



Avaliação da sustentabilidade nas lajes do tipo Bubbledeck



Instituto Politécnico da Bahia

Politécnica

Ano 8 Edição Trimestral Março de 2015 ISSN 1809 8169

21E



Análise com fluido dinâmica computacional na engenharia



Gestão integrada e sustentável: novo paradigma para os resíduos sólidos urbanos no Brasil e na Bahia



Um Prêmio Nobel de pai para filho e a celebração do centenário da cristalografia de raios x



Um Prêmio Nobel de pai para filho e a celebração do centenário da cristalografia de raios x

Marcio Luis Ferreira Nascimento

Abstract: The International Year of Crystallography is an important event promoted in the year 2014 by decision of the United Nations General Assembly. In recognition of the importance of crystallography for understanding the nature and impact of science in today's world is presented a brief history of its main characters and discoveries. In particular, the division of a Nobel Prize between father and son who, by the way, was so far the youngest to receive such honor.

Resumo: O Ano Internacional da Cristalografia é marcado por um importante evento promovido no ano de 2014 por decisão da Assembleia Geral das Nações Unidas. Em reconhecimento à importância da cristalografia para a compreensão da natureza e ao impacto dessa ciência no mundo de hoje é apresentado um breve histórico de seus principais personagens e descobertas. Em particular, houve a divisão de um Prêmio Nobel entre pai e filho, que por sinal foi até hoje o mais jovem a receber tal honraria.

Keywords: X Rays, Crystallography, Engineering, Science, Physics, Nobel Prize

Palavras-chave: Raios X, Cristalografia, Engenharia, Ciência, Física, Prêmio Nobel

1. Introdução

O ano de 2014 é considerado o Ano Internacional da Cristalografia segundo as Nações Unidas, pois há cem anos pai e filho descobriram como identificar a estrutura dos átomos e moléculas que compõem boa parte da matéria (dita sólida) a partir do uso dos raios X. Ambos foram agraciados com o Prêmio Nobel e fundaram um ramo de pesquisas

denominado simplesmente de cristalografia, componente curricular fundamental para a ciência e a engenharia modernas bem como para o futuro do planeta.

Mais precisamente, a data é uma homenagem ao centenário do descobrimento da chamada “Cristalografia de Raios X”, que permite

estudar e analisar a estrutura dos cristais e suas aplicações, graças aos trabalhos dos Prêmios Nobel William Henry Bragg (1862-1942, pai) e William Lawrence Bragg (1890-

1971, filho). Ambos se basearam nas espantosas descobertas do também Prêmio Nobel Max Theodor Felix von Laue (1879-1960), Figura 1.

