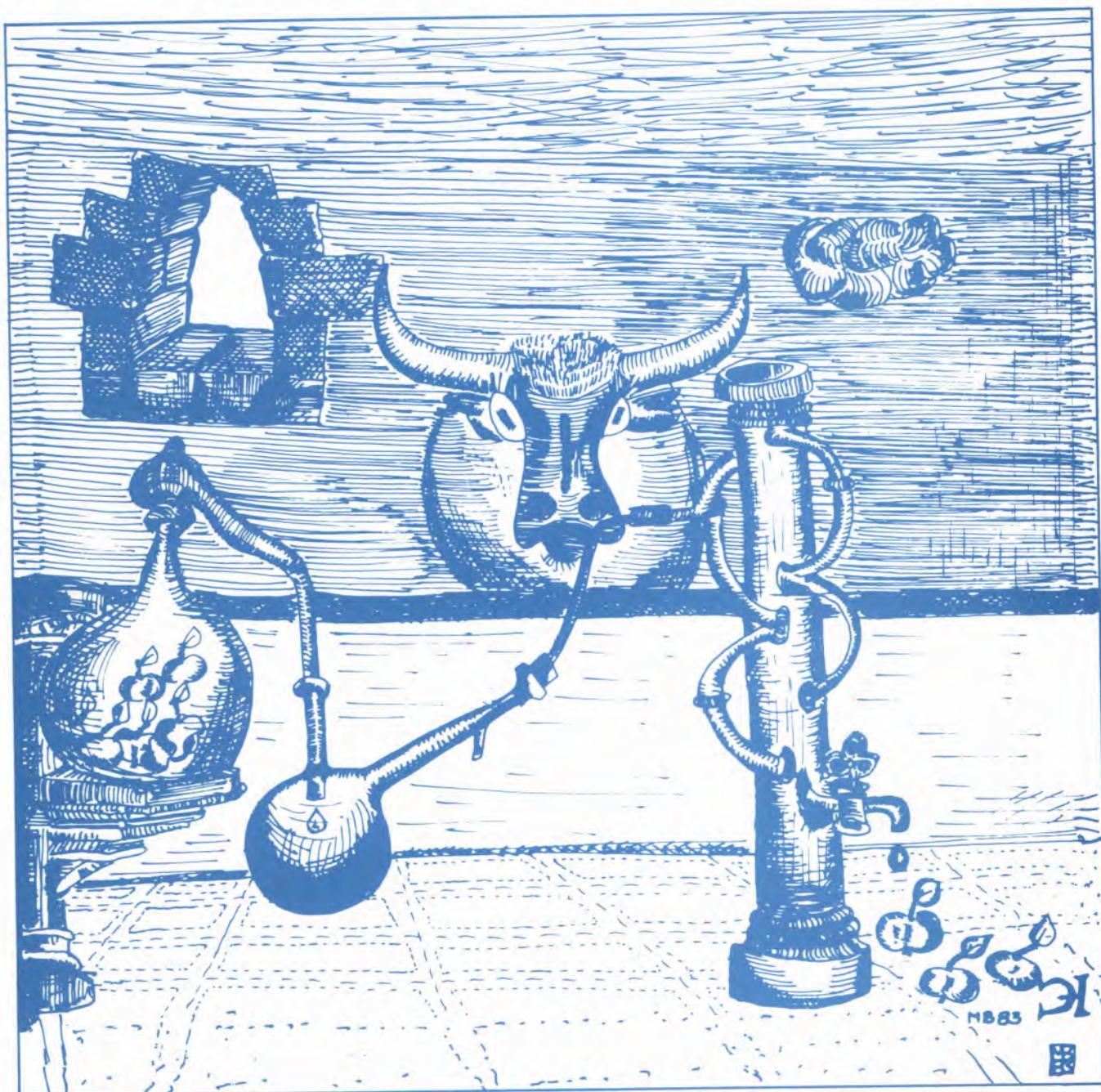


# boletim

SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUIMICA



Publicação Trimestral • N.º 44/45 (Série II) • Junho/Setembro 1991



# SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



## CORPOS GERENTES

Presidente – **A. Romão Dias**  
 Vice-Presidente – **J. Luís Figueiredo**  
 Secretário-Geral – **José Artur Martinho Simões**  
 Secretários-Gerais Adjuntos  
 – **Rita Delgado e Mariana Pereira**  
 Tesoureiro – **Anabela Fernandes**

## Conselho Fiscal

Presidente – **António Pires de Matos**  
 Vice-Presidente – **Maria Luísa Leitão**  
 Relator – **João Paulo Leal**

## Mesa da Assembleia Geral

Presidente – **Maria Alzira Almoster Ferreira**  
 1.º Secretário – **Fernanda Madalena Abreu Costa**  
 2.º Secretário – **Maria das Dores Ribeiro da Silva**

## ASSEMBLEIAS REGIONAIS

DELEGAÇÃO DO NORTE (Sede no Porto)

### Assembleia Regional

Presidente – **João Cabral**  
 1.º Secretário – **Raul Barroca**  
 2.º Secretário – **José Luís C. Figueiredo**

### Direcção da Delegação Regional

Presidente – **José Luís Figueiredo**  
 Secretário – **Manuel Ribeiro da Silva**  
 Vogal – **José Luís Costa Lima**

DELEGAÇÃO DO CENTRO (Sede em Coimbra)

### Assembleia Regional

Presidente – **A. J. Andrade de Gouveia**  
 1.º Secretário – **F. Pinto Coelho**  
 2.º Secretário – **Júlio A. M. Cunha Pinto**

### Direcção da Delegação Regional

Presidente – **A. J. Campos Varandas**  
 Secretário – **Carlos F. G. Gerales**  
 Vogal – **Júlio P. de Jesus**

DELEGAÇÃO DO SUL (Sede em Lisboa)

### Assembleia Regional

Presidente – **Ana Lobo**  
 1.º Secretário – **Filomena Camões**  
 2.º Secretário – **Maria da Graça Correia**

### Direcção da Delegação Regional

Presidente – **Romão Dias**  
 Secretário – **José Costa Reis**  
 Vogal – **Maria Helena Pereira**

# boletim

Propriedade e edição da Soc. Port. de Química

## Director:

RAQUEL GONÇALVES (FCL)

## Directores Adjuntos:

ANA SIMÕES (INIC)  
 ANTÓNIO CALADO (FFL)  
 LÍDIA ALBUQUERQUE (FCL)  
 MANUEL GIL (EDP)

## Redacção e Administração

Sociedade Portuguesa de Química  
 Av. da República, 37 - 4.º  
 1000 LISBOA – Tel. 793 46 37

(Horário de expediente:

de 2.ª a 6.ª-feira, das 10 às 13 e das 14 às 16 horas)

## SECÇÕES TEMÁTICAS:

### Informações, actualidade

Filomena Martins (FCL)

### Educação em Química

Elisa Maia (FCL)  
 Isabel Pinheiro Martins (Univ. Aveiro)

### Química e Indústria

António Gonçalves da Silva (SONADEL)  
 João Moura Bordado (HOECHST)

### Evolução Química

Hernâni Maia (Univ. Minho)  
 Joaquim Moura Ramos (IST)

### Segurança nos Laboratórios

Maria João Marcelo Curto (LNETI)

### Química e Saúde

Eduarda Rosa (FFL)

### Computadores em Química

Fernando Fernandes (FCL)  
 Filomena Freitas (FCL)

### História da Química

António Amorim Costa (Univ. Coimbra)  
 António Manuel Nunes dos Santos (Univ. Nova Lisboa)

### Congressos e Conferências

Maria Regina Tavares (LNETI)

## Publicidade

CRISTINA SILVA MACÁRIO  
 Sociedade Portuguesa de Química  
 Av. da República, 37 - 4.º  
 1000 LISBOA – Tel. 793 46 37

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores e as opiniões neles defendidas não envolvem as direcções do Boletim e da Sociedade Portuguesa de Química.

EXECUÇÃO GRÁFICA – FNAC Gráfica, S.A.  
 Av. dos Cavaleiros, Lote 1 - Portela da Ajuda – 1495 Lisboa  
 Telef. 417 13 30 / 31 / 32 / 33 • Telefax 417 13 34

Esta publicação é subsidiada pela Secretaria de Estado do Ensino Superior, Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e Instituto Nacional de Investigação Científica.

---

# Boletim da Sociedade Portuguesa de Química

## N.º 44/45 (Série II) • Junho/Setembro 1991

---

### SUMÁRIO

• Informações, actualidade .....	3
• Notícias da SPQ .....	6
• Balzac e a Química, <i>Pierre Laszlo</i> .....	11
• Investigação Científica e Tecnológica e a Construção da Nova Aliança, <i>César A. N. Viana</i> .....	15
• Observações sobre as Simetrias e Dissimetrias da Natureza, <i>Joaquim J. Moura Ramos</i> .....	21
• O correcto significado do conceito de pH, <i>Victor M. M. Lobo</i> .....	31
• Formação Universitária em Química Analítica – ponto da situação; reflexões, <i>M. Filomena G. F. C. Camões</i> .....	37
• Trabalho Experimental – "kit" para o estudo do oxigénio, <i>Mariana P. Pereira</i> .....	41
• Tensoactivos na Indústria dos Detergentes, <i>António Gonçalves da Silva</i> .....	45
• A Atmosfera da Terra – sua origem, evolução e características actuais, <i>Joaquim J. Moura Ramos e Luís Leitão</i> .....	53
• Degradação de Ligas Metálicas usadas em Cirurgia Ortopédica, <i>L. M. Leitão e M. H. Maurício</i> .....	67
• Timo: um Relógio Vital, <i>Maria Teresa C. Carreira e Miguel Castanho</i> .....	73
• Plantas com Acção Insecticida, <i>Maria Eduarda Mendes</i> .....	79
• Congressos e Conferências, <i>Maria João Marcelo Curto</i> .....	83

## BIBLIOTECA DE PROGRAMAS

A secção temática **COMPUTADORES EM QUÍMICA** está a organizar uma **BIBLIOTECA DE PROGRAMAS**.

