

B.2 - Química nuclear

A química nuclear estuda o núcleo atômico e as suas transformações. São muitas as aplicações das transformações nucleares, algumas das quais têm importantes utilizações. Muitas das técnicas usuais em imagiologia médica, como a RMN, ou a PET, tiveram as suas origens muito ligadas à análise química. Fundamentam-se em processos nucleares, que permitem interpretar e explicar as suas aplicações. Algumas técnicas mais específicas têm aplicações em áreas de segurança, como na deteção de explosivos, ou em investigação forense, como na deteção de falsificações em bebidas.

B.2.1 O núcleo atômico

Conhecimentos de química nuclear são utilizados em diversas técnicas, como se referiu. Também os raios X estão ligados ao aparecimento da química nuclear. Técnicas baseadas em raios X, como a TAC, são hoje amplamente usadas em imagiologia médica.

2.1.1. Estrutura atômica e núcleo atômico

A constituição do átomo foi abordada em anos anteriores (ver A.2.1 - 10º ano). Numa abordagem simples, foi referido que o átomo é constituído por um núcleo onde se encontram protões, que são partículas com carga positiva, e neutrões, que são partículas sem carga. Os eletrões têm carga negativa e estão no exterior dos núcleos atômicos. Num átomo, o número de eletrões é igual ao de protões.

Os protões, neutrões e eletrões, que são as partículas constituintes dos átomos, são chamados **partículas subatômicas**.

Qualquer átomo pertence obrigatoriamente a um dos elementos químicos conhecidos. Diz-se, por exemplo, *átomos de oxigénio* ou *átomos do elemento oxigénio*.

Átomos com o mesmo número de protões pertencem obrigatoriamente ao mesmo elemento. Por exemplo, se um átomo tem 6 protões, então é um átomo do elemento carbono. Há átomos diferentes que pertencem ao mesmo elemento, mas têm diferente número de neutrões. Por exemplo, o átomo de carbono-12 é diferente do átomo de carbono-14, mas ambos são átomos do elemento carbono, pois têm o mesmo número de protões.

Os átomos do mesmo elemento químico que são diferentes entre si são **isótopos**, pois não têm o mesmo número de neutrões.

Para caracterizar um determinado átomo utiliza-se o número atômico e o número de massa.

Número atómico, Z, é o número de prótons. Num átomo, o número atómico é também igual ao número de eletrões (mas já não sucede o mesmo nos iões!).

Número de massa, A, é a soma do número de prótons com o número de neutrões. Corresponde ao número de nucleões, que são as partículas que existem no núcleo. São elas que definem a massa total do átomo, uma vez que a massa dos eletrões é desprezável em relação à massa dos prótons e à massa dos neutrões.

Os átomos podem representar-se através da notação:



O carbono-14 representa-se por $^{14}_6\text{C}$ e o carbono-12 por $^{12}_6\text{C}$.

A maioria dos elementos tem isótopos estáveis, dos quais se pode saber a abundância média na natureza. Por exemplo, o elemento cloro tem dois isótopos estáveis: o cloro-35 e o cloro-37. A abundância destes isótopos na natureza é de 75% para o primeiro e 25% para o segundo.

Contudo, a abundância relativa dos isótopos estáveis de um elemento é um valor médio. Existem variações que dependem do tipo de material e, em particular, da sua origem geográfica. Assim, a análise de um dado material para obter a sua abundância isotópica pode dar informação sobre a sua origem. Por exemplo, os elementos C, N, S, H e O têm mais que um isótopo estável, e a composição isotópica natural dos materiais pode ser medida com elevada exatidão.

O estudo de abundância relativa de isótopos estáveis usa-se, por exemplo, em estudos ambientais, para conhecer fluxos de materiais, em particular nas cadeias alimentares. Também se usam em estudos sobre nutrição humana, pois permitem conhecer a origem e a quantidade de alimentos ingeridos.

Estes estudos podem, ainda, dar informação sobre a origem geográfica de um material, o que é importante para detetar falsificações de produtos naturais (vinhos ou mel, por exemplo) que só são genuínos se tiverem origem em determinadas regiões.