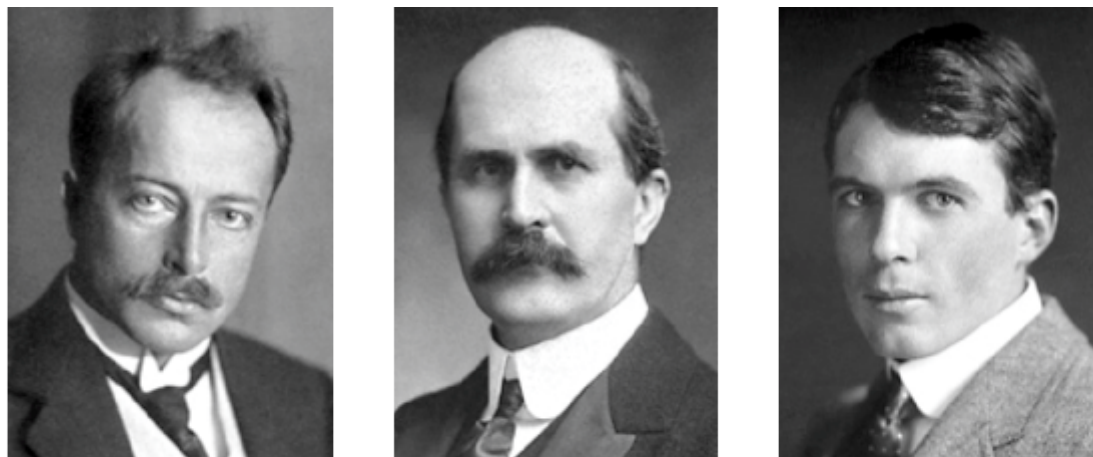


Figura 1. Esquerda: Max Theodor Felix von Laue (1879-1960). Centro: Sir William Henry Bragg (1862-1942). Direita: Sir William Lawrence Bragg (1890-1971). Retratos oficiais ao receberem os respectivos Prêmios Nobel de Física em 1914 e 1915: www.nobelprize.org.

De acordo com Thomas [1], tudo começou no verão de 1912, quando um recém-graduado em física de 22 anos foi visitar a família nas férias. Seu pai, o também físico William H. Bragg havia lido uma correspondência científica descrevendo uma dramática descoberta do pesquisador

alemão Max von Laue [2]. Esta consistia nas primeiras observações dos colegas alemães Walter Friedrich e Paul Knipping a respeito do fenômeno da difração de raios X por um cristal, mais precisamente o mineral sulfeto de zinco (ZnS, conforme esquema indicado na Figura 2).

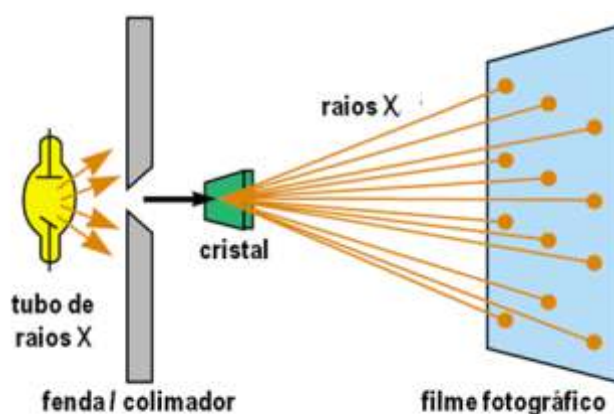


Figura 2. Esquerda. Cristais de ZnS (estrutura similar ao cristal de cloreto de sódio, modernamente reconhecido como cúbica de faces centradas). Direita. Aparato experimental de Laue, onde um tubo de raios X emite ondas de diversos comprimentos, é colimado por uma fenda e atinge um cristal. Ao atravessá-lo, os raios X são difratados, criando pequenas manchas ('spots') em disposições regulares e igualmente espaçadas num filme fotográfico [2].

Havia uma verdadeira febre de pesquisas envolvendo estes misteriosos raios X (por isto o nome [3]), descobertos pela primeira vez pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) em 1895, e de imediata aplicação em

medicina, por poder visualizar o interior da matéria (animada ou inanimada), como os ossos da palma de uma mão (Figura 3). Não à toa, Röntgen foi agraciado com o primeiro Prêmio Nobel em 1901 “em reconhecimento

pelos extraordinários serviços prestados pela descoberta dos notáveis raios, posteriormente nomeados em sua homenagem”, mas, curiosamente, nunca patenteou sua descoberta de raios que simplesmente atravessavam a matéria, e eram invisíveis [4]! A razão de porque atravessam a matéria se deve ao fato que o comprimento da onda do raio X tem o tamanho de pequenos átomos, que também corresponde ao tamanho do espaçamento interatômico na matéria, da ordem de 10⁻⁹ cm (um bilionésimo ou ainda um milésimo de milionésimo do centímetro). Dito de outra forma, é preciso dividir um centímetro em um bilhão de partes para se conceber o tamanho médio de um átomo.

Similar à obtenção de imagens dos ossos de uma mão pelos raios X de Röntgen, Laue substituiu o aparato que era aplicado à visualização do interior do corpo humano por simples cristais de rochas e minerais, conforme Figura 2. E as imagens eram similares à da Figura 4, com pequenos pontos, alguns maiores, outros menores, certas manchas menos circulares

(i.e., mais elípticos) em curiosas disposições geométricas, regulares, bastante espaçadas entre si, de forma simétrica.