Os programas (em disquetes de 5.25") poderão ser adquiridos mediante o envio de um cheque de 500\$00 (para pagamento da disquete e portes de Correio) dirigido à Sociedade Portuguesa de Química.

### PROGRAMAS DISPONÍVEIS:

- 1 – Simulação de uma Curva de Titulação  
Ácido Fraco – Base Forte  
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1985, **22**, 67)
- 2 – Determinação Computacional da Temperatura Crítica Superior de Solução de uma Mistura Líquida Binária  
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1988, **34**, 19)
- 3 – Determinação Computacional de Funções Termodinâmicas de Activação a partir da Equação de Everett e Wynne-Jones  
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím. 1988, **34**, 19)
- 4 – Um Programa de Cálculo do Modelo de Hückel em Microcomputador  
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1986, **33**, 26;  
dispomos de versões para os micro Apple IIe e Apple IIc e encontra-se já em preparação uma versão destinada a ser utilizada com MS-DOS)
- 5 – Partícula na Caixa  
(descrição no Bol. Soc. Port. Quím., 1990, **41**, 23;  
dispomos de uma versão para os micro Apple II e Apple IIC, com instruções de utilização)

## Informações, actualidade \*

### O desenho mais pequeno

A IBM, após ter sido bem sucedida na tentativa de «escrever» a sua sigla com átomos de árgon, conseguiu desenhar uma pequena figura composta por 28 moléculas de monóxido de carbono (CO) no seu Centro de pesquisas de Almaden (Califórnia). A técnica utilizada foi a mesma: as moléculas foram manipuladas uma a uma com a ponta de um microscópio de efeito de túnel seguida da sua deposição sobre um monocristal de platina.

Esta boneca molecular mede 5 nm da cabeça aos pés e 2 nm de uma mão à outra, e o seu autor, Peter Zeppenfeld, afirma tê-la feito apenas por divertimento.

Adaptado de «Sciences et Avenir», 533, Julho de 1991

### Ambiguidades do fotão...

Poderá um fotão encontrar-se simultaneamente em dois sítios diferentes? A teoria quântica responde positivamente desde que se atribua ao verbo «encontrar» o significado adequado.

Com efeito, as partículas quânticas gozam de propriedades não locais na medida em que se podem estabelecer correlações entre duas partículas, qualquer que seja a distância que as separa, mesmo que esta seja suficientemente grande para ser percorrida por um sinal que se propague à velocidade da luz durante a medição.

Esta não-localidade foi confirmada há alguns anos o que permitiu rejeitar algumas teorias alternativas à Mecânica Quântica, como foi o caso das «teorias locais de variáveis escondidas».

Recentemente, três físicos da Universidade de Auckland na Nova Zelândia, propuseram uma nova experiência para testar a não-localidade, cuja inovação reside no recurso a apenas um fotão ao invés de dois como nas experiências precedentes (S. M. Tan e col., Phys. Rev. Lett., 66, 252 (1991)). O princípio da experiência consiste em fazer passar um fotão através de um espelho semi-reflector. O fotão pode ser reflectido, transmitido ou as duas coisas ao mesmo tempo. Nesta última circunstância, poder-se-ia então detectar o fotão em dois locais diferentes. Contudo, à luz da Mecânica Quântica tal detecção não pode fazer-se de forma directa. Estes investigadores propõem assim que se use um outro feixe luminoso de forma a provocar interferências. A medição do número de detecções simultâneas permitiria verificar se as Desigualdades de Bell são mesmo violadas,

como defende a Teoria Quântica. Agora é tudo uma questão de experiência...

Adaptado de «La Recherche», 233, Junho de 1991

### Protocolo Internacional de emissão de Compostos Orgânicos Voláteis

Há cerca de dois anos a Comissão para a Europa da ONU tomou a iniciativa de estabelecer um protocolo COV com um objectivo bem definido: a redução drástica das emissões daqueles compostos. As negociações envolvem todos os países europeus e ainda os EUA e o Canadá e parece agora aproximar-se a bom ritmo a concretização de um protocolo satisfatório para todas as partes que constitua uma base sólida e durável para as legislações dos países intervenientes.

De acordo com um alto responsável da dita comissão será provavelmente assinado ainda este ano um acordo, o que constitui um resultado prático extremamente rápido se considerarmos que os trabalhos foram iniciados em Janeiro de 1989!

O protocolo em questão desenvolver-se-á através de duas linhas mestras: a) a redução imediata de 50% das emissões para a totalidade das indústrias e b) reduções com base em níveis críticos de carga poluente. Deve salientar-se o facto de o protocolo não prescrever quais as medidas que cada país adoptará, permitindo assim uma grande criatividade e variedade de formas de actuação. Isto não quer dizer, no entanto, que não estejam previstas obrigações por parte dos signatários: o acordo exige relatórios regulares acerca dos resultados alcançados por cada país e prevê a sua análise por todos os participantes.

Adaptado de «VOC Newsletter», Março 1991

### Protecção de Obras de Arte

A degradação dos tecidos, dos documentos históricos em papel, das aguarelas, etc, é em grande parte devida à acção fotoquímica das radiações ultravioleta, presentes, como se sabe, tanto no espectro solar como na iluminação artificial. A protecção dos referidos materiais efectua-se recorrendo a filtros que eliminam cerca de 90% da radiação UV. No entanto, estes filtros apresentam alguns inconvenientes: — absorvem, para além da radiação UV, também uma parte da

\* Colaboraram neste número Cristina Ventura, Filomena Freitas, Filomena Martins e Ruben Leitão

luz azul do que resulta uma distorção das cores que se mostram mais amareladas;

– por outro lado, estes filtros não suportam temperaturas elevadas e são eles mesmos sensíveis à acção dos raios UV. Os novos filtros agora apresentados pela sociedade americana Bausch e Lomb, são de concepção diferente: são obtidos sobre uma placa de vidro de borosilicato (muito resistente à temperatura) em que é depositado um filme muito fino de um material que garante uma reflexão selectiva. O filtro descrito reflecte os raios UV mas a sua transparência à luz visível não é alterada.

Para além dos Museus e Galerias de Arte, outros grandes potenciais consumidores dos novos filtros UV são os armazéns de Alta Costura em cujas montras se vão degradando os finos tecidos expostos à luz solar. Um exemplo a seguir...

Adaptado de «La Recherche», 233, Junho de 1991

## Uma calculadora química

A Chemicalc, concebida por O. B. Ramsay da Universidade de Michigan, é uma calculadora química que usa um teclado, um computador pessoal e um «software» especial. O teclado consiste numa Tabela Periódica, 7 teclas de modo e algumas funções matemáticas e científicas básicas mas o que lhe confere originalidade é o modo de «input» para químicos. O modo 1 mostra qualquer elemento no écran; o modo 2 analisa pares químicos, determinando, por exemplo, comprimentos de ligação; o modo fórmula dá massas-fórmula, fórmulas condensadas e composições percentuais, permitindo, ainda, substituir, adicionar e subtrair vários elementos; o modo reacção aceita dados para se ajustar a qualquer fórmula desde que a informação sobre reagentes e produtos seja dada em gramas e mole; e o modo de fórmula empírica permite a manipulação de subscritos para análise elementar.

Muito embora a primeira Chemicalc tenha sido idealizada para ligar a um PC, uma outra versão, em preparação, oferecerá teclas com código de barras para «input» e virá eventualmente a ser autónoma com um visor de cristal líquido.

Adaptado de «Education in Chemistry», 27, 6, Nov. 1990

## Radioactividade no Mediterrâneo

As águas do Mar Mediterrâneo serão mais ricas em Urânio do que as do Oceano Atlântico e do Oceano Pacífico? É o que indicam as dosagens efectuadas por S. Schmidt e J. L. Reys, que apontam no sentido de teores médios 5% superiores no Mar Mediterrâneo por comparação com os dos dois oceanos (C. R. Acad. Sci. Paris, 312, 479 (1991)).

A determinação do teor em Urânio é feita por extrapolação a partir de uma relação simples, estabelecida em 1977, entre a salinidade e o teor em Urânio. Pode então questionar-se a anormal riqueza em Urânio do Mar Mediterrâneo. Assim, ou a relação Urânio/salinidade não é válida para salinidades elevadas, como é o caso, ou então aquela riqueza é efectiva. A confirmar-se esta hipótese, a poluição em Urânio poderá provir de adubos usados pelo Homem à base de fosfatos e ricos em Urânio que se concentrariam neste mar fechado.

Adaptado de «La Recherche», 233, Junho de 1991

## Circuito ultra-rápido

A sociedade japonesa Fujitsu acaba de testar com sucesso um novo circuito lógico numérico, de tipo aritmético, que será 50 vezes mais rápido que os circuitos semi-condutores convencionais, para um consumo 2 vezes menor. Este circuito adicionador a transistores de electrões quentes ressonantes por efeito de túnel dá ideia do que poderá vir a ser a micro-electrónica nos próximos dez anos. Foi também a Fujitsu que em 1985 fabricou o primeiro transistor deste género embora tenham sido necessários seis anos para o poder utilizar num circuito lógico de grande «performance».

Adaptado de «Sciences et Avenir», 533, Julho 1991

## Um substituto seguro para o Bico de Bunsen

Numa exposição recente de equipamento de laboratório, realizada em Cambridge, foi apresentado um novo instrumento designado por aquecedor seguro, que poderá tornar-se um verdadeiro substituto do tradicional Bico de Bunsen. Este dispositivo foi originalmente desenvolvido no âmbito da indústria britânica de produtos dentais onde, por razões de higiene, os técnicos usam luvas de plástico que são inflamáveis. O instrumento foi testado em várias situações de laboratório (reacções em tubos de ensaio envolvendo aquecimento ou ebulição de soluções, experiências de refluxo e destilação) com sucesso. A temperatura atingida no jacto de ar quente é suficiente para a maior parte das experiências e, por outro lado, não é demasiado elevada para causar queimaduras de pele ou inflamar roupa se a exposição for limitada. À semelhança de qualquer outra fonte de calor, são necessárias as precauções habituais relativamente ao manuseamento de líquidos voláteis.

