trifenilfosfina, que sofreria a oxidação a fosfinóxido, já que o estoque desta matéria prima do IQ-Unicamp havia se esgotado. Ao Renato coube a incumbência de fazer funcionar o LKB, desenvolver as técnicas calorimétricas adequadas e a metodologia termoquímica para se trabalhar com os adutos. Este conjunto de atributos não foi fácil, pois nenhum de nós tinha qualquer experiência preliminar e a literatura nem sempre é clara em detalhes experimentais. Vale lembrar que o LKB foi desencachotado e montado por nós. Funcionou a duras penas com o auxílio do manual do fabricante. É inacreditável relatar, porém, que cerca de dois anos após, recebemos a visita de um técnico do representante da LKB aqui no Brasil, ... para montar o aparelho!

Quando as atividades calorimétricas já se encontravam em andamento com o LKB, chegava para a pós-graduação Afonso S. Gonçalves, bacharel em Brasília e docente da Universidade Federal do Piauí. Iniciou seu mestrado<sup>9</sup> com Airoidi, chegado há pouco de Londres. A tese tinha como objetivo o estudo dos adutos dos haletos da família do zinco com N-(2-piridil)acetamida. Aproveitando a sistemática estabelecida pelo Renato, o Afonso estendeu o estudo além dos cloretos, envolvendo-se com os brometos e iodetos. Determinou também a entalpia de formação do ligante através de calorimetria de combustão, feita em um instrumento da Escola Técnica Conselheiro Antônio Prado, em Campinas: um aparelho robusto recebido da antiga Alemanha Oriental e destinado a determinação do “poder calorífico” de combustíveis sólidos e líquidos.

Vale a pena aqui relatar o porquê do desencadeamento de nossa frutífera colaboração naquele momento. Contribuíram as afinidades de pensamentos, as origens acadêmicas e a consequente associação na implantação de novo laboratório. Em geral, o retorno do pós-doutorando implica em realizar um sonho de implantar uma linha de pesquisa independente, o que envolve quase sempre altos custos, além do fator tempo, com

desgaste dos envolvidos a ponto de chegar a aceitar a frustração do inatingível. Airoidi, com os pensamentos voltados para a química sintética inorgânica de compostos de baixo número de coordenação, resolveu aceitar o desafio, o que exigia uma ação imediata, e portanto, mais estimulante. Chagas, estava mais interessado nos aspectos físicos-químicos, porém muito envolvido na Administração do IQ-Unicamp. Mesmo assim teve início longa colaboração.

Voltemos agora para outros aspectos térmicos. Neste ínterim, ficamos conhecendo a técnica das *titulações termométricas*. Esta necessita de uma aparelhagem muito simples, consistindo de um calorímetro sem o circuito de calibração elétrica, possibilitando a titulação de espécies, que por outros métodos seria praticamente impossível, como por exemplo, fenol em alcatrão. Chagas convenceu Oswaldo E. S. Godinho a se interessar pela técnica, pois já tínhamos no laboratório uma bureta motorizada para adição contínua de reagente e o calorímetro. J. L. Macedo Costa, docente na Universidade de Maringá, iniciou seu mestrado com o intuito de desenvolver um método para titulação de azotetos insolúveis<sup>10</sup>. Muitos trabalhos foram posteriormente desenvolvidos nesta área por Godinho e colaboradores, gerando diversas publicações e inclusive uma indicação de Campinas no mapa mundi apresentado por Gaal em sua revisão<sup>11</sup>.

Após a defesa de tese de mestrado, Renato foi trabalhar na Escola Técnica Conselheiro Antônio Prado. Redigimos o artigo que foi submetido ao *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. No texto havia argumentos sobre a estimativa da entalpia da ligação Zn-O, que não era possível de ser obtida através de um ciclo termoquímico, já que os adutos decompunham-se ao aquecimento, sem sublimar. Um dos três “referees” não gostou de nossas considerações, pediu que as tirássemos e sugeriu que a entalpia da ligação fosse estimada, considerando que a entalpia molar de sublimação do aduto fosse igual à entalpia molar de sublimação ou de vaporização do ligante. Aquilo nos deixou intrigados. A nossa proposta não se enquadrava naquela do “referee”, pois na época só havia uma publicação sobre a determinação de entalpias de sublimação de adutos de haletos metálicos com tiouréia<sup>12</sup>, que dava para especular a respeito da origem da hipótese. O Bradley, que nos visitava, foi da mesma opinião. Mas como queríamos publicar o trabalho, acatamos a sugestão do “referee”, pois, na época, não era o que considerávamos a parte importante do trabalho. Finalmente, após certo tempo tínhamos o artigo foi publicado<sup>13</sup>. Alcançávamos o desejo de pertencer ao mundo da Termoquímica. No transito de cartas esquecemos de agradecer a sugestão do assessor. Entre a chegada do LKB e a publicação de 1979 decorreram quatro anos, o que demonstra as dificuldades de então. Em conclusão, com o artigo no *Dalton* marcamos o terreno.

A termoquímica dos adutos de haletos da família do zinco e bases orgânicas, contendo principalmente os átomos doadores de oxigênio e nitrogênio, prosseguiram a todo vapor. Entre 1974 a 1992, nove teses de Mestrado e seis de Doutorado foram defendidas neste campo no IQ-Unicamp. À esta altura, a hipótese sugerida pelo “referee” já se incorporava nas discussões. Questionamento de assessores à hipótese foram contornados com ligeiras argumentações e citações de artigos anteriores. Em 1979, Airoidi fez a Livre Docência trabalhando com adutos, tendo como ácidos os tricloreto de antimônio e bismuto com várias bases orgânicas oxigenadas, determinando a entalpia média da ligação elemento-oxigênio<sup>14</sup>. Estes ácidos são muito reativos e possibilitam a formação de compostos de estequiometria variável, sendo que a menor composição dava origem a adutos líquidos e de enorme estabilidade. A formação destes adutos foi depois comprovada através de titulações calorimétricas em solventes apróticos apolares<sup>15</sup>, e também, de uma forma interessante, através do estudo de ressonância magnética nuclear de carbono-13, onde os grupos metilas da N,N-

dimetilacetamida têm rotações impedidas devido à ligação formada entre o oxigênio e o antimônio<sup>16</sup>. Em um “bate-papo” com nosso colega Pedro O. Dustan Lozano, após o retorno do pós doutorado na Inglaterra, foi-lhe sugerido que entrasse nessa linha de pesquisa, defendendo mais tarde sua Livre Docência neste tema e continua ainda a trabalhar na termoquímica de adutos envolvendo arsênico, antimônio e bismuto.