Pois bem: Lawrence, o filho, ao acompanhar os experimentos do pai, Henry, teve uma idéia revolucionária – imaginou que os resultados de Laue poderiam ser interpretados como provenientes da reflexão de tais raios por planos atômicos numa disposição cristalina (e por conseguinte, geométrica). Ele idealizou que as observações dos raios X serviriam de evidência do arranjo de átomos num cristal. Esta hipótese deveria ser testada. E foi, resultando em Prêmios Nobel para esta triade.

Figura 3. Retrato oficial de Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) em 1901 ao receber o primeiro Prêmio Nobel de Física: www.nobelprize.org

W.C. Röntgen



2. Breve histórico

A beleza e simetria das rochas e cristais sempre fascinaram a humanidade por gerações. O físico inglês Robert Hooke (1635-1703) foi um dos primeiros a estabelecer relações entre a forma externa de um cristal e sua estrutura interna [entenda-se átomos, embora o termo somente fosse largamente utilizado mais de um século depois pelo químico inglês John Dalton (1766-1844)]. Em 1784 o mineralogista francês René Just Haüy (1743-1822) propôs de forma independente que os cristais poderiam ser vistos como uma espécie de agrupamento ou empacotamento de unidades muito menores (i.e., átomos) em estruturas regulares. Portanto, a noção de átomo pode ser atribuída diretamente à cristalografia, e não somente da concepção do sábio grego Demócrito de Abdera (460 a.C. - 370 a.C.) de que tudo o que existe é composto por elementos indivisíveis chamados átomos (sem; partes).

Hoje sabemos que um material cristalino é aquele em que os átomos estão de fato posicio-

nados em um arranjo repetitivo (ou periódico) ao longo de distâncias atômicas, i.e., existe uma ordem de longo alcance. Por sinal, algumas propriedades dos sólidos cristalinos dependem da sua estrutura, ou seja, da maneira pela qual átomos (ou ainda íons, moléculas) estão espacialmente arrançados.

Na descrição das estruturas cristalinas os átomos (ou moléculas, ou ainda íons) são considerados como esferas sólidas / rígidas, de diâmetro definido (estes também concebidos por Dalton em 1808), embora isto não seja de todo verdade – uma boa parte dos átomos tem formatos bem diversos de uma esfera.

A tese defendida por von Laue foi a seguinte: “se muitos sólidos são um arranjo periódico de átomos (cristais) e se os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda comparável ao espaçamento interatômico, quando um feixe de raios X incidir sobre um cristal deve, para determinadas condições,

ocorrer interferência construtiva (i.e., difração)". A partir de um filme fotográfico de Laue foi possível deduzir a estrutura cristalina analisando as posições e intensidades dos

vários pontos difratados (de certa forma, como que 'distribuídos') a partir dos raios X que literalmente atravessam a matéria, conforme apresentado nas Figuras 2 e 4.

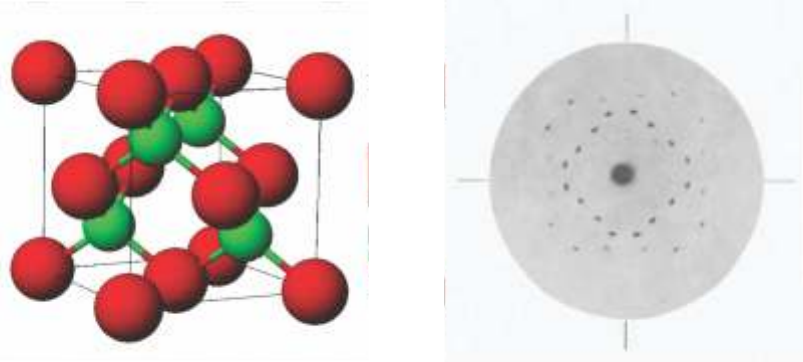


Figura 4. Esquerda: Esquema da estrutura atômica do sulfeto de zinco (ZnS), que em cristalografia é reconhecido como cúbica de faces centradas. Direita: Fotografia de Max Laue do resultado da difração do sulfeto de zinco, revelando manchas ('spots') de diversas formas e intensidades regularmente espaçadas [2].