Adaptado de «Education in Chemistry», 27, 6, Nov. 1990

## Efeito de túnel: destino ameaçado em Biologia?

As soberbas imagens de macrocélulas biológicas obtidas por microscopia de efeito de túnel serão reais?

Dois investigadores americanos põem agora em dúvida a maioria dos resultados obtidos desde há 9 anos por aquela técnica (C. R. Clemmer e T. B. Beebe Jr., «Science», 251, 640 (1991)). Um estudo das imagens do suporte, de grafite, usado para depôr o material biológico, mostra estruturas regulares e ordenadas idênticas às observadas na presença de ADN. Será então caso para rejeitar as imagens produzidas por esta técnica? Segundo os autores é ainda cedo para decidir. No entanto, é já certo que é de evitar a grafite como suporte para deposição de material biológico em análises microscópicas por efeito de túnel.

Adaptado de «La Recherche», 233, Junho de 1991

## Novos Supracondutores

A. F. Hebard e a sua equipa dos Laboratórios Bell nos Estados Unidos, acabam de mostrar a experiência a 18 K de uma transição para um estado supracondutor, de um sistema

à base de carbono. Trata-se de um composto molecular de fórmula  $K_x C_{60}$ , sendo o K do potássio e x da ordem de 3 (Nature, **350**, 600 (1991)).

Aquela temperatura de transição é a mais elevada das observadas em sistemas moleculares. É certo que estamos ainda longe das temperaturas correspondentes às cerâmicas (>100K) mas os novos sistemas terão, talvez, mais qualquer coisa a dizer.

Adaptado de «La Recherche», **233**, Junho de 1991

## As bactérias como testemunhas

A dificuldade de avaliar o estado de poluição das fontes de água potável torna problemático o controlo dos poluentes pelos distribuidores. Especialistas da Companhia Geral das Águas de França descobriram uma solução: o recurso a bactérias fosforescentes. Estas, na presença de compostos tóxicos, reagem «apagando-se». O procedimento consiste em seguir a evolução da luminescência de uma suspensão de bactérias na água analisada. Se o abaixamento de luminosidade for superior a 15%, por comparação com a amostra de referência, a água é considerada tóxica. Este teste, designado Microtox, já está normalizado na Alemanha e é de grande fiabilidade. Não é necessário um meio de cultura permanente: as bactérias são conservadas sob forma liofilizada e basta aplicar-lhes água destilada para que elas cumpram as suas funções de testemunhas.

Adaptado de «Sciences et Avenir», **533**, Julho de 1991

## O cheiro é apenas uma questão de Química...

### Os segredos do odor corporal

Quase toda a gente está interessada nos odores corporais, como mostram aliás as verbas avultadas gastas em desodorizantes todos os anos. Especial atenção tem sido dedicada ao odor axilar. Há mais de trinta anos que os cientistas sabem que não é o suor fresco das glândulas axilares que cheira mas os produtos da decomposição do suor por acção microbiana. Até há bem pouco tempo não existia muita investigação sobre quais os produtos que produzem o cheiro, mas George Preti, um químico da Monell Chemical Senses Center, desenvolveu recentemente um trabalho sistemático de identificação. Das mais de 200 substâncias que compõem o suor axilar, 30 a 40 apresentam algum cheiro. Tem sido comum atribuir o verdadeiro cheiro a uma combinação de esteróides e ácido isovalérico mas Preti descobriu que a fracção mais odorífera correspondia ao ácido 3-metil-2-hexanóico.

Os desodorizantes actuais consistem num vasto espectro antibiótico que permite aniquilar uma grande variedade de microrganismos. Tendo sido identificado o cheiro, deverá ser agora possível reconhecer os microrganismos particulares que produzem aquela substância e sintetizar o antibiótico adequado para a eliminar. Como alternativa, poderá sempre adicionar-se um composto que interrompa a acção do enzima que converte o suor no ácido «mal cheiroso».

Outro aspecto interessante desta pesquisa é que as pessoas cheiram de forma diferente consoante a sua alimentação e as suas doenças pois estes factores interferem na acção hormonal. Assim a análise de cheiros poderá vir a tornar-se no futuro um auxiliar útil de diagnóstico.

### Uma solução para o suor dos pés

A empresa japonesa Sankai dedicou 12 anos à investigação sobre os compostos responsáveis pelo cheiro nos pés e à selecção de bactérias que os digerissem. O resultado foi a produção de um cocktail de 500 bactérias diferentes capazes de decômpor todos os cheiros.

O que normalmente acontece é que a bactéria *Pseudomas*, que vive nos compostos do suor, produz substâncias contendo azoto e enxofre que têm cheiro. O cocktail agora preparado pode fixar esses compostos e produzir apenas  $CO_2$  e  $H_2O$  que obviamente são inodoros. A ideia é mergulhar as solas dos sapatos no cocktail de bactérias, secando-as depois cuidadosamente para que as bactérias fiquem impregnadas nas solas (estas contêm alguns nutrientes para bactérias). As solas duram entre 3 e 6 meses e só precisam ser usadas em dias alternados. Estas solas também ajudam a controlar o pé de atleta e o mesmo cocktail pode ser usado para remover os cheiros da cozinha e para limpar água e solo poluídos.

Neste momento o produto já é comercializado no Japão há dois anos, sendo o exército um dos maiores compradores. Pensa-se que começará a ser vendido na Europa durante o ano de 1991.

Adaptado de «Education in Chemistry», **27**, 6, Nov. 1990

## Atenção artistas de Graffiti!

As paredes das ruas de todo o mundo são cada vez mais usadas como meio de expressão de activistas políticos e de «teenagers» apaixonados. Infelizmente por muito inofensiva que possa ser a mensagem, a mutilação das paredes está-se a tornar um caso sério e é gasto muito dinheiro por ano para remover os graffiti.

Várias companhias químicas estão a tentar combater a acção devastadora dos graffiti. A Bayer, por exemplo, desenvolveu um revestimento anti-graffiti que é essencialmente um sistema de poliuretano de tratamento. Revestimentos de protecção são já largamente usados na indústria de construção como matérias primas em aplicações para controlar a corrosão. Como estes revestimentos têm um fraco desgaste e são resistentes à pintura são ideais para usar nos sistemas anti-graffiti. Por outro lado, podem ser usados em superfícies molhadas e secam muito rapidamente.

Outras empresas estão a produzir revestimentos menos permanentes de carboidratos solúveis em água. O revestimento é removido juntamente com os graffiti quando a superfície é lavada com água e depois dela estar seca é novamente aplicado.

Adaptado de «Education in Chemistry», **28**, 1, Jan. 1991

## Notícias da SPQ

*O Boletim da SPQ é o veículo ideal para manter os sócios informados sobre as actividades em que a Sociedade está envolvida. Mais do que o anúncio de uma conferência ou de uma nova publicação, há que trazer aqui o dia-a-dia da SPQ, as novidades, os projectos, as dificuldades. Porque considero este «feedback» essencial para estimular uma maior participação de todos na vida da Sociedade, sugeri que, a partir do presente número, a rubrica «Notícias da SPQ» fosse incluída no Boletim. Agradeço à Doutora Raquel Gonçalves ter apoiado a ideia.*

JAMS

### Ficheiro de Sócios e Quotas

Há que actualizar, de uma vez por todas, o ficheiro de sócios, corrigindo erros, dando-lhe um formato mais adequado e aumentando a informação disponível. Esta acção começou já a ser desenvolvida, mas apenas na Delegação de Lisboa. Durante 1991 e 1992 tentar-se-á estendê-la às outras Delegações. Existe, por outro lado, um número apreciável de sócios com quotas em atraso. Deu-se início a uma campanha de «recuperação» desses sócios, a qual durará até ao próximo Encontro Anual, em Janeiro de 1992. A partir daí, serão apenas considerados os sócios com as quotas em dia. Para evitar situações semelhantes no futuro, *passará a ser enviada a cada sócio, no segundo semestre de cada ano, uma ficha de inscrição/actualização que deverá ser devolvida com o pagamento da quota do ano seguinte e com eventuais alterações (mudança de morada, de situação profissional, etc.).*

### Sede

O andar onde se localiza a Sede Nacional da SPQ, em Lisboa, é partilhado pelas Sociedades Portuguesas de Química, de Física, de Matemática e de Filosofia. Embora as relações entre estas sociedades tenham sempre sido satisfatórias, há que dinamizá-las e encontrar formas de otimizar os espaços comuns. Neste sentido, deu-se já um passo importante, ao nomear uma «Comissão de Gestão» da Sede, constituída pelas Doutoradas Rita Delgado (SPQ) e Margarida Cruz (SPF). Temos esperança que, a médio prazo, será possível melhorar a qualidade das instalações e assim estimular a visita regular de um maior número de sócios.

O espaço disponível para a SPQ na Sede foi uma das

dificuldades que se teve de superar. Mais de três quartos desse espaço estava ocupado pelo arquivo da Sociedade, nomeadamente pelas colecções de revistas científicas adquiridas por permuta com a *Revista* e o *Boletim*. Uma vez que eram muito poucos os sócios que se deslocavam à Sede para as consultar, decidiu-se ceder todas essas colecções, a título de empréstimo sem prazo, à Biblioteca de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa. Esta decisão, conjugada com uma reorganização do restante arquivo da SPQ, permitiu reduzir para cerca de 50% o espaço do armazém. Existem planos para recuperar ainda mais espaço, que será destinado não só às actividades usuais da Sociedade mas também a uma biblioteca de software e a uma biblioteca, tanto quanto possível exaustiva, das obras de Química publicadas em Portugal.

### FAX

Quem quiser contactar a SPQ por FAX já o pode fazer. O número é o 795 23 49 da rede de Lisboa.