O problema dos lantanídeos, começado pelo Renato, foi retomado em 1974 por Pedro L. O. Volpe, que iniciava, com Chagas, sua tese de doutorado. O Pedro já era mestre, na época, pelo ITA, São José dos Campos, e docente da Faculdade de Educação da Unicamp. A pesquisa caminhava muito lentamente, devido a seus compromissos didáticos. Com sua transferência para o IQ, os trabalhos foram acelerados. O enfoque ao problema foi através da técnica da *calorimetria por titulação* (ou como chamávamos “*titulação calorimétrica*”), desenvolvida por eminentes pesquisadores<sup>17</sup>. Aos dados obtidos, variação de entalpia em função do volume adicionado de titulante, ajustava-se, em um computador, uma função dependente dos parâmetros experimentais (volumes e concentrações), constante de equilíbrio e variação de entalpia molar. Os dois últimos parâmetros procurados eram variados até que a diferença entre a função gerada e os dados experimentais fosse mínima. Atualmente este cálculo é trivial, podendo ser feito em um micro-computador com uma planilha eletrônica, tipo “Origin” ou “Sigmaplot”. Naquela época o computador, Digital PDP-10, do Centro de Computação da Unicamp, era alimentado por cartões perfurados, porém, pouco depois, foram instalados terminais teletipos no IQ. Com o curso de computação o Volpe passou a escrever os programas linha por linha, os “experts” criavam mais dificuldades que ajudavam, pois era difícil colocar nas cabeças dos mesmos algo que “cheirasse” a Química. Por exemplo, em uma das etapas resolvia-se uma equação do 3º grau, pelo método de Newton-Raphson e já se tinha uma solução aproximada pelas próprias condições do problema (a concentração de um complexo formado é menor ou igual a concentração analítica do metal), sendo única e positiva. O pessoal da computação entendia que soluções negativas e complexas deveriam ser também consideradas. A sub-rotina disponível aumentava o tamanho do programa e o tempo de processamento. Ainda havia a burocracia que costuma cercar as “máquinas centrais”. Felizmente, Volpe se desvencilhou dos problemas e na “XVIII International Conference on Coordination Chemistry”, realizada em São Paulo em julho de 1977, apresentamos uma comunicação sobre este sistema<sup>18</sup>. O Volpe defendeu tese em 1978<sup>19</sup> e a metodologia foi utilizada em outros trabalhos envolvendo titulações calorimétricas, como na tese de mestrado de Josefa M. M. M. Lira, que tituló os haletos de antimônio e bismuto com bases, em meio aprótico<sup>20</sup>. Em 1984, Chagas e Yoshitaka Gushiken receberam da Fapesp um micro-computador e elaboraram um programa mais sofisticado, para calcular constantes de equilíbrio e entalpias, através de dados obtidos em de titulações calorimétricas. Os dados foram obtidos por Creusa M. M. Costa, docente da Universidade Estadual de Maringá, para sua tese de doutorado, orientada pelo Yoshitaka<sup>21,22</sup>.

Um colega da Faculdade de Engenharia de Alimentos nos procurou em 1977 para determinarmos o calor específico de concentrados de tomate. Julgávamos que fosse uma operação trivial no LKB, porém, para a nossa surpresa, foi uma frustração. O tempo de relaxação do calorímetro permitia a determinação de entalpias em processos que durassem no máximo oito minutos. As reações que havíamos estudado até o momento eram rápidas, no máximo um minuto. Após um pulso de calor de um minuto, dado pelo resistor de calibração, o concentrado de tomate demorava cerca de vinte minutos para entrar em equilíbrio! Não tínhamos nenhum outro recurso para tratar com um líquido tão pouco ortodoxo assim. Através da utilização da calorimetria de varredura diferencial (DSC) também não era

possível. A amostra apresentava fibras longas, que não cabiam nos recipientes de amostras do aparelho. Se estas fibras fossem separadas, a amostra já não seria representativa. Ficamos devendo ao colega... A partir deste caso, vimos a necessidade de se ter um calorímetro para determinações de entalpias em processos lentos. Havia já aparelhos comerciais disponíveis, fabricados pela própria LKB. Nesta época porém, já havíamos começado a pagar “a promessa do milagre brasileiro”. Os recursos para a pesquisa diminuíram bastante e era praticamente impossível importar algum equipamento, devido aos entraves burocráticos do governo. Resolvemos então tentar a construção de um calorímetro para processos lentos, tarefa que coube a José de A. Simoni, que iniciava seu doutorado com Chagas. Nosso modelo foi um calorímetro isotérmico de labirinto desenvolvido por Swietoslavsky na década de trinta<sup>23</sup>. O labirinto era uma serpentina por onde circula água, que havia sido inventado bem antes por Junker para utilização em calorímetros destinados a determinar “calores de combustão” de gases. Swietoslavsky o adaptou, utilizando termômetros e termopares em diversos estudos, como na cura do cimento, processo que leva vários dias. Com os termistores esperava-se um funcionamento melhor. Fato que aconteceu, servindo para determinar entalpias de vaporização e de adsorção, monitorar o crescimento de microrganismos, calores específicos de metais e, inclusive, o calor específico do concentrado de tomate! Essas determinações serviram de ponto de partida para outras “aventuras”. Simoni defendeu sua tese em 1985<sup>24</sup> e apesar dos inconvenientes de uma máquina feita em casa, sem os confortos de um “design” funcional e estético, mostrou-se versátil e confiável. Geraldo L. Rolim o utilizou em sua tese de doutorado, para determinar entalpias de vaporização de misturas de líquidos voláteis<sup>25</sup>.