Uma outra aplicação é a análise isotópica de fios de cabelo. O crescimento do cabelo depende da dieta, especialmente da ingestão de água potável, uma vez que a proporção de isótopos naturais do oxigénio na água depende da sua origem geográfica. Estas diferentes relações isotópicas são fixadas no cabelo à medida que este cresce, tornando possível conhecer os locais visitados recentemente por uma pessoa, através da análise de fios do seu cabelo. Por exemplo, em suspeitos de terrorismo, a partir de análise dos seus cabelos poderá saber-se se esses suspeitos estiveram num determinado local.

2.1.2 Número quântico de spin para o elétron

O comportamento dos elétrons já foi descrito à luz dos princípios da Mecânica Quântica (Ver A.2.2 - 10º ano). Eles encontram-se no exterior do núcleo e apenas se conhece a probabilidade de se encontrarem numa certa região desse espaço exterior.

Os elétrons possuem energias diferentes, de acordo com os níveis energéticos das orbitais onde se encontram. Está-lhes associado um número quântico de spin: spin α e spin β , que também se podem designar por spin $+\frac{1}{2}$ ou spin $-\frac{1}{2}$. Este número quântico é intrínseco do elétron, ou seja, está-lhe sempre associado, independentemente da situação em que o elétron se encontra.

2.1.3 Número quântico de spin para o núcleo

O conceito de spin do elétron resulta de os elétrons se comportarem como pequenos magnetes. Isto pode explicar-se imaginando que um elétron roda em torno do seu eixo como um pião (figura 1).

O movimento de *spin* (rotação, em inglês) é caracterizado pelo número quântico $s = \frac{1}{2}$. Como a rotação só pode fazer-se em dois sentidos, indicados pelas setas da figura 2, há dois estados de *spin* caracterizados por $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$.



Figura 1 – Pião (brinquedo que roda).

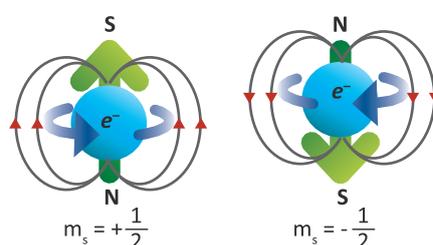


Figura 2 – Estados de *spin* do elétron.

Mas o número quântico de *spin* pode ser atribuído não só ao elétron, mas também a todos os nucleões, como os prótons e os neutrões. Deste modo, também se associa a estas partículas movimentos de rotação, idênticos aos do elétron, pelo que o estado de *spin* de qualquer deles também será $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ (usando outra notação, α ou β).

Um núcleo passa assim a ter também um *spin* total. Esse *spin* total é determinado pelo número e emparelhamento dos nucleões individuais, como se ilustra com os exemplos seguintes.

- Hidrogénio, ${}^1_1\text{H}$. Como tem um único próton, o *spin* nuclear é $\frac{1}{2}$.
- Deutério, ${}^2_1\text{H}$. Tem um próton (*spin* $\frac{1}{2}$ e um neutrão *spin* $\frac{1}{2}$); o *spin* nuclear é 1.
- Trítio, ${}^3_1\text{H}$. Tem um próton e dois neutrões; o *spin* nuclear é $\frac{1}{2}$.
- Carbono-12, ${}^{12}_6\text{C}$. Tem seis prótons e seis neutrões; o *spin* nuclear é 0.
- Carbono-13, ${}^{13}_6\text{C}$. Tem seis prótons e sete neutrões; o *spin* nuclear é $\frac{1}{2}$.

2.1.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Consideremos um núcleo atômico. Na ausência de campos magnéticos as suas as duas orientações de spin têm igual energia. Vamos supor que se aplica um campo magnético a esse núcleo. As duas orientações de *spin*, que antes da aplicação de um campo magnético tinham a mesma energia, passam agora a ter energias diferentes. A diferença de energia entre elas é proporcional à intensidade do campo magnético aplicado. Se o núcleo, que faz sempre parte de uma amostra, for também exposto a radiação eletromagnética e a energia desta for igual à diferença de energia, os núcleos passam de uma orientação para outra (Fig. 3). Esta é a condição de ressonância da técnica de RMN.