### Grupo de Utilizadores de Computadores em Química

Foi criado um Grupo com este nome, no âmbito da SPQ, coordenado pelos Doutores Fernando Fernandes (Faculdade de Ciências de Lisboa) e José Féria Seita (Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro). Um dos objectivos é o de reunir na Sede uma biblioteca de software de Química, onde os sócios possam examinar programas (comerciais ou não) e assim tomar decisões sobre quais são os mais adequados para os fins pretendidos. *Por favor contacte os referidos coordenadores se desejar mais informações ou se tiver conhecimento de software não comercial que possa ter interesse geral.*

### Biblioteca da SPQ

Como se referiu acima, iniciou-se a recolha de livros de Química publicados em Portugal. Espera-se que, no próximo ano, os sócios poderão dispôr, para consulta na Sede, de uma colecção de títulos razoavelmente completa, pelo menos das obras mais recentes. *Pede-se a colaboração de todos na detecção e na oferta de exemplares à SPQ. Aos autores, solicita-se o envio de dois exemplares.* Tentar-se-á que a revisão de muitas destas obras seja feita no *Boletim da SPQ*.

### Editora da SPQ

Embora a SPQ tenha publicado várias monografias, algumas de boa qualidade, nunca manteve uma actividade editorial regular. A recém criada *Editora da SPQ*, coordenada pelo Doutor Joaquim Moura Ramos (Instituto Superior Técnico), centralizará todas as publicações não periódicas da Sociedade e procurará não só implementar um critério de qualidade mais exigente, mas principalmente estabelecer e levar a cabo um plano de edições de obras de químicos portugueses e de algumas traduções. No âmbito do ensino superior está a ser feito um trabalho de prospecção de originais, que, mau-grado a sua qualidade, são apenas conhecidos pelo autor e pelos seus estudantes... No âmbito do ensino secundário, os planos são mais a médio prazo, mas pensa-se poder dar início a uma colecção de pequenas monografias sobre um conjunto de tópicos seleccionados. *Aos autores de «sebentas», docentes do ensino superior, solicita-se o envio de dois exemplares ao Prof. Moura Ramos, caso considerem a hipótese de a Sociedade editar os seus trabalhos.*

### Revista Portuguesa de Química

A *Revista Portuguesa de Química* será reformulada, quer para reduzir os seus custos, quer para a tornar verdadeiramente útil à comunidade científica. Não faz qualquer sentido manter a *Revista* na sua forma actual, com um conteúdo que, em média, pode ser considerado um subproduto do trabalho de investigação dos nossos químicos. As razões são várias, mas talvez a principal seja a forte concorrência de um número crescente de revistas internacionais que têm aparecido nos últimos anos. É hoje muito mais fácil publicar resultados que interessem a uma pequena parcela da comunidade científica do que o era há anos atrás, quando a maioria das revistas internacionais tinha que realizar uma selecção muito apertada dos artigos submetidos.

A *Revista Portuguesa de Química* pode facilmente ser transformada num veículo útil para divulgar a melhor Química que se faz em Portugal se o seu conteúdo for exclusivamente constituído por pequenos artigos de revisão, da autoria dos conferencistas convidados para os Encontros da Sociedade Portuguesa de Química. Acresce que esta solução é bem menos dispendiosa que a que resulta da actual política editorial, uma vez que será publicado apenas um número por ano. Assim, em consonância com os actuais Editores, Doutores Manuel Ribeiro da Silva (Faculdade de Ciências do Porto) e António Varandas (Faculdade de Ciências e Tecnologia de Coimbra), o número de 1992 será já publicado nos novos moldes.

Espera-se que, durante 1991 e 1992 seja possível recuperar o atraso na publicação da *Revista*. A situação actual, segundo informação dos Editores, é a seguinte: os volumes de 1988, 1989 e 1990 sairão este ano; os de 1991 e 1992 serão distribuídos no próximo ano. A propósito de distribuição, e tal como foi anunciado no *Boletim* anterior, deve referir-se que o volume de 1987 se encontra, há alguns meses, na Sede. O seu envio aos sócios implica, no entanto, um gasto de mais de 1000 contos (quase 500 escudos por sócio)! É pois necessário conceber vias alternativas de fazer chegar este exemplar aos sócios. Põem-se três hipóteses: (1) a recolha ser

feita na Sede, pelos próprios sócios; (2) a recolha ser feita durante o 13º Encontro, em Janeiro próximo; (3) os sócios que desejarem receber o referido exemplar pelo correio, enviam 500 escudos para a SPQ.

É oportuno salientar as enormes dificuldades que os aumentos no transporte de correio trouxeram para a SPQ. O problema que agora se põe com o volume de 1987 vai seguramente repetir-se com os próximos volumes.

### Federação Europeia das Sociedades de Química

A FECS (Federation of European Chemical Societies) é uma associação de sociedades europeias de Química fundada em 1970 para promover a cooperação em áreas de investigação em Química, desenvolvimento, normalização e educação, na Europa. Uma descrição mais detalhada da FECS e das suas actividades será feita num próximo número do *Boletim*. Para já, importa dizer que a Sociedade está a tentar ter uma participação mais dinâmica na FECS. A Doutora Maria José Calhorda (Instituto Superior Técnico), coordenadora do recém criado «grupo FECS» da SPQ, participou recentemente na Assembleia Geral daquela organização, realizada em Londres. Indicou, nessa altura, os nomes dos representantes da SPQ nos vários Grupos de Trabalho («Working Parties») da FECS, para os próximos dois anos. São eles: Maria Filomena Camões, FCL (WP on Analytical Chemistry); Elisa Maia, FCL (WP on Chemical Education e Sub-Group on the Education of Young People); Luísa Abrantes, FCL (WP on Chemistry and the Environment); Fernando Fernandes, FCL (WP on Computational Chemistry); José Simões Redinha, FCTUC (WP on Electrochemistry); José Êmpis, IST (WP on Food Chemistry); Maria Alzira Almoester Ferreira, FCL (WP on History of Chemistry e WP on Chemistry in the Conservation of the Cultural Heritage); Maria Helena Garcia, FCL (WP on Organometallic Chemistry); José Lopes da Silva, IST (WP on Professional Affairs); José Artur Martinho Simões, IST (Discussion Group on Chemistry in Developing Countries).

A importância da FECS aumentará à medida que crescer a unidade europeia. É por isso essencial que a participação da SPQ seja muito diferente do que até agora tem sido. Não foi por acaso que as pessoas escolhidas se concentram geograficamente (Faculdade de Ciências de Lisboa). Há necessidade de imprimir uma certa operacionalidade ao grupo FECS, o que é facilitado por contactos frequentes.

Um aspecto importante a ter em conta diz respeito aos mecanismos que serão usados para que aqueles representantes da SPQ nos transmitam a informação adquirida nas actividades da FECS em que participem. O *Boletim* é seguramente um dos meios ao seu alcance e a notícia que se segue, sobre o WP on Computational Chemistry é já um exemplo do que pode ser feito. Independentemente disso, existirão na Sede, para consulta dos interessados, dossiers com a documentação de cada um dos «Working Parties».

### FECS Working Party on Computational Chemistry

Na sua qualidade de representante da SPQ, o Doutor Fernando Fernandes (Faculdade de Ciências de Lisboa), deslocou-se recentemente a Munique, para participar na 3ª

reunião do WP on Computational Chemistry (WPCC). Transcreve-se em seguida um resumo do seu memorando sobre as actividades passadas e futuras no âmbito deste «working party».

O WPCC foi criado pela FECS em 1989, tendo sido nomeados para Presidente e Vice-Presidente os Professores Fernando Bernardi (Universidade de Bolonha, Itália) e J. Gasteiger (Universidade Técnica de Munique, Alemanha). A primeira reunião do grupo foi em Junho do mesmo ano, em Bolonha, e os delegados presentes (Finlândia, Holanda, Hungria e Checoslováquia, além do Presidente e do Vice-Presidente), decidiram que a designação «Computational Chemistry» é a que melhor descreve o âmbito do grupo, uma vez que engloba todas as possíveis aplicações da Ciência dos Computadores aos problemas químicos. Sob o nome de «Química Computacional» entende-se, de um modo geral, o domínio dos métodos computacionais aplicados à Química. Dado que existe um grande número de procedimentos computacionais, a Química Computacional apresenta-se como interdisciplinar, ramificando-se por diferentes áreas da Química, nomeadamente Química-Física, Química Orgânica, Química Farmacêutica, Bioquímica, Química Inorgânica e Química Analítica. Nos últimos dez anos, muitas das áreas de aplicação da Química Computacional tiveram um desenvolvimento significativo devido ao aparecimento de novos computadores, de software sofisticado, e a uma melhor compreensão dos princípios básicos. O potencial oferecido pela actual tecnologia de hardware e software teve como consequência o desenvolvimento de uma grande variedade de técnicas para cálculos numéricos e simbólicos. Esses métodos abriram muitas áreas de aplicação.

Os métodos são os seguintes: (1) cálculos Mecânico-Quânticos (*ab initio* e semi-empíricos); (2) cálculos de Mecânica Molecular; (3) Dinâmica Molecular, Monte Carlo e outras técnicas de simulação; (4) gráficos; (5) Quimiometria; (6) administração de bases de dados; (7) Inteligência Artificial (representação do conhecimento, sistemas especialistas, etc.). Quanto às áreas de aplicação, podem destacar-se: (1) armazenamento e consulta de informação química (literatura química, dados numéricos e factuais – propriedades físicas, dados cristalográficos, espectroscópicos, etc. –, bases de dados de reacções); (2) previsão de propriedades moleculares (geometrias, energias, interacções intra e intermoleculares); (3) previsão de propriedades físicas e químicas (cálculos directos, simulações, correlações); (4) modelação molecular (gráficos moleculares); (5) elucidação da estrutura (determinação de dados espectroscópicos); (6) relações estrutura-actividade (dados biológicos); (7) simulação de reacções químicas (modelos para a Cinética Química, cálculos de estados de transição); (8) planeamento de sínteses (procura de reacções de síntese, estratégias de síntese); (9) controlo de processos; (10) Química Analítica.