Voltemos à “saga” dos adutos, afinal em 25 anos acontece muita coisa!

Na elaboração de sua tese de doutorado, defendida em 1981<sup>26</sup>, Ótom A. Oliveira, orientado por Airolti, fez fora da tese outro trabalho muito interessante. Foi um estudo comparativo de três técnicas para determinação das entalpias de decomposição dos adutos  $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_3\text{CCN}$  ( $n=1,2,3$ ). Havia já, inicialmente, uma determinação feita na Inglaterra, utilizando-se da DSC<sup>27</sup>. Nos EE. UU, determinou-se a mesma grandeza, através da pressão de vapor a várias temperaturas e equação de Van't Hoff, cujos valores eram bem diferentes<sup>28</sup>. Em nosso laboratório foi feita a determinação destas variações de entalpia através de calorimetria em solução. O nosso resultado, bem próximo dos obtidos pelas medidas de pressão de vapor, pode ser considerado mais exato e preciso que os anteriores, apesar dos desvios indicados serem maiores. Os autores dos trabalhos anteriores ou não calcularam os desvios ou os subestimaram. O mais interessante é que este talvez seja o único trabalho na literatura que compara estas três técnicas para determinação de entalpias em um mesmo sistema e mostra as vantagens superiores da calorimetria<sup>29,30</sup>.

Em 1983 publicamos em Química Nova dois artigos sobre adutos<sup>31,32</sup>. Em um deles, *A Química de Adutos no Brasil: de 1934 a 1981*, foi feito um levantamento histórico da área. Em ambos consideramos *aduto* como sendo um composto neutro formado por um ácido e uma base de Lewis (um aceitador e um doador de pares eletrônicos, respectivamente), sendo ambas espécies neutras. Os compostos formados podem estar em qualquer estado, inclusive em solução. Obviamente, esta definição excluía muitos compostos de coordenação chamados de adutos, porém, envolvendo íons. Ora, a definição adotada sem ser absoluta ou rígida, tinha a função de limitar o tema. No entanto, foi um dos assuntos mais polêmicos que publicamos. Fomos, durante um bom tempo, nos diversos lugares do Brasil que cada um de nós esteve, interpelados por esta definição, a qual não permitia que determinados compostos (e autores) figurassem no citado artigo. Vimos também como Química Nova era já uma revista importante!

Ao deixar a Diretoria do IQ-Unicamp em 1982, Chagas resolveu fazer a Livre Docência<sup>33</sup>. Os regulamentos da Unicamp permitiam que a tese fosse uma revisão das publicações. Da junção dos dados termoquímicos dos adutos, estudados no laboratório até aquele momento (cerca de 80), procuramos alguma correlação entre as entalpias de ligação metal-oxigênio e outros dados experimentais. Assim encontramos que a entalpia da ligação metal-oxigênio era uma função linear da entalpia reticular do aduto e essa linearidade estava associada a um ciclo termoquímico, que permitia prever o coeficiente angular da reta. Esta correlação trazia mais uma justificativa à hipótese já várias vezes mencionada, porém era uma justificativa estatística, não química. Nesta época, Mortimer<sup>8</sup>, publicou dois trabalhos sobre a hipótese que o “anonymous referee” havia sugerido<sup>34,35</sup>. Agora já não tínhamos dúvida quem havia sido aquele assessor! O Mortimer prestava dois auxílios à distância: um através do livro e outro através do parecer. Em uma das publicações ele fundamenta melhor a hipótese, acrescentando mais dados sobre entalpias de sublimação de adutos termicamente estáveis. Em outro faz uma revisão sobre a termoquímica dos adutos, citando nossos trabalhos (apesar dos erros de nome e de páginas nas referências). O trabalho da Livre Docência, defendida em 1987, foi publicado em 1989<sup>36</sup>.

Neste ínterim, no começo de 1985, Maria L. C. Silva defendia a tese de doutorado com Airolti, versando inicialmente sobre adutos de haletos da família do zinco com ligantes heterocíclicos aromáticos<sup>37</sup>. Neste trabalho, o mesmo estendeu-se também aos respectivos ligantes oxigenados, os N-óxidos, determinando inclusive a entalpia de formação dessas bases através da calorimetria de combustão. O manuscrito referente a esta parte da tese foi enviado um ano depois para o *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* e, como sempre, ficamos na expectativa do parecer do relator. Dois meses depois trouxe longa argumentação, com ênfase nas partes relativas às determinações de entalpias de formação dos ligantes, e concluía que o artigo não poderia ser aceito como estava. Fato curioso é que o parecer estava acompanhado por carta, onde o “referee” se identificava, e que explicava em detalhes sua discordância nas determinações, ... porque estava trabalhando com os mesmos ligantes! Embora sendo um dos mais conceituados pesquisadores neste campo, não tinha explicações do porquê dos resultados divergentes das determinações das entalpias de combustão. Ali conhecíamos o parecer de G. Pilcher, da Universidade de Manchester, Inglaterra. Mencionava que poderíamos discutir pessoalmente em julho daquele ano (1986), por ocasião da *Conference on Chemical Thermodynamics*, em Lisboa, patrocinada pela IUPAC. Através das conexões com pesquisadores portugueses, organizadores do congresso, principalmente J. A. Martinho Simões, Pilcher sabia da participação de Airolti, numa sessão sobre termoquímica. A apresentação foi rápida, sem formalidades, fizemos neste congresso uma excelente amizade e tivemos oportunidade de estabelecer longas discussões a respeito da “devil” piridina-N-óxido, como dizia Pilcher. Combinamos tudo, a entalpia de formação da “devil”, seria feita em Campinas através de oxidação em solução, utilizando-se de uma reação altamente favorável do ponto de vista cinético. Foi encarregado para esta função um aluno de iniciação científica, Lídamo J. Gonçalves, que obteve sucesso nas várias determinações calorimétricas e, Pilcher confessou mais tarde, por carta, que nossos resultados eram melhores que aqueles obtidos em seu laboratório em Manchester. A Conferência de Lisboa satisfazia a nossa curiosidade em conhecer as pessoas, cujos nomes líamos em artigos ou livros, e, ao mesmo tempo, este fechado círculo queria saber também quem éramos. Ao ser apresentado para H.A. Skinner, famoso por desenvolver vários aspectos da termoquímica de organometálicos, fixou bem no crachá e disse: “conheço muito bem os vossos trabalhos”, talvez querendo dizer, “fui muitas vezes “referee” das suas publicações”. C.T. Mortimer demonstrava grande interesse pelos