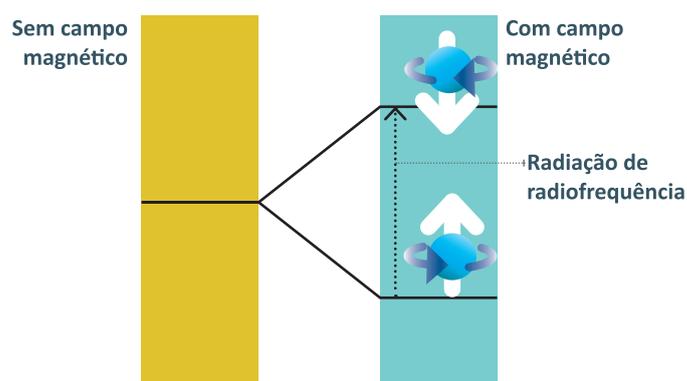


Figura 3 – As duas orientações do *spin* nuclear têm energias iguais ou diferentes, dependendo, respetivamente, da ausência ou da presença de um campo magnético.

Quando se aplica um campo magnético, a energia do estado de *spin* α diminui e a do estado de *spin* β aumenta. Quando a diferença entre os dois níveis de energia é igual à energia de um fóton de radiofrequência, há absorção de radiação originando um pico no espectro de RMN.

A energia da radiação de frequência f que causa ressonância é $E = hf$. Nos espectrómetros usam-se magnetes supercondutores para criar campos magnéticos muito fortes. Para ocorrer ressonância é necessário utilizar radiofrequência, isto é, ondas de rádio, por exemplo uma radiação eletromagnética de frequência 400 MHz. Após a inserção da amostra, aumenta-se gradualmente a intensidade do campo magnético. Quando ocorre ressonância deteta-se absorção da radiação e observa-se um pico bem definido no detetor.

Cada composto orgânico tem um espectro de RMN característico, uma «impressão digital» própria que permite a sua identificação. Pode-se identificar muitos compostos por comparação do padrão observado nos seus espectros de RMN com os padrões dos espectros de RMN de substâncias conhecidas, registados num banco de dados, ou por cálculo do padrão de linhas esperado.

A figura 4 mostra o espectro de RMN do etanol, onde pode ver-se que há três grupos de linhas e um padrão característico de espalhamento dentro de cada grupo. Se identificarmos este padrão num espectro, sabemos que a amostra contém etanol.

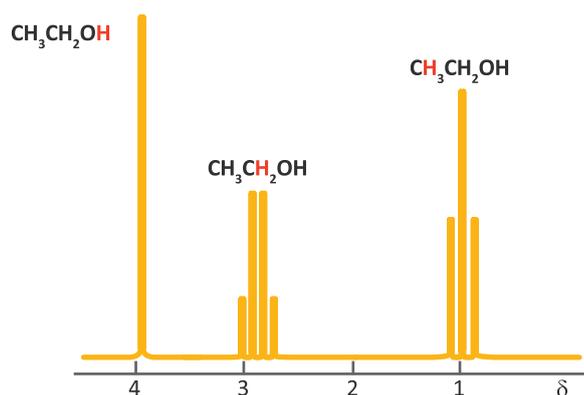


Figura 4 – As letras **H** a vermelho indicam os protões que deram origem às linhas a que estão associados no espectro de RMN.

A separação da absorção em grupos de linhas deriva da presença de protões em diferentes posições ou «ambientes» da molécula. Por exemplo, no etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, estão presentes três protões no grupo metilo (CH_3), dois no grupo CH_2 e um no grupo hidroxilo (OH). Quando se aplica um campo magnético, os protões de cada grupo sofrem de modo ligeiramente diferente a ação desse campo. Como resultado, são necessários campos magnéticos de intensidade ligeiramente diferente para provocar a ressonância dos protões presentes nos três grupos (CH_3 , CH_2 e OH) e, deste modo, resultam três grupos de linhas de absorção no espectro de RMN observado.