Já a ideia central de Bragg foi a de que átomos poderiam servir como espelhos aos raios X, pois ao formarem planos, espalhariam tal luz. Assim, ambos, pai e filho, propuseram um experimento diferente do de Laue, envolvendo um equipamento também relativamente diferente, denominado modernamente de difratômetro – desta forma, um raio X de um comprimento de onda específico não atravessaria todo o cristal, mas parcialmente, como se este estivesse a refleti-lo, mas ainda assim penetrando na matéria, conforme indicado na Figura 5. Ao se coletar as intensidades do que era refletido pelo cristal, publicaram artigos científicos-chave em 1912 [5,6] e 1913 [7,8]. Em um deles, Lawrence demonstrou as estruturas dos cristais de cloreto de sódio, cloreto de potássio, brometo de potássio e iodeto de potássio [7]; em outro, escrito junto com seu pai, detalhava a estrutura dos átomos no diamante [8].

Lawrence demonstrou que a diferença de caminhos dos dois raios X da Figura 5: $AB + BC - 2AB$ é igual a $2d \sin \theta$ por simples trigonometria. Tendo o raio X um comprimento de onda de tamanho λ , este deve literalmente caber dentro do caminho AC, logo para tal espaçamento deverá haver apenas uma onda, ou duas, ou três... – pode-se então atribuir um número inteiro n de comprimentos de onda, $n\lambda$, que deve se ajustar a este espaçamento entre os pontos A e C. dessa forma foi deduzida a principal e uma das mais simples equações da cristalografia moderna: $n\lambda = 2d \sin \theta$ por um jovem de pouco mais de vinte anos. De fato, a fórmula dos Braggs comprovava a existência de partículas organizadas numa escala atômica e ao mesmo tempo fornecia uma nova ferramenta para o estudo de cristais.

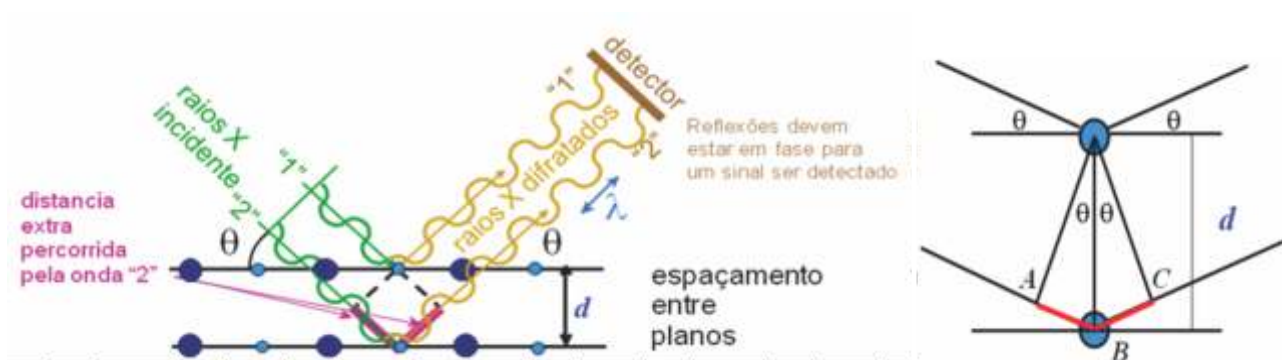


Figura 5. Representação esquemática do experimento dos Braggs. Esquerda: Interação de um par de raios X incidentes e difratados numa rede de átomos, indicadas por esferas. Direita: Geometria do espaçamento entre planos de átomos por uma distância d e o caminho extra ABC que o raio X deve atravessar penetrando na matéria em comparação com o feixe incidente da camada superior de átomos.