nossos resultados. Em sua apresentação discorreu sobre os mesmos, já anteriormente citados em suas revisões, deixando claro que os adutos eram um campo bastante ilustrativo da energética de ligações, e enfaticamente incentivava a continuidade desta linha de pesquisa. No corredor, mencionava-nos ainda que encontrara-se, recentemente, com o amigo J. Miller, então docente do IQ-Unicamp, numa das suas visitas à Inglaterra. Assim, tornávamo-nos fisicamente conhecidos deste mundo termoquímico, que causava interrogações relacionadas de como e com quem havíamos aprendido a difícil arte de trabalhar em calorimetria. A surpresa maior era sempre estampada nos interlocutores, quando ficavam sabendo que o fizemos sem a cooperação com outros grupos. Voltando ao assunto inicial, após as correções devidas o trabalho foi publicado<sup>38</sup>.

Como decorrência da correlação estatística, obtida na Livre Docência de Chagas, ficou claro para nós que todas as entalpias de ligação que havíamos encontrado, baseadas na hipótese de que a entalpia de sublimação do aduto era igual à do ligante, estavam relativamente corretas. As comparações entre as diferentes entalpias da ligação do metal com oxigênio ou nitrogênio poderiam ser feitas com toda segurança. Se houvesse um desvio, este seria constante e aos valores deveriam ser somados ou subtraídos um mesmo termo; e, tendo em vista o trabalho de Mortimer, possivelmente seria nulo. Precisávamos determinar, de forma “absoluta” a entalpia de ligação metal-ligante em pelo menos um aduto. Se apresentasse o mesmo valor encontrado com a hipótese, então todos os outros estariam corretos. Caso contrário, a diferença deveria ser aproximadamente a mesma em todos os outros. Para tal, deveríamos procurar um outro esquema alternativo, experimental ou teórico, para determinar a energia de ligação.

Um dos esquemas experimentais consistiu na tese de mestrado de Geraldo L. Rolim, orientado por Chagas: determinar a constante de equilíbrio e a entalpia na interação entre o cloreto de zinco e a dma em um solvente pouco solvatante, através da técnica das titulações calorimétricas<sup>39</sup>. Esta comparação entre as interações em solventes pouco solvantes e em fases gasosa, nos poucos casos onde é possível de serem feitas, têm-se mostrado próximas<sup>40</sup>. O solvente pouco solvatante escolhido foi o 1,2-dicloroetano (dce), bastante utilizado em estudos de interações ácido-base, porém ele não se mostrou tão bem comportado como descreviam<sup>41,42</sup>. A entalpia de molhagem do cloreto de zinco sólido mostrou-se elevada, sendo igual a -17,1 kJ/mol, a entalpia de dissolução, -38,1 kJ/mol, e a entropia de dissolução, -7,38 J/K mol<sup>43</sup>. A titulação do cloreto de zinco com a dma mostrou que o aduto estava praticamente dissociado nesse meio. Os resultados foram interessantes e ao mesmo tempo decepcionantes. Nada do esperado!

Neste meio tempo, contactamos os químicos teóricos para ver se podiam ajudar. Ao falar em zinco, se espantavam e reconheciam que a Química Quântica não era assim tão “poderosa”, pois, na época, não havia parâmetros eletrônicos disponíveis para o zinco, que pudessem servir para um cálculo de energia de ligação. Conhecíamos já, há muito tempo, o livro de Sanderson, *Chemical Bond and Bond Energy*<sup>14</sup>. A terceira edição, de 1983, intitulava-se *Polar Covalence*<sup>45</sup>. Apresenta um método semi-empírico para cálculos de entalpia de ligação, que havia sido utilizado na tese de Livre Docência de Chagas, porém sem convencer muito bem. O próprio Sanderson reconhecia que não era possível aplicá-lo em compostos de coordenação. Mas, por que não tentar melhorar o método e aplicá-lo nesta vasta categoria de compostos? Os fundamentos baseavam-se nas idéias de Pauling sobre a ligação química. Em qualquer composto cuja estrutura pudesse ser descrita como um híbrido de ressonância entre várias estruturas canônicas, poder-se-ia aplicar também o método de Sanderson. A descrição dos adutos, nestes termos, provocaria a solução do problema, em princípio. Porém, não era tão fácil assim, pois havia necessidade de se estimar a ordem de ligação Zn-O e nem