Diz-se que cada grupo de protões tem um **desvio químico** relativamente a uma amostra padrão. A medida do desvio químico ajuda a identificar o grupo a que se deve a absorção, de modo a começar a identificar os componentes da molécula. O desvio químico de um grupo de linhas é expresso em termos de uma escala δ (delta) que é a medida da diferença entre a frequência de ressonância de uma linha, ou pico, e a do composto padrão.

As áreas abaixo dos picos são proporcionais ao número de protões que existem nos grupos e são outra ajuda para identificar compostos. Os três picos no espectro de etanol da figura 4, por exemplo, têm áreas totais na proporção 3:2:1, que é a esperada para a presença dos três protões no grupo CH_3 , dois no grupo CH_2 e um no grupo OH , como já se referiu. Cada pico é separado posteriormente em linhas individuais, obtendo-se a chamada **estrutura fina** do pico. Esta estrutura permite saber quantos protões existem em átomos de carbono adjacentes.

2.1.5 A importância de RMN em medicina

Em medicina, a técnica de imagiologia por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica, que se baseia na obtenção de imagens por espectroscopia de RMN. Na sua forma mais simples, é um «retrato» descritivo da concentração de protões numa amostra. A amostra, que é neste caso uma porção do corpo humano vivo, é exposta a um campo magnético variável, fazendo com que os protões, de acordo com a sua localização na molécula, entrem em ressonância a diferentes frequências. A intensidade da ressonância num dado campo, é proporcional ao número de protões no lugar correspondente.

Se o campo, que é variável, for rodado em diferentes orientações, obtém-se outro «retrato» da concentração de protões na amostra. O doente deita-se e é exposto a campos magnéticos fortes e os detetores rodam à volta da zona do corpo em estudo, permitindo uma série de imagens, que são gravadas para análise (Fig. 5 B). Os dados

obtidos são processados num computador e pode construir-se uma imagem bidimensional de qualquer secção da amostra. A imagem é a da distribuição de prótons existentes na água no corpo. Um copo de água produziria uma imagem por RMN completamente uniforme. Contudo, no corpo, a água é distribuída de diferentes modos em tecidos diferentes e, assim, podem identificar-se órgãos diferentes.

A maior vantagem da técnica RMN sobre a de raios X é que o doente é exposto apenas a radiação de radiofrequência, evitando-se os danos causados pelos raios X. Outra vantagem é poder observar-se uma «fatia» do corpo, sem interferência das estruturas que estão à frente ou atrás da «fatia» seccionada. Depois de se obter as imagens de um conjunto de «fatias», podem juntar-se numa imagem a três dimensões que é muito melhor do que a obtida com raios X (Fig. 5 A).



Figura 5 – RMN do cérebro de uma rapariga (A); aparelho de RMN (B).

B.2.2 Química e medicina nuclear: diagnósticos e terapias

Aparentemente, o núcleo, uma pequeníssima parte interior do átomo, constituído por prótons e neutrões, ligados entre si por forças muito intensas, parece indestrutível. Contudo, é possível «quebrar» o núcleo, ou seja, separá-lo em partes mais pequenas, assim como é possível juntar núcleos produzindo núcleos maiores. Quando qualquer destes processos acontece, há emissão de radiação.

2.2.1 Reações nucleares

Até agora, estudámos reações em que estão envolvidos apenas os eletrões de valência dos átomos, as reações químicas. Mas em química também se estuda outro tipo de transformações em que estão envolvidos os núcleos atómicos e as partículas que o formam: **as reações nucleares**. Estas transformações podem ocorrer naturalmente ou podem ser provocadas.

Para uma melhor compreensão dos fenómenos em causa nos diferentes tipos de reações nucleares, importa conhecer algumas das partículas da matéria, da antimatéria e das radiações que nelas intervêm (Tab. 1). Note-se que para cada partícula de matéria, existe uma outra de antimatéria que tem a mesma massa, mas outra propriedade diferente.