Considerou-se ainda, na referida primeira reunião do WPCC, que, devido ao aumento do interesse pela Química Computacional na Europa, é desejável que as actividades desenvolvidas nesta área pelas sociedades de Química nacionais sejam coordenadas a nível europeu. Foram, assim, definidas as actividades do WPCC: (a) promoção de todas as áreas de Química Computacional; (b) promoção de contactos entre químicos computacionais; (c) patrocínio de encontros inter-

disciplinares; (d) patrocínio de permutas científicas; (e) suporte a iniciativas de investigação.

A segunda reunião do WPCC foi em Dezembro de 1989, também na Universidade de Bolonha. Teve poucos participantes (a SPQ foi uma das presenças), mas foram discutidos os seguintes tópicos: (1) interdisciplinaridade da Química Computacional; (2) relações do WPCC com outras associações no âmbito da Química Computacional como, por exemplo, a Computer Graphics Society; (3) organização de simpósios. Dado que a Química Computacional é eminentemente interdisciplinar, ficou acordado que um objectivo importante do WPCC seria promover essa interdisciplinaridade através de simpósios apropriados e de uma publicação periódica informal para troca de informações e experiências entre os diferentes países.

A terceira reunião do WPCC realizou-se em Junho de 1991, na Universidade Técnica de Munique, e contou com delegados de França, da Jugoslávia, da Polónia, da Checoslováquia, da Áustria, da Finlândia e de Portugal. Foi uma vez mais discutido o interesse em prosseguir com a WPCC, sendo unânime a opinião da importância do grupo. Neste sentido, decidiu-se solicitar a todas as sociedades ausentes na reunião que nomeassem delegados.

Os delegados da Polónia e da Áustria reactivaram a discussão da designação «Computational Chemistry», argumentando que, para eles, muito ligados à Indústria, essa designação poderia levar as pessoas a pensar que se tratava de um grupo no âmbito restrito da Química Quântica. O Prof. Bernardi, um químico quântico, conseguiu desmitificar a ideia, ficando no entanto acordado que se vai escrever um artigo, da responsabilidade de todos os delegados, onde se apresentará o conceito de Química Computacional. Esse artigo será publicado no *Journal of Computational Chemistry* e no *Journal of Chemical Information and Computer Science*.

Os delegados manifestaram as dificuldades das respectivas sociedades em subsidiarem as suas deslocações e estadas. O mal, pelos vistos, não é somente português! Com o objectivo de ultrapassar este problema, ficou acordado que irão, de imediato, ser explorados programas da CEE (COMET, TEMPUS, etc.).

Ficou também acordado que, até fins de Setembro de 1991, todos os delegados elaborarão um memorando sobre as respectivas actividades nacionais no campo da Química Computacional, incluindo investigação científica, software desenvolvido e disponível para troca ou sujeito a pagamento, recursos nacionais disponíveis, etc.. Indagar-se-ão, por outro lado, quais os preceitos jurídicos referentes a direitos de *copyright* numa organização deste tipo. Toda a informação recolhida será compilada numa publicação informal (embrião de uma publicação periódica para compilação e troca de informação), a distribuir por todos os delegados, que a farão chegar aos pólos nacionais com interesses no campo da Química Computacional. *Pede-se a todos os que têm actividade nesta área que enviem a informação disponível para o Doutor Fernando Fernandes.*

Finalmente, ficou decidido organizar uma conferência internacional sobre Química Computacional, a realizar em 1993 ou 1994, em França. Esta conferência, subordinada ao título «European Conference on Computational Chemistry. State

of the Art», terá a duração de três dias e incluirá demonstrações de software e hardware.

### IUPAC

Tal como acontece com a FECS, há que estimular a participação da SPQ nas actividades da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), tanto mais que a sua 37ª Assembleia Geral se realizará em Lisboa, em 1993. Até há pouco a Sociedade tinha um número extremamente reduzido de representantes nas várias comissões e sub-comissões da IUPAC. Hoje a situação é diferente: o Doutor Carlos Nieto de Castro (Faculdade de Ciências de Lisboa), que coordena o «grupo IUPAC» da SPQ, indicou o nome de muitos outros sócios para representarem a Sociedade. A descrição da estrutura da IUPAC, bem como dos sócios cujos nomes foram indicados, virá publicada num próximo *Boletim*.

### European Communities Chemistry Council

O Doutor José Dias Lopes da Silva, Vice-Reitor da Universidade Técnica de Lisboa, é o representante da Sociedade neste conselho, que reúne duas vezes por ano para tratar de assuntos que vão desde a definição profissional do «químico europeu» até à recolha de informação detalhada sobre os currículos dos cursos das áreas da Química, em vigor nos países europeus. Esta informação é coligida na publicação *Chemical Education in Europe*, editada em colaboração com o Working Party on Chemical Education da FECS. Tal como anunciado para os casos da FECS e da IUPAC, a descrição detalhada das actividades do ECCC será dada num próximo *Boletim*.

### 13º Encontro Anual da SPQ

Procurar-se-á reviver o espírito de festa que caracterizou alguns dos Encontros da SPQ. A Doutora Maria Teresa Duarte, Presidente da Comissão Organizadora do 13º Encontro, convida-o/a a vir até ao Técnico, de 29 de Janeiro a 2 de Fevereiro de 1992 para assistir ao (provavelmente) melhor conjunto de conferências plenárias que a Sociedade já ofereceu. Para além da história do nascimento e infância da molécula mais espectacular dos últimos anos – o futeboleno,  $C_{60}$  – contada pelo Dr. Kroto, poderá aprender com o Dr. Peter Atkins, se estiver inscrito no bloco de Educação, alguns dos segredos que produziram «best-sellers» como *The Second Law*, *Molecules*, *Physical Chemistry* e *Inorganic Chemistry*. Não deixe também de participar no bloco de Indústria, onde o Dr. Jay Labinger, do California Institute of Technology, lhe procurará transmitir a sua experiência de químico «puro», mas com enormes interacções com o meio empresarial dos EUA. Terá ainda oportunidade de visitar a exposição de equipamento de laboratório, bibliográfica e de software, e de participar em muitas outras actividades.

### EXPOQUIM 92

A propósito de exposição, a SPQ encontra-se perto de celebrar, com a Associação Industrial Portuguesa, um protocolo de colaboração para organização conjunta de uma

exposição de Química na FIL, a EXPOQUIM. Ainda é cedo para revelar pormenores desta acção, incluindo a sua periodicidade, etc.. Mas pensa-se que, caso se venha a concretizar, a primeira edição terá lugar em Outubro de 1992 e durará três dias. Em simultâneo com a EXPOQUIM, a SPQ e a FIL organizarão simpósios sobre temas específicos na área da Química.

### V Encontro Galego-Português de Química

Como é hábito, este encontro é organizado pela Delegação do Porto da Sociedade, pela Agrupación Territorial de Galicia de la Anque e pelo Colegio de Químicos de Galicia. A quinta edição realiza-se em La Coruña, de 21 a 23 de Novembro de 1991, e tem como tema o Meio Ambiente. Para mais informações contactar o Doutor José Luís da Costa Lima (Faculdade de Farmácia do Porto).

### 2nd Italian-Portuguese-Spanish Meeting in Inorganic Chemistry

Cabe à SPQ organizar a segunda edição do IPS (a primeira foi em 1990, em Gandía, perto de Valência). Esta será no Hotel Alfa Mar, no Algarve, em Abril de 1992. Para informações contactar a Doutora Maria José Calhorda ou o Doutor José Moura (Centro de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras).

### Ensino Superior de Química em Línguas Internacionais de Origem Latina

Com este nome complicadíssimo (ESQLIOL), estas conferências são organizadas por várias sociedades de Química de países latinos, incluindo a SPQ. Conforme notícia na 1ª circular, a próxima edição será em Málaga, de 22-24 de Setembro de 1992. Quem desejar informação mais detalhada pode contactar a Doutora Elisa Maia (Faculdade de Ciências de Lisboa).

### II Congresso Ibérico de Absorção Atómica

A Sociedade ofereceu o seu patrocínio a esta acção, que decorrerá em Lisboa (Instituto Superior Técnico), de 13-15 de Abril de 1992. Para mais informações contactar o Eng. João Barata (tel. 1-762172; fax 7937035).

### Gesellschaft Deutscher Chemiker

A SPQ foi convidada a assistir à 23ª Assembleia Geral da Sociedade de Química Alemã, que se realiza em Setembro deste ano, em Munique. O convite foi aceite e a SPQ será representada pelo Doutor Carlos Crispim Romão (IST e CTQB).

### Venda de Números do Boletim e de Medalhas da SPQ

Alguns números do *Boletim* encontram-se esgotados, mas ainda pode comprar muitos números antigos e completar a sua colecção. O custo de cada exemplar é de 200\$00, acrescido dos portes de correio. Eis a lista dos números disponíveis:

I Série: 1 e 3

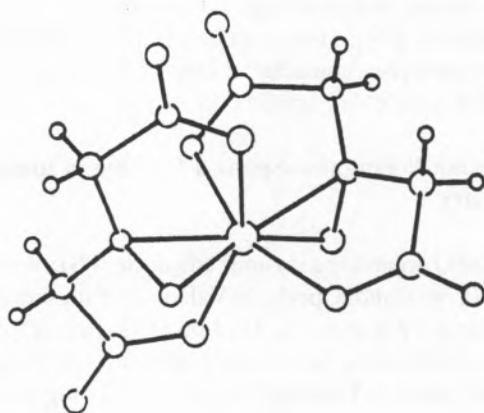
II Série: 1, 2, 3, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 13/14, 15/16, 17/18, 19, 20, 21, 22, 23, 32/33, 34, 37, 38, 39, 40 e 42.

Quanto às medalhas comemorativas dos Encontros Anuais da SPQ, o seu custo unitário é de 1500\$00, também acrescido

dos portes de correio. Pode ainda comprar as medalhas de todos os Encontros, excepto do 1º, do 3º e do 9º.