sabíamos que rumo tomar. Tudo culminou para isso assim: em 1989, no *Angewandte Chemie*, Haaland, da Noruega, publica um belíssimo artigo sobre as ligações dativas<sup>46</sup>. Muitos autores já haviam anteriormente discutido da necessidade ou não de se postular o modelo de ligação dativa e a balança parecia pender contra ela. Haaland, em favor deste modelo, trouxe novos dados e argumentos, estruturais e energéticos, baseados principalmente em adutos, inclusive de zinco .... Era o que faltava. Com os dados e as atribuições apresentadas neste artigo, e em outros dados da literatura, pudemos estimar a ordem da ligação Zn-O no aduto de cloreto de zinco com dma, cuja estrutura molecular, por difração de raios X, já era bem conhecida<sup>47</sup>. Por outro lado, a termoquímica do complexo de zinco com acetilacetona (2,4-pentanodiona), Zn(pd)<sub>2</sub>, que apresenta uma distância Zn-O próxima à do aduto ZnCl<sub>2</sub>.dma, 196 e 197 pm, respectivamente, já tinha sido estudada em nosso laboratório<sup>48</sup> e por outro grupo, constituído pelo nosso amigo do Porto (Portugal), Ribeiro da Silva, e Pilcher, de Manchester, e Irving, da Universidade de Surrey (Inglaterra)<sup>49</sup>, o que permitiria a calibração do método de Sanderson. Evanise F. Lot, docente da Universidade Federal do Ceará, que estava chegando ao nosso laboratório para fazer seu doutorado, com Chagas, ficou com este problema.

Um outro caminho foi se delineando juntamente com este. Tomamos conhecimento de uma publicação em que se fazia o cálculo da energia necessária para se formar, em um líquido, um mol de cavidades do tamanho de uma molécula do soluto, a partir do conhecimento da tensão superficial do solvente e de sua derivada com a temperatura. Da equipe fazia parte Moura Ramos, de Lisboa. Na época achamos aquilo interessante, porém não entendíamos muito bem certos detalhes da teoria, proposta anteriormente por Halicioglu e Sinanoglu<sup>50</sup>. Quanto da estada de um de nós (Chagas) em Lisboa, em 1986, tivemos oportunidade de conversar com o Moura Ramos sobre este cálculo e ele nos mostrou inclusive os progressos feitos nesse meio tempo. A “teoria da bolha”, como passamos a chama-la, passou a ser uma outra oportunidade para se testar a hipótese dos adutos. Geraldo já havia tentado um cálculo com ela, em sua tese de mestrado, porém os resultados não foram muito convincentes. Com as melhorias introduzidas por Moura Ramos e seu grupo, publicadas em 1988 e 1990<sup>51,52</sup>, foi possível a Evanise utilizá-las também no doutorado.

Evanise defendeu a tese em 1992<sup>53</sup>, foi uma espécie de marco final na questão dos adutos. Os resultados encontrados através da teoria de Sanderson e da “teoria da bolha”, confirmaram plenamente a hipótese (hip) de que a entalpia de sublimação do aduto é igual à do ligante puro. Para a ligação Zn-O encontraram-se os valores (em kJ/mol): 139 (hip.), 147 (“teoria da bolha”) e 146 (Sanderson). Para a entalpia de sublimação do aduto (em kJ/mol), 46, sendo o valor experimental do ligante puro, dma, 45,6. Em todos os casos calculados, os desvios estimados são de ±15 kJ/mol<sup>54</sup>.

Nosso interesse pela “teoria da bolha” foi além do que aquele uso para os adutos. Cogitamos em explorar os efeitos interativos que ocorrem entre moléculas de um soluto, dispersas em um solvente aprótico, que por sua vez seria o portador da bolha. Sirlei Roca desenvolveu o trabalho de mestrado, orientada por Airoldi<sup>55</sup>, baseando-se na dissolução de ésteres orgânicos, escolhidos convenientemente, em n-hexano e 1,2-dicloroetano. As entalpias de dissolução foram determinadas calorimetricamente, cujos dados experimentais ajustaram-se aos modelos propostos. Os ciclos termoquímicos permitiram estabelecer correlações importantes, relacionadas com o tamanho da cadeia carbônica do éster e ainda, através dos dados obtidos, propor também uma correlação que permite a determinação de entalpias de vaporização dos ésteres, cujo efeito interativo das moléculas do soluto no solvente aprótico pode aproximar-se dos mesmos efeitos existentes, nestas moléculas, quando estão no estado de vapor<sup>56</sup>.

O trabalho com adutos foi estendido a quelatos neutros, com a participação dos elementos da família do zinco e fósforo, possibilitando a determinação da entalpia média de ligação elemento-ligante, além de estabelecer correlações interessantes. Esta sistematização de coleta e estudo dos dados, que fomos aprendendo, permitiu que a mesma fosse ampliada a outros temas, envolvendo equilíbrios de fases, troca iônica, adsorção de cátions em suportes modificados, intercalação de moléculas em compostos lamelares, etc. Esta diversificação de interesses teve um desdobramento importante, que foi o direcionamento ao estudo de um sólido suspenso em um meio líquido, que denominamos de sistemas heterogêneos, para distinguir dos anteriormente estudados, onde no estado final formase quase sempre um líquido homogêneo. Na grande maioria dos casos, as titulações calorimétricas, permitem a obtenção de efeitos interativos importantes na interface sólido-líquido. Porém antes de prosseguir, façamos mais uma pausa.

Desde que W. Perkin, no século passado, na Inglaterra, sintetizou o primeiro corante, os químicos voltaram-se cada vez mais para a Indústria e para a Medicina - a indústria farmacêutica foi gerada pela indústria química - preocupando-se cada vez menos com a Agricultura e com a Mineração, ... e daí também com a Natureza. Diziam Rossini que, em música, "quando se volta às origens se faz progresso", e como a Química trata da harmonia molecular, resolvemos seguir este conselho. Começamos a ler sobre este outro lado esquecido pelos químicos e descobrimos problemas interessantes, principalmente no solo. Começamos então a lidar com a terra onde pisamos.