3. discussão

Max von Laue foi agraciado com o Prêmio Nobel de 1914 “pela descoberta da difração de raios X pelos cristais”. No ano seguinte foi a vez dos dois Williams: Henry e Lawrence, pai e filho, “pelos serviços na análise da estrutura cristalina por meio de raios X”. Para que não restem dúvidas, o comitê Nobel admitiu que as descobertas fundamentais e interpretações partiram do jovem. De fato, W. Lawrence Bragg continuou trabalhando por quase cinquenta anos, participando ativamente de grandes descobertas de seus estudantes, como as estruturas das proteínas mioglobina e hemoglobina (que também resultaram em Prêmios Nobel).

A proposta de Bragg com o passar do tempo mostrou-se muito mais prática para se determinar a estrutura cristalina de materiais sólidos, e a partir destas informações explicar as propriedades dos materiais. Sem dúvida, o método proposto pelos Braggs é ainda o coração da moderna cristalografia de raios X. Hoje a técnica encontra-se completamente automatizada, com sofisticados e ultrasensíveis detectores de raios X e associada a algoritmos (softwares) de análise de dados envolvendo centenas de milhares de estruturas já cadastradas.

O Ano da Cristalografia tem como ponto de partida o fato de ser uma disciplina que sustenta todas as ciências, porque os cristais estão em toda parte: seja num floco de neve, num grão de açúcar, nos novos materiais sintéticos, nos minerais, nas proteínas e no DNA. Por sinal, a estrutura de dupla hélice do DNA foi definida pela técnica de cristalografia de raios X por James Dewey Watson (nascido em 1928) e Francis Harry Compton Crick (1916-2004) [9] (ambos trabalhando no laboratório de W. Lawrence Bragg). Pelo resultado, ambos receberam o Prêmio Nobel de Fisiologia ou Medicina em 1962 “por suas descobertas sobre a estrutura molecular dos ácidos

nucleicos e seu significado para a transferência de informação em material vivo”.

Alguns dos principais objetivos da comemoração do Ano Internacional da Cristalografia consistem em fortalecer as capacidades dos países em desenvolvimento, compartilhando tecnologias e experiência, e impulsionar a cooperação internacional e as relações entre cientistas e políticos com representantes dos setores público e privado. No entanto, apesar de ser a “coluna vertebral” de indústrias como a farmacêutica, a agroalimentar, a informática, a espacial, a aeronáutica e a mineradora, entre outras, e seu ser conhecimento essencial na criação de quase todos os novos materiais, ainda há, após cem anos, grandes obstáculos a superar, como a ainda pequena inserção de profissionais de exatas que dominam esta técnica, em geral ensinada principalmente em institutos e faculdades de física, química e em apenas algumas engenharias. De fato, a cristalografia é um conhecimento essencial para o desenvolvimento sustentável e para enfrentar os desafios mundiais da fome, da água, do meio ambiente, da energia e da saúde. A obtenção de novos fármacos, novos materiais para produção de energia limpa, para aplicação em reuso da água (filtros 'inteligentes'), e da nanotecnologia passa pela compreensão de como os componentes das substâncias se unem, se ligam, criando estruturas atômicas novas e únicas.

O desenvolvimento precisa de inovação científica e na maioria dos casos, é preciso aplicar os usos da cristalografia, pois a compreensão das formas básicas da matéria pode levar a melhorar o desenvolvimento da engenharia de novos materiais. Um bom exemplo refere-se à aplicação de fontes de luz síncrotron para determinação de estruturas cristalinas sofisticadas como fármacos e proteínas – e o Brasil tem um pioneiro laboratório no hemisfério sul, próximo à Universidade de Campinas: www.lnls.br.