As encomendas devem ser dirigidas à SPQ, acompanhadas de um cheque ou vale postal. Os portes de correio ser-lhe-ão debitados na altura que receber a sua encomenda.

## SECOND ITALIAN-PORTUGUESE-SPANISH MEETING IN INORGANIC CHEMISTRY



### ALFA MAR (ALGARVE), PORTUGAL

Tentative schedule  
MARCH or APRIL 1992

### AIM AND SCIENTIFIC PROGRAM

The 1st ITALIAN-PORTUGUESE-SPANISH (IPS) MEETING in INORGANIC CHEMISTRY was held in Gandia, June 1990, and contributed to a better knowledge of the work done by Inorganic Chemists from the three countries. As a result, new collaboration projects involving researchers present at the meeting were started and previous ones had a further development. The 2nd IPS Meeting will take place in Alfa Mar (Algarve) Portugal (Spring 1992), and aims at strengthening this cooperation and at extending it to Inorganic Chemists of other countries, in an effort to go "TOWARDS EUROPE".

The meeting will be organized in Plenary Lectures, Session Lectures and Posters Sessions devoted to the topics: Bioinorganic Chemistry, Coordination Chemistry, Inorganic Materials, Organometallic Chemistry and other fields of Inorganic Chemistry that might be of interest.

## INTERNATIONAL ORGANIZING COMMITTEE

### Italy

Ivano Bertini  
António Sgamellotti  
Claudio Bianchini

### Portugal

José J. G. Moura  
Maria José Calhorda  
Carlos F. Geraldès

### Spain

Francisco Gonzáles García  
Virtudes Moreno Martínez  
Miguel Angel Alario Franco  
José-Maria Moratal Mascarell

### President

Alberto Romão Dias

### CONFERENCE

The conference will be held in Algarve, south of Portugal. The alfa Hotel is located at the seaside 25 Km from the international Faro Airport and 300 Km from Lisboa. Close villages are Vilamoura and Albufeira.

### FURTHER INFORMATION

Profs. **J. J. G. Moura** or **M. J. Calhorda**  
CTQB - Apartado 127  
Rua da Quinta Grande, 6  
2780 Oeiras - PORTUGAL

Pho 351-1-4428616  
Fax 351-1-4428766  
Email J. MOURA@CTQB01.CTQB.RCCN.PT  
MJC@CTQB01.CTQB.RCCN.PT  
or D883@BETA.IST.RCCN.PT

## Balzac e a Química \*

Pierre Laszlo <sup>a</sup>

Neste artigo serão usadas quase exclusivamente duas fontes: o romance «La peau de chagrin» [1], que refere a Química um pouco por todo o livro e apresenta um retrato-ficção do químico francês do séc. XIX Thénard, e «La recherche de l'absolu» [2], romance inteiramente dedicado à paixão do seu herói, Balthazar Claës, pela Química. O primeiro foi publicado em 1831 e o segundo em 1834.

Foi nesta época que a Química transitou para o profissionalismo. Em «La recherche de l'absolu», Balzac ilustra tal alteração através de um saudável cientista amador – Balthazar Claës, um rico burguês de Douai, herdeiro de uma fortuna construída pelos seus antepassados em manufactura e comércio de linho – e de uma nova geração de cientistas profissionais – o filho de Balthazar estuda na Escola Politécnica («Ecole Polytechnique»).

A Escola Politécnica iniciou-se em 1794-95 com o fim de preparar uma elite científica dominante. Citando Terry Shinn [3], as crianças das classes superiores, detentoras de privilégios e de poder económico, frequentavam a Escola Politécnica, a qual treinava os seus estudantes para carreiras que perpetuavam os «status» familiares, os valores aristocráticos. A tónica era posta no conhecimento abstracto; pelo contrário, as aplicações técnicas da ciência eram olhadas com inferioridade. Os graduados da Politécnica compunham o corpo dos engenheiros, cuja ideologia era de extremo conservadorismo e de grande relutância face a ligações à indústria. De facto, o currículo na Escola Politécnica tendeu rapidamente para o abstruso e o teórico. Para além disso, já desde o início do séc. XIX que a Química tinha diminuído consideravelmente de importância e o ênfase transposto para a Matemática.

Em «La recherche de l'absolu», Balzac dá-nos também um documento social na forma de outra personagem, Lemulquinier, o assistente de Balthazar Claës nas suas experiências químicas. É provável que os historiadores científicos não tenham dado a devida atenção ao assistente de laboratório, ao técnico. No romance de Balzac, ele tem uma dupla função, como amigo – uma pessoa em quem se confia e com quem se conta – e como assalariado, um criado. Neste contexto, o par masculino (cientista e técnico) é uma reminiscência de outro par (a senhora e a sua dama de companhia), uma relíquia da instituição aristocrática ainda prevalecente no séc. XIX.

Na vida real e na ficção estes grupos duais encontram-se repetidas vezes. Um exemplo do primeiro é o par Henne-

mann (o técnico) e Willian Henry Fox Talbot [4], na elaboração das primeiras fotografias. Um exemplo do segundo é exactamente o par Lemulquinier-Balthazar em «La recherche de l'absolu».

Lemulquinier partilha e encoraja a dedicação absoluta do seu «patrão» pela Química; e é considerado pela filha de Claës, Marguerite (cujo senso comum e perícia financeira salvam em última instância a família Claës da ruína), como tendo um ascendente demoníaco sobre o pai.

O sistema de mecenato que caracterizou a ciência francesa durante o período napoleónico, teve uma influência que se prolongou a épocas posteriores. Alguns cientistas tiveram enorme poder e predomínio – como documentado por Maurice Crosland [5] sobre Gay-Lussac. Igual é o caso de Thénard e de Bertholet. Pertenceram todos à Academia das Ciências e ensinaram nas principais instituições parisienses, tal como a Escola Politécnica; dirigiram laboratórios governamentais – no Mint, para Gay-Lussac. Obtiveram todas as recompensas profissionais e nomeações e tenderam a favorecer os seus próprios discípulos. Em «La peau de chagrin» é-nos dado um vislumbre de Baron Japhet – uma denominação transparente de Baron Thénard.

«La peau de chagrin» é um romance filosófico em três partes. A personagem principal, Raphaël de Valentin, desesperado, tinha decidido matar-se quando, por acaso, descobre e adquire uma peça mágica de couro antigo. (\*) Raphaël dá-nos uma narrativa da sua juventude e anos de formação – onde Balzac muito investiu de seu – centrados na sua fascinação por Foedora, uma mulher misteriosa da alta sociedade com muitos admiradores e pretendentes. A última parte da novela descreve o processo implacável, a pele mágica diminuindo a cada desejo satisfeito de Valentin até não ser mais do que um ponto, de condução de Raphaël à morte.

O físico Planchette acompanha o herói da história quando, como recurso último, Valentin vai implorar ao ilustre químico Japhet que destrua a peça mágica de couro. Assim saúda o físico o seu colega químico:

«Então, meu velho amigo, como vai a Química?»

Responde-lhe Japhet:

«Está adormecida. Nada há de novo. A Academia, apesar de tudo, reconheceu a salicilina. Mas a salicilina, a asparagina, a digitalina não são descobertas.»

(\*) Esta peça consegue realizar os desejos do seu possuidor, mas a um preço terrível: a pele, que representa o tempo de vida do seu dono, contrai-se um pouco por cada desejo satisfeito.

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie, École Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, França.

\* Traduzido e adaptado por Raquel Gonçalves, com o acordo do Professor Pierre Laszlo, de "Balzac and Chemistry", Chemistry in Britain, July 1983, pg. 570.



Uma das primeiras fotografias tiradas por Fox Talbot "A escada"; Hennemann pode ver-se, de pé, à esquerda.

Depois do químico falhar a destruição da pele mágica usando ácidos, fusão alcalina com potassa, fortes descargas elétricas e por explosão daquilo a que Balzac chamou cloreto de azoto, Planchette diz ao seu colega químico:

«Temos de ser cuidadosos e não contar esta aventura à Academia, os nossos colegas rir-se-iam de nós.»

Balzac assim escarnece dos altamente reputados cientistas! Ambos os académicos são apresentados como deveras incompetentes não obstante serem figuras afamadas. Como é que Balzac vê a Química, após a revolução conceptual de Lavoisier? Um ponto de partida conveniente é a Enciclopédia («Encyclopédie»). A parte da Química escrita por Venel, um discípulo de Rouelle, é um documento notável: é uma espécie de Declaração de Independência da Química em relação à Física. Citando [6]: «A Química ... penetra directamente no interior dos corpos, corpos que a Física só conhece superficialmente, o seu aspecto externo. A Química *vai até às origens*, enquanto que a Física ... não conseguiu identificar a composição dos corpos, a natureza da matéria, a sua divisibilidade, a sua alegada homogeneidade, a porosidade dos corpos, a essência dos sólidos, dos fluidos, da maleabilidade, da elasticidade, da natureza do fogo, da cor, dos cheiros...»

Venel [6], para além de declarar a autonomia da Química, dá-nos uma descrição do *sábio*, a qual antecipa primorosamente a do carácter desenhado por Balzac para o seu herói-químico, em «La recherche de l'absolu»:

«Estes génios (que são) quase superiores aos humanos têm um gosto doentio que só se satisfaz com o transcendente, o notável, o exagerado, o sublime, numa palavra o abuso da Ciência: isto é sem dúvida uma perda para a sociedade humana, e eles nem sequer pensam na sua própria felicidade; contudo, é assim mesmo e baseio (estas considerações) na experiência.»