Estudando os efeitos de adsorção em óxidos, Airoidi orientou, em 1985, o mestrado de Luís S. Santos Jr.. A adsorção de moléculas orgânicas polares sobre a superfície de sílica gel, via titulação calorimétrica aliada à determinações cromatográficas. A idéia era obter dados quantitativos sobre este tipo de interação, cuja superfície inorgânica polimérica deveria dar informações de como comportavam-se os óxidos, que na verdade são os mesmos existentes na Natureza. Neste processo interativo, a determinação quantitativa do soluto reagente era uma tarefa que só seria contornada através de associação de técnicas. Enfim, o estudo deste problema mostrou que o aspecto mais importante que realmente governa as reações na superfície do sólido são as interações ácido-base<sup>57,58</sup>.

Um fato marcante relacionado com a superfície de óxidos é a presença de grupos OH reativos, sensíveis às reações químicas. Os mesmos facilitam a imobilização de moléculas orgânicas nestas superfícies, as quais podem desempenhar funções importantes, como por exemplo, adsorver cátions de um determinado solvente que necessita ser purificado. Esses efeitos interativos nas sílicas funcionalizadas foram estudados através de titulações calorimétricas. As teses desenvolvidas neste campo possibilitaram a obtenção de correlações termodinâmicas importantes relacionados às propriedades de adsorção. Dentro desta linha, também, outros trocadores inorgânicos sintéticos foram isolados e estudados. Efeitos observáveis bem mais pronunciados que os de troca iônica, acontecem na intercalação de moléculas polares, que apresentam um ou mais centros básicos, em compostos lamelares sintéticos. Várias correlações relacionam os efeitos entálpicos com as propriedades das moléculas intercalantes e mesmo com o afastamento lamelar<sup>59</sup>.

Estudos de adsorção em argilas tiveram início com o doutorado do Aluisio S. Reis, junior [sic], orientado por Chagas<sup>60</sup>. Foi utilizada uma amostra de caulinita de São Simão (SP), cedida por Antônio Carlos Moniz, do Instituto Agrônomo de Campinas. Esta, tornada monoiónica, foi suspensa em hexano e depois titulada calorimetricamente com dma e piridina. O instrumento utilizado agora foi o THAM ("Thermal Activity Monitor"), um sofisticado sistema microcalorimétrico, adquirido em 1988 com um auxílio do PADCT-CNPq, adequado a processos lentos e operando com pequenas quantidades de amostra, e que foi também desenvolvido em Lund, por Wadsö

e Suurkuusk. Voltando à argila, foi possível mapear, energeticamente, de forma ainda não muito precisa, os centros ácidos da superfície do sólido<sup>61</sup>. Muitos problemas de ordem conceitual acabaram surgindo também, devido a heterogeneidade da superfície, não permitindo o uso do modelo de Langmuir, o que foi mostrado na tese de mestrado de Euler M. Lage, orientada por Chagas<sup>62</sup>. Uma amostra de esmectita de Boa Vista (PB) está sendo estudada, pelas mesmas técnicas, por Anísio de Souza Filho, orientado por Simoni. O objetivo é determinar a entalpia de interação entre os centros ácidos das argilas e centros básicos de moléculas orgânicas típicas, interessantes também como sondas espectroscópicas para "revelar os segredos da argila".

Os solos acabaram por entrar em cena diretamente no trabalho desenvolvido por Silvana A. M. Critter, durante as teses de mestrado e doutorado, orientadas por Airoidi<sup>63,64</sup>, mostrando ser realmente de uma riqueza incalculável, tanto no mundo das propriedades químicas em si, como também, no que se refere à população microbiana. Esta é formada quase que exclusivamente de bactérias e fungos, os quais têm a capacidade de degradar fontes de carbono, sendo mais sensível a glicose. Este processo foi seguido pelo THAM, envolvendo um registro temporal que, em alguns casos, atingiram duas semanas. Os herbicidas e fungicidas atuam drasticamente, impedindo o crescimento microbiano, mesmo estimulado por uma fonte de glicose, umidade e sulfato de amônio. Este trabalho teve a participação efetiva de Sueli Freitas, do Setor de Microbiologia do Solo do Instituto Agrônomo de Campinas. Caso interessante pode ser relatado no estudo da aplicação em solo, do sulfato de cobre, largamente usado em pulverizações de frutas na região. Os dados comprovam sua ação sobre a população microbiana, seguindo uma cinética ajustável a um modelo teórico, em que uma substância química causa efeitos nocivos ao solo. Este mesmo comportamento é também verificado com herbicidas e fungicidas, porém em escala diferenciada. Nas comparações estabelecidas com vários solos da região, os mais ricos do ponto de vista agriculturável, contêm maior população microbiana. Do ponto de vista de troca iônica, esta propriedade é bastante pronunciada, uma vez que quase invariavelmente os solos brasileiros são ácidos, facilitando este processo. Os vários ensaios indicam que o processo é altamente favorável do ponto de vista termodinâmico para cátions mais duros, no sentido de Pearson.

Através de artigos publicados na literatura, por nós e por grupos de termoquímica de Portugal (Lisboa e Porto), mutuamente fomos tomando interesse pelos trabalhos realizados dos dois lados do Atlântico. Primeiramente nos aproximamos através da troca de correspondência, depois, em 1982, Airoidi visitou-os, através do Convênio bilateral CNPq(Brasil)/JNICT(Portugal). Nesta primeira viagem tivemos oportunidade de entrar em contato com os principais pesquisadores de Lisboa, Porto e Coimbra, onde conferências foram proferidas. Em 1985, recebemos a visita de J. A. Martinho Simões (então no Instituto Superior Técnico, Lisboa), que ministrou uma disciplina de pós-graduação, em 1986, a *Conference on Chemical Thermodynamics*, acima mencionada, e em 1987, Chagas esteve em Lisboa, iniciando efetivamente uma colaboração científica. Outras visitas mútuas continuaram, envolvendo inclusive M. V. Ribeiro da Silva, da Universidade do Porto, que proferira uma conferência no III Simpósio de Química Inorgânica, realizado na Unicamp, em dezembro de 1986, e um estágio de pós-doutoramento de Simoni em Lisboa. Apesar dos interesses serem diferentes, os problemas termoquímicos comuns, referente à estimativa de propriedades termodinâmicas de compostos de coordenação e organometálicos, nos aproximaram, resultando em várias publicações nesta área<sup>65</sup>. Destaca-se aqui que, no momento, os grupos de Lisboa e do Porto estão entre os mais importantes da Europa.