4. conclusões

Em verdade, foram quase duas dúzias de Prêmios Nobel distribuídos para trabalhos relacionados à cristalografia de raios X, que curiosamente iniciou no primeiro prêmio, cedido de forma indiscutível à

espetacular descoberta de Röntgen. O último Prêmio Nobel a envolver raios X nestes cem primeiros anos de cristalografia foi entregue em 2009 a Venkatraman Ramakrishnan (nascido em 1952), na categoria química, “pelos estudos

da estrutura e função dos ribossomos” e por conseguinte a elucidação de alguns dos mistérios envolvendo certos “processos centrais da vida” – a saber, a tradução, realizada pelo ribossomo, da informação contida no DNA. O ribossomo tem então a importante tarefa de traduzir o código genético para a produção de proteínas, que são os blocos de construção da vida. Assim, os ribossomos produzem proteínas, que por sua vez controlam a química de todos os organismos vivos. Como os ribossomos são cruciais para a vida, também se tornaram um alvo preferencial para o desenvolvimento de novos antibióticos. Em outras palavras, as pesquisas deste particular cientista puderam gerar modelos tridimensionais a nível atômico que mostram como diferentes antibióticos se ligam ao ribossomo, desativando bactérias, por exemplo.

A cristalografia de raios X consiste então numa incrível técnica que pode prever onde se encontram, e como se conectam as unidades da matéria numa determinada estrutura. Conhecendo a arquitetura de construção dos átomos, suas propriedades podem ser melhor compreendidas – de fato, aconteceu por exemplo ao se descobrir a estrutura do diamante [8], feita apenas de átomos de carbono - por conseguinte se entendeu melhor a dureza deste particular material, e porque o carvão (também feito de átomos de carbono) é tão diferente em termos

de propriedades mecânicas, químicas, elétricas e óticas. Outro grande resultado dos Braggs foi a definição da estrutura cristalina do cloreto de sódio (ou sal de cozinha) [7]: não existe uma molécula de cloreto de sódio, e sim um agrupamento de íons de sódio e cloro bem organizados e alternados, contrariando a expectativa de muitos químicos da época [1]. De certa forma, estes resultados se assemelham à máxima do apóstolo São Tomé de “Ver para Crer”, mais precisamente em ciência e engenharia de materiais.

Escreveu certa vez o grande poeta inglês William Shakespeare (1564-1616) na obra *The Merchant of Venice* (act 2, scene 2: 73) através da fala do personagem Launcelot Gobbo: “It is a wise father that knows his own child” (numa tradução livre do livro “O Mercador de Veneza”: “Sábio é o pai que conhece o seu próprio filho”). De certa forma, tal citação bem resume a história entre os Braggs, pai e filho. De toda sorte, a cristalografia por difração de raios X elaborada por ambos (além de Max Von Laue) persiste como a mais simples e poderosa ferramenta analítica para cientistas das mais diversas áreas, como física, química, biologia, medicina, materiais, ciências da terra bem como muitas das engenharias. E Lawrence Bragg persiste como o mais jovem a receber o Prêmio Nobel, aos vinte e cinco anos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. M. Thomas. “The Birth of X-ray Crystallography”. *Nature* 491 (2012) 186-187.
- [2] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue. “Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen”. *Sitz. Ber. Bayer. Akad. Wiss.* 8 (1912) 303-322.
- [3] W. C. Röntgen. “Über eine neue Art von Strahlen”. *Sitzungsberichte der Wuerzburger Physik.-medic. Gesellschaft, Wuerzburg* 9 (1895) 132-141.
- [4] M. L. F. Nascimento. “Brief History of X-ray Tube Patents”. *World Pat. Inf.* 37 (2014) 48-53.
- [5] W. H. Bragg. “X-rays and Crystals”. *Nature* 90 (1912) 219-219.
- [6] W. L. Bragg. “The Specular Reflection of X-rays”. *Nature* 90 (1912) 410-410.
- [7] W. L. Bragg. “The Structure of Some Crystals as Indicated by their Diffraction of X-rays”. *Proc. R. Soc. Lond. A* 89 (1913) 248-277.
- [8] W. H. Bragg, W. L. Bragg. “The Structure of the Diamond”. *Proc. R. Soc. Lond. A* 89 (1913) 277-291.
- [9] J. D. Watson, F.H.C. Crick. “Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid”. *Nature* 171 (1953) 737-738.

mlfn@ufba.br

Professor do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica - UFBA