Não só o químico de Balzac acorda com esta descrição programática como Balzac tem também o cuidado de apresentar a Química como uma Ciência amadurecida, comple-

tamente distinta da Física e da Biologia. Em «Le peau de chagrin», os três cientistas que Raphaël consulta sucessivamente são um biólogo, um físico e um químico. Balzac considera a Química como um actividade muito perigosa, o manejar das noções que são ou podem ser tão mentalmente corrosivas como os ácidos o são materialmente. Logo no início de «La peau de chagrin» o tema principal do romance é enunciado com a ajuda da seguinte metáfora:

«Semelhante nas suas peculiaridades à Química moderna, que resume a criação por via de um gás, não é verdade que a alma fabrica terríveis venenos pela veloz concentração dos seus deleites, forças e ideais? Não há muitos homens que sucumbem rapidamente como relâmpagos sob a acção de algum ácido moral subitamente espalhado no seu próprio eu?»

Este tema – da auto-destruição da mente – é retomado em «La recherche de l'absolu». Este livro, que se pode considerar complementar do «La peau de chagrin», mostra que nem só a vontade mas também o intelecto pode conter um ímpeto suicida incontrolável. E é no estudo da Química que Balthazar Claës dissolve a sua alma e dissipa integralmente a grande fortuna familiar.

Que procura ele? Disseminarei as minhas citações de Balzac por entre excertos de químicos seus contemporâneos, especialmente de Humphrey Davy e Berzelius, cientistas que Balzac parece ter conhecido muito bem.

### Química Unificada

Balthazar Claës alberga o sonho de uma Química unificada. Na época em que Balzac escrevia, no início da década de 30, a lista dos elementos tinha aumentado de 33 conhecidos por Lavoisier para mais de 50. Balthazar Claës procura um princípio unificador. Diz:

«Estes 53 corpos têm um princípio comum, modificado há muito tempo pela acção de um poder agora extinto, mas que o génio humano deve de novo trazer à luz. Assume, então, por um instante que a actividade deste poder deve ser acordada e teremos uma Química unitária.»

A referência aos 53 elementos provém do «Tratado de Química» de Berzelius. No que respeita ao «princípio comum» é uma reminiscência da hipótese de William Prout: em 1815, verificando que muitos elementos tinham pesos semelhantes a múltiplos de peso (atómico) do hidrogénio, especulou que os outros elementos eram compostos por hidrogénio e que, quando puros, os seus pesos atómicos seriam números inteiros. O químico alemão Johann Meinelcke chegou independentemente à mesma conclusão [7]. Balthazar Claës procurou «a» substância primeira cujas alterações múltiplas constituiriam os vários produtos químicos, e que Balzac denominou «O absoluto» no título do seu romance. Baseou a sua procura na observação de que «goma arábica, açúcar e amido, pulverizados, originam *exactamente a mesma substância*, e o mesmo resultado por análise quantitativa». Isto lembra-nos de novo Meinelcke que, em 1817, enfrentou o problema de três substâncias diferentes, amido, goma e açúcar, partilharem a mesma fórmula  $C_2H_2O_2$  [8]. Balthazar exclama:

«Que abismo para a razão humana!... Uma combinação de hidrogénio produz, apenas diferindo nas proporções, no

mesmo meio e a partir do mesmo princípio, todas estas cores cada uma das quais constitui um resultado diverso.»

Tal parágrafo recorda Humphrey Davy que assim escreveu nos seus «Elementos de Filosofia Química» (1812) [9]:

«As probabilidades de que os metais e os sólidos inflamáveis possam ser constituídos por diferentes e variadas proporções de hidrogénio e de uma base desconhecida, são, contudo, reforçadas pelo facto dos metais nos quais o hidrogénio está supostamente ligado pela maior quantidade de outra matéria, serem os de mais difícil combinação com oxigénio e cloro...»

Mas os principais objectivos de Balthazar Claës são a síntese de diamantes e a decomposição do azoto. O primeiro foi obviamente inspirado pelo estrondoso sucesso das experiências que Davy e Faraday executaram na primavera de 1814, em Florença, demonstrando que o diamante e o carvão comum tinham a mesma composição [10].

### Decomposição do azoto

A decomposição do azoto, que para Claës era uma obsessão, tem também origem em Davy. Nos seus primeiros trabalhos na «Royal Institution», Davy fez experiências sobre a amalgamação de amónia e, por volta de 1808, acreditava que se acabaria por demonstrar que o azoto era um composto. Em 1809 e 1810, levou a cabo muitas experiências com esse fim. «Espero na quinta-feira», escreveu ao seu amigo Childreen [11], «mostrar-te a destruição do azoto, fragmentado em diferentes substâncias». Davy não abandonou a sua crença na natureza composta do azoto durante muitos anos. Então, em 1815, este assunto foi reactivado com o rumor de que Berzelius em Estocolmo e Davy em Londres, tinham ao mesmo tempo e independentemente decomposto o azoto em 45% de um gás combustível e 55% de oxigénio. Podem ler-se os detalhes das experiências de Berzelius no «Journal de Physique» (Janeiro de 1816). Outras revistas francesas, tais como «Les Annales de Physique et de Chimie», e «Le Magasin Encyclopédique», também mencionam esta suposta descoberta.

Não admira que Balzac, quando escreveu «La recherche de l'absolu», em 1834, tenha posto o seu herói a tentar decompor o azoto, de modo a que o número de elementos primordiais se reduzisse a três. Como ele diz, «é provável que as naturezas orgânica e inorgânica assentem em quatro princípios, e se fossemos capazes de decompor o azoto, o que devemos considerar uma negação, teríamos apenas três.»

É dado especial relevo ao número três o qual:

«Foi em todos os tempos a configuração de Deus, o que é o mesmo que dizer Matéria, Força e o Produto... Stahl, Paracelsus, Agrippa, todos os grandes investigadores das causas ocultas tinham o trismegisto como divisa o que significa o grande número ternário.»

Balthazar Claës foi contagiado por uma premência de adquirir extensos conhecimentos de Química e de alquimia após a visita de um nobre polaco, um oficial, de nome Adam de Wierzchowitz, em 1809. Esta figura do tipo guru remete-o para uma experiência – a que foi *de facto* executada por Berzelius, que determinou a composição química do agrião criado a partir de sementes mergulhadas apenas em água destilada – baseada nesta:

«A existência do *Absoluto!* Uma substância comum a todas



*A grande lente de Bregans usada por Davy e Faraday nas suas experiências de inflamação dos diamantes.*

a criações, modificada por uma só força... (a) princípio pelo qual sementes absolutamente semelhantes colocadas no mesmo meio dão, uma cálices brancos e outras cálices amarelos! Um fenómeno aplicável aos bichos da seda que, quando alimentados pelas mesmas folhas e mesmo parecendo iguais, uns fazem seda amarela e outros branca; e, finalmente, aplicável ao próprio homem que muitas vezes tem filhos completamente diferentes da mãe e do pai.»

Resumindo: quando Balzac menciona a Química e os químicos, usa referências bastante antigas. Relacionam-se com a ciência da geração precedente, a maior parte com a dos anos 1810-15, isto é, os anos finais do Império Napoleónico. Não é provavelmente um acaso. Reflecte a nostalgia de Balzac por este período áureo, o da sua própria educação escolar em Vendôme.

### Filosofia da natureza

A perspectiva utilizada pelo escritor é a da filosofia da natureza. Os conceitos que toma por referência são os de uma Química unitária, um só modelo é adequado a todas as criaturas biológicas (em acordo não só com as ideias de Geoffrey Saint-Hilaire, mas também com os princípios da morfologia de Goethe, por exemplo o «Ur-pflanze» e, correspondentemente, uma só matéria está na origem, sofrendo as modificações convenientes, de todas as substâncias químicas. Estas ideias estão em consonância com as do grupo dos

químicos que inclui Davy, Meinecke, Döbereiner, Mitscherlich, isto é, cientistas que trabalham por fora e contra a ciência física newtoniana dominante.

Em «La recherche de l'absolu», Lavoisier é constantemente referido. É curioso verificar que estas referências fazem dele um pai espiritual numa linhagem de iniciados. Balzac leva-os a encarar Lavoisier como um *profeta*. Tal alteração da verdade histórica tem muito significado: Balzac nega e transpõe a revolução química, de modo a estabelecer contacto entre esta e a alquimia e assim fazer-nos crer numa continuidade entre a Química do presente e a alquimia dos tempos antigos.

Para além disso, o herói-cientista Balthazar Claës é uma criação de Balzac à imagem do artesão francês Bernard Palissy, do séc. XVI. Palissy era um oleiro e um ceramista, e igualmente um homem da Renascença, que fazia investigações pioneiras sobre fósseis e que se interessava também por questões químicas e geológicas. É lendário por ter queimado no forno toda a mobília da sua casa, a cobertura do tecto, o soalho, na sua apaixonada procura do segredo dos esmaltes e vidrados. Palissy tinha uma posição fundamental na *Química* que Venel escreveu para a Enciclopédia. E pode mesmo afirmar-se que este texto actua como a matriz geradora do romance de Balzac. Do ponto de vista da revolução química, há em Balzac uma regressão para um estágio anterior da ciência.

Há em tudo isto auto-consistência: Balzac era politicamente um conservador. Os seus exemplos de heróis situam-se no período napoleónico. Sociologicamente, a maior parte das pessoas que Balzac caracterizou pertencem ao reinado de Luis XV (1715-74), o que significa que o seu próprio pai lhe as poderia ter descrito com nostalgia. Epistemologicamente escolhe alinhar-se com os filósofos da *natureza*. E, mesmo no início da Revolução Industrial em França, mostra-nos repetidas vezes fortunas que são continuamente aumentadas por negócio de imobiliários, ao invés de resultarem de investimentos no capitalismo industrial recente. Por exemplo, em «La recherche de l'absolu», a filha de Balthazar Claës, Marguerite, reconstrói a fortuna da família com especulações astutas sobre terrenos.

## Conclusão

Reconstrução é uma palavra chave. Balzac coloca em primeira linha as contribuições científicas que reconstruem a totalidade do objecto a partir de fragmentos dispersos ou por evidência indirecta. Assim, mostra-se extremamente entusiasmado com o trabalho de Couvier, o qual reconstrói formas vivas dos tempos geológicos antigos usando restos de fósseis. Admira também a fisiognomia de Lavater e a frenologia de Gall, muito influenciadoras na primeira metade do séc. XIX, que afirmavam serem capazes de julgar o carácter por análise das características físicas exteriores da face e do crânio.