Pode o leitor notar que os adutos constituem a linha tronco desta jornada, da qual foram surgindo vários ramais. Uma

revisão (mais científica, é claro) da maioria dos trabalhos aqui relatados, poderá ser encontrada pelo leitor na ref. <sup>66</sup>.

## À GUIA DE CONCLUSÃO

Alguns dos nossos estudantes permaneceram no IQ-Unicamp, agora como docentes: Renato Atílio Jorge, Pedro Luiz Onofre Volpe, Michel Namora Filho e José de Alencar Simoni. Michel permaneceu entre nós por pouco tempo, indo para a indústria, onde ocupa hoje posição de destaque em uma multinacional. Renato, cujo doutorado, com Chagas, foi sobre troca iônica envolvendo pectinatos de alumínio, um problema inspirado na questão do alumínio no solo e sua toxicidade às plantas, passou oito anos como Prefeito da Unicamp, voltando depois ao laboratório, trabalhando com o efeito do alumínio nas plantas, onde tem obtido resultados interessantes. Volpe, após seu pós-doutorado com Beezer, na Inglaterra em 1984-5, tem se dedicado à termoquímica de micelas e aplicações biológicas de calorimetria. Simoni, após seu pós-doutorado com Martinho Simões, em Lisboa, trabalhando em foto-calorimetria, tem se dedicado principalmente a termoquímica da adsorção, em argilas e outros materiais, destacando-se a grande facilidade que possui em adaptar a parte instrumental ao sistema em estudo. Watson Loh, também docente do IQ-Unicamp, ex-doutorando de Pedro Volpe, segue na "hierarquia familiar" como sendo nosso "neto" acadêmico, e também foi "ex-pós-doc" de Beezer. O seu interesse está direcionado ao estudo de aspectos envolvendo a termoquímica de micelas e propriedades de partição de soluto entre solventes. Neste seguimento familiar, os estudantes de Watson constituem a quarta "geração termoquímica" do IQ-Unicamp. Dos nossos ex-alunos que estão em outras universidades não iremos comentar por falta de espaço. Alguns se tornaram administradores (diretores, pró-reitores, etc.), porém outros ainda continuam trabalhando com termoquímica.

No período de 1976 a 1996, foram defendidas as teses: Renato Atílio Jorge (1976, M; 1985, D)  
Afonso Sena Gonçalves (1976, M; 1985, D)  
Michel Namora Filho (1977, M)  
Francisco Santos Dias (1977, M)  
José de Alencar Simoni (1978, M; 1985, D)  
Pedro L. O. Volpe (1978 M)  
José Cláudio de Queiroz (1979, M; 1983, D)  
Francisco Pereira Assunção (1980, D)  
Josefa Marileide Moura de Menezes Lira (1981, M)  
Otom Anselmo de Oliveira (1981, D)  
José Geraldo de Paiva Espínola (1984, D)  
Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva (1985, D)  
Maria Rita de Moraes Chaves Santos (1985, M; 1992, D)  
Luiz de Sousa Santos Júnior (1985, M; 1992, D)  
Antonio Gouveia de Souza (1986, D)  
Edésio Fernandes da Costa Alcântara (1987, M; 1994, D)  
Geraldo Leite Rolim (1987, M; 1992, D)  
Severino Francisco de Oliveira (1990, D)  
Edemir Antonio Digiampietri (1990, M)  
Carlos Ramon Franco (1990, M; 1996, D))  
Silvana Auxiliadora Missola Critter (1991, M; 1996, D)  
Evanise Frota Lot (1992, D)  
Aluísio Sousa Reis, junior (1992, D)  
Sirlei Roca (1992, M; 1996, D)  
Antonio Reinaldo Cestari (1992, M; 1996, D)  
Euler Martins Lage (1995, M)

## AGRADECIMENTOS

Deixamos aqui aos nossos estudantes nossos agradecimentos e a nossa gratidão, pois sem eles nada teria sido possível. Apesar da vida continuar, nossas saudades do José L. M. Costa (FUEM), Afonso S. Gonçalves (UFPI) e do Geraldo L. Rolim

(UnB). Agradecemos também aos colegas do IQ-Unicamp, com os quais tivemos oportunidade de trabalhar, muitos dos quais não foram aqui citados, e aos assessores anônimos do Brasil e do exterior, que sempre colaboraram com suas críticas e pareceres. À Administração do IQ e da Unicamp e ao CNPq, FINEP, CAPES e Fapesp, assim também à JNICT (Portugal), agradecemos pela colaboração e ajuda financeira.

Nosso muito obrigado a todos.

## REFERÊNCIAS

1. Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **1992**, 15,1.
2. Airolidi, C.; *Tese de Doutorado*, I. Q. Unicamp; Campinas 1970.
3. Chagas, A. P.; *Tese de Doutorado*, I. Q. USP, São Paulo, 1972.
4. Forsberg, J. H.; Moeller, T.; *Inorg. Chem.* 1969, 4, 889.
5. Forsberg, J. H.; Ph. D. thesis, University of Illinois, 1968.
6. Brenner, A.; *J. Electrochem. Soc.* **1965**, 112, 611.
7. Jorge, R. A.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q. Unicamp, Campinas 1976.
8. Mortimer, C. T.; *Reactions heats and bond strengths*; Pergamon Press, New York 1962.
9. Gonçalves, A. S.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q. Unicamp, Campinas 1976.
10. Costa, J. L. M.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q. Unicamp, Campinas 1976.
11. Gaal, F. F.; *Analyst* **1987**, 112, 739.
12. Ashcroft, S. J.; *J. Chem. Soc.(A)* **1970**, 1020.
13. Jorge, R. A.; Airolidi, C.; Chagas, A. P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 159.
14. Airolidi, C.; *Tese de Livre Docência*, I. Q. Unicamp 1979.
15. Airolidi, C.; Volpe, P. L. O., Lira, J. M. M. M.; *Polyhedron* **1983**, 2, 1125.
16. Fujiwara, F.; Airolidi, C.; *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1640.
17. Para um visão abrangente da técnica vide Eatough, D. J.; Christensen, J. J.; Izatt, R. M.; *Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry* (rev. ed.), Brigham Young University Press, Provo (Utah) 1974.
18. Airolidi, C.; Chagas, A. P.; Volpe, P. L. O.; XVIII International Conference on Coordination Chemistry, São Paulo, July 1977.
19. Volpe, P. L. O.; *Tese de Doutorado*, I. Q. Unicamp, Campinas 1978.
20. Lira, Josefa M. M. M.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q. Unicamp, Campinas.
21. Gushikem, Y.; Chagas, A. P.; Costa, C. M. M.; *Quim. Nova* **1986**, 9, 129.
22. Costa, C. M. M.; Gushikem, Y.; Chagas, A. P.; *Thermochim. Acta* **1986**, 107, 299.
23. Swietoslavsky, W.; *Microcalorimetry*; Rheinhold Publishing Corporation, New York 1946.
24. Simoni, J. de A.; *Tese de Doutorado*, I. Q. Unicamp, Campinas 1985.
25. Rolim, G. L.; *Tese de Doutorado*, I. Q. Unicamp, Campinas 1992.
26. Oliveira, O. A.; *Preparação*, Tese de Doutorado, I. Q. Unicamp, Campinas 1981.
27. Beech, G.; Maar, G.; Ashcroft, S. J.; *J. Chem. Soc.* **1970**, 2903.
28. Maguire, J. A.; Banewicz, J. J.; Ragan, C. L.; *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, 9, 821.
29. Airolidi, C.; Chagas, A. P.; Oliveira, O. A.; *J. Chem. Thermodyn.* **1983**, 15, 153.
30. Airolidi, C.; Chagas, A. P.; Oliveira, O. A.; *Quim. Nova*, **1983**, 6, 82.
31. Airolidi, C.; Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **1983**, 6, 13.
32. Airolidi, C.; Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **1983**, 6, 60.

33. Chagas, A. P.; *Tese de Livre Docência*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1986.
34. Burkinshaw, P. M.; Mortimer, C. T.; *Coord. Chem. Rev.*; **1983**, *48*, 401.
35. Burkinshaw, P. M.; Mortimer, C. T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 75.
36. Chagas, A. P.; Airoidi; *Polihedron* **1989**, *8*, 1093.
37. Silva, M. L. C. P.; *Tese de Doutorado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1985.
38. Silva, M. L. C. P.; Chagas, A. P.; Airoidi; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2113.
39. Rolim, G. L.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1987.
40. Gur'yanova, e. N.; Goldshtein, I. P.; Romm, I. P.; *Donor-Acceptor Bond*, J. Wiley & sons, New York, and Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1975.
41. Gutmann, V.; *Coordination Chemistry in Non-aqueous Solutions*, Springer Verlag, New York, 1968.
42. Olofsson, G.; Olofsson, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7231.
43. Rolim, G. L.; Simoni, J. de A.; Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, *1*, 95.
44. Sanderson, R. T.; *Chemical Bonds and Bond Energy* (2nd. ed.), Academic Press, New York 1976.
45. Sanderson, R. T.; *Polar Covalence*, Academic Press, New York 1976.
46. Haaland, A.; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.* **1989**, *28*, 992.
47. Herceg, M.; Fischer, J.; *Acta Cryst.* **1934**, *330*, 1289.
48. Airoidi, C.; *Termochim. Acta* **1985**, *90*, 343.
49. Silva, M. A. V. R. da; Pilcher, G.; Irving, R. J.; *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *20*, 95.
50. Halicioglu, T.; Sinanoglu, O.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*; **1969**, *158*, 308.
51. Ramos, J. J. M.; Dionísio, M. S.; Gonçalves, R. C.; Diogo, H. P.; *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2894.
52. Dionísio, M. S.; Ramos, J. J. M.; Gonçalves, R. M.; *Can. J. Chem.* 1090, *68*, 1937.
53. Lot, E. F.; *Tese de Doutorado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1992.
54. Lot, E. F.; Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *Polihedron* 1994, *13*, 27.
55. Roca, S.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1992.
56. Roca, S.; Chagas, A. P.; Airoidi, C.; *J. Solution Chem.* **1995**, *24*, 39.
57. Santos Jr., L. S.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1985.
58. Airoidi, C.; Santos Jr.; L. S.; *Thermochim. Acta* **1984**, *104*, 111.
59. Roca, S.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem* **1996**, *6*, 1963.
60. Reis, jr.; A. S.; *Tese de Doutorado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1992.
61. Reis, jr.; A. S.; Simoni, J. de A.; Chagas, A. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 1.
62. Lage, E. M.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1995.
63. Critter, S. A. M.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1991.
64. Critter, S. A. M.; *Tese de Doutorado*, I. Q.; Unicamp, Campinas 1996.
65. dentre outras: Dias, A. R.; Simões, J. A. M.; Teixeira, C.; Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *Polyhedron* **1991**, *10*, 1433.
66. Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 20.