O próprio Balzac era um entusiástico reconstrucionista. E foi isso que ele decidiu fazer com «La comédie humaine». A Química tinha um lugar especial na sua imaginação por causa do seu objectivo duplo, decomposição e síntese; e também porque a substituição da linhagem familiar pela linhagem alquímica, baseada na relação mestre-discípulo, está muito perto dos propósitos de Balzac na ficção literária.

## Referências

- [1] Balzac, *La peau de chagrin*, S. de Sacy (ed.), Paris: Gallimard, 1974.
- [2] Balzac, *La recherche de l'absolu*, em «*La Comédie Humaine*», P.G. Castex (ed.), vol. 10. Paris: Gallimard, 1979.
- [3] R. Shinn, em *The organization of science and technology in France 1808-1914*. R. Fox and Weisz (eds.), p. 186. Cambridge and Paris: Cambridge University Press and Maison des Sciences de l'Homme, 1980.
- [4] G. Buckland, *Fox Talbot and the invention of photography*. London: Scolar, 1980.
- [5] M.P. Crosland, *Gay-Lussac, scientist and bourgeois*. Cambridge: University Press, 1978.
- [6] D. Diderot et al. *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers* (35 vols. Neuchâtel, 1751-80), vol. 3, p. 407, escrito por Venel em 1753.
- [7] E. Low, *Ambrix*, 1980, 27, 1.
- [8] J.L.G. Meinecke, *Erläuterungen zur chemischen Messkunst*. Leipzig: Halle, 1817.
- [9] H. Davy, *Elements of chemical philosophy*, em *The collected works of Sir H. Davy*. J. Davy (ed.), vol. 4, p. 360. London: Smith Elder, 1840.
- [10] P. Laszlo, *Nouv. J. Chim.*, 1981, 5,417.
- [11] Citado de T.E. Thorpe, *Humphrey Davy poet and philosopher*, p. 133. London: Cassell, 1896.

55

Cs

132,91

CÉSIO, de **caesius**, ou azul celeste (cor dos seus sais à chama); descoberto em 1860; é o metal mais mole e é líquido à temperatura ambiente ( $t_f = 28,5\text{ °C}$ ). Extremamente reactivo, tem utilização em tubos de vácuo e em relógios atómicos de alta precisão (variação  $\leq 5s$  em 10 gerações).

56

Ba

137,33

BÁRIO, de **barys**, pesado ou denso, descoberto em 1808; o sulfato de bário é bebido quando se pretende delinear o estômago e os intestinos por exame de raios X. O nitrato de bário transmite a cor verde ao fogo de artifício.

57

La

138,91

LANTÂNIO, de **lanthanein**, existência oculta, descoberto em 1839; altamente reactivo; em consequência de dar ao vidro propriedades especiais "refractivas", o lantânio é usado em lentes de câmaras muito caras. O lantânio radioactivo tem sido testado para uso no tratamento do cancro.

# Investigação Científica e Tecnológica e a Construção da Nova Aliança

César A.N. Viana<sup>a</sup>

## Introdução

No 50.<sup>o</sup> aniversário da Academia Pontifícia das Ciências, o Papa João Paulo II dizia:

*«A investigação metódica em todos os campos do saber, se está realizada de uma forma autenticamente científica e conforme às normas morais, nunca será contrária à fé porque as realidades, profanas e as da fé, têm a sua origem no mesmo Deus. Mas seria errado entender esta autonomia das realidades terrestres como se elas não dependessem de Deus e como se o homem pudesse dispor delas sem referência ao Criador»* [1].

Poder-se-á, então, induzir que a ciência entra em crise quando se reduz a um modelo puramente utilitário ou a um instrumento técnico de domínio.

Entretanto, do que não há dúvida é que, nos dias que passam, se observa um progresso prodigioso da Ciência e a sua influência sobre o espírito e o comportamento do homem moderno é, cada vez mais, vasta e profunda.

## O homem de ciência, os seus problemas hoje e o sentido do sobrenatural

A Ciência para ser acompanhada e compreendida no seu desenvolvimento por aqueles que a praticam exige, hoje, total empenhamento como o reconheceu, por exemplo, Teilhard de Chardin que, porque a praticava, soube descobrir nela o estímulo necessário para aprofundar o efeito da verdade científica na compreensão do sobrenatural. O que acontece é que a ciência, através dos novos modelos e linguagens a eles associados, fornece nova simbologia à expressão do religioso. Pense-se, por exemplo, que, nos fins do século XIX, os físicos, um pouco na linha dos positivistas, acreditavam que tudo de essencial estava descoberto. Aliás, já Laplace tinha dito a propósito do triunfo da mecânica: *«não haverá dois Newton pois só havia um mundo para descobrir»* [2]. Por aqui se pode compreender que os físicos, no final do século XIX, considerassem que a Física tinha atingido os seus limites, o que, incontestavelmente, poderia ser considerado como penalizante para toda a reflexão que parecesse ameaçar a ambição de uma concepção «objectiva» da natureza, isto é, ameaçar a possibilidade de a física tender, ainda que de forma indefinida, para um ponto de vista sobre ela (natureza) essencialmente análogo ao que teria um Deus criador, por razões de se confrontar com pro-

blemas dos infinitamente grandes ou dos infinitamente pequenos.

No entanto, na linha de pensamento de Formosinho a investigação científica vem demonstrar que *«as fronteiras do conhecimento científico não são herméticas, nem rígidas. Por isso quando a ciência se debruça sobre a natureza, perto dos limites físicos, começa a transmitir perspectivas diferentes das que o mundo do «quotidiano» permitiu estabelecer, mas que se aproximam do sentido mais profundo da matéria da vida do homem, revelados pela religião»* [3].

Neste contexto refiram-se exemplos, alguns deles também mencionados pelo mesmo Formosinho:

A separação entre o «eu» e o mundo, uma das essências da filosofia de Descartes, acentua-se no limite da micro-física, tendo em conta o princípio da incerteza de Heisenberg e a visão probabilística da mecânica quântica que surge como resultado do contacto do homem com o micro-cosmos; a distinção entre espaço e tempo, fundamental em Kant, esbate-se com a teoria da relatividade de Einstein, onde a descoberta do tempo como a quarta dimensão cria relação diferente entre observador e acontecimento observado. Refira-se que, nos termos desta teoria, a sequência de dois acontecimentos, A e B, pode ser apercebida por ordem inversa quando esses acontecimentos são observados por dois observadores distintos. Não era e não é certamente, este o sentido das leis da dinâmica clássica quando se referem, por exemplo, ao estudo dos fenómenos periódicos ou dos movimentos dos astros, o que é feito com concisão e elegância admiráveis, como observa Prigogine *«tais fenómenos ignoram a direcção do tempo e são repetição infinita do passado no futuro»* [4]. A questão fundamental é a de saber qual verdade é que corresponde à vocação como ciência ou se, pelo contrário, podem ser definidos novos modelos e formulações que ultrapassam o quadro conceptual da ciência clássica, mesmo prolongada pela mecânica quântica e pela relatividade.

Desenha-se, porventura, um novo tipo de unidade do conhecimento científico quando o homem se confronta com o microcosmos, no limite das grandes velocidades das pequenas partículas, onde causa e efeito perdem o seu significado clássico e os acontecimentos passam a ser definidos em termos probabilísticos.

No fundo gera-se uma aparente oposição entre o determinismo da linguagem clássica e o carácter aleatório da linguagem moderna quanto à previsão do acontecimento futuro.

<sup>a</sup> Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

O mesmo tipo de problema surge quando se pretende descrever o mundo dos «infinidamente grandes», das grandes partículas ou das galácticas onde a causalidade tem novos contornos (quais?), quando, para a descrição do mundo físico, o homem tem de se socorrer do princípio da inflação quântica e esse mesmo homem se confronta com a descrição de um universo que ultrapassa, em termos descritivos, a sua capacidade mental. Quais os modelos que o homem pode compreender em sistemas como estes? Porventura, aqueles que a temporalização da geometria se substitua à geometrização do tempo. Estamos perante a expansão do Universo, a fuga das galácticas de que a Lei de Hubble define a evidência observável que faz do mundo que estudamos não uma verdade eterna, mas um simples instante da evolução cósmica. Referindo, novamente, Prigogine «... desta vez é a concepção de um Universo longe do equilíbrio que penetra na cosmologia» [5].

A verdade é que estes dois novos tipos de relações com o microcosmos e com o macrocosmos, respectivamente, tiraram grande parte dos fundamentos às razões de alguns positivistas. Por outro lado ou simultaneamente, suscitaram que Deus pudesse ser expresso por um novo número de metáforas e de parábolas. Referindo novamente, Teilhard de Chardin «*O mistério da fé e a interrogação da transcendência subsistem, mas a linguagem com que se exprimem pode assumir uma nova modernidade*» [6].

### A época de mudança que vivemos e outras épocas de mudança

Vive-se uma época de mudança muito intensa, particularmente depois da segunda Guerra Mundial, em que as descobertas científicas e tecnológicas se sucedem a ritmo vertiginoso com consequências ao nível social e cultural que vão transformando os modos de vida do homem, criando-lhe novas aspirações e dando novos contornos no relacionamento com outros homens. Adeante, este ponto será mais desenvolvido e exemplificado.

No entanto, muitos homens tiveram experiências semelhantes através dos tempos, particularmente, nas épocas de crise, e em épocas revolucionárias. Do ponto de vista científico são, neste contexto, de referir épocas como a das catedrais, no século XI e XII, que centralizaram, na cidade, a vida administrativa e cultural e, durante a qual, as novas concepções arquitectónicas influenciaram diferentes artes e provocaram importantes desenvolvimentos científicos no campo da geometria, das ciências económicas, etc.; a Renascença que abriu ao homem a cultura clássica e se fez como que uma redescoberta da beleza do profano para melhor ajudar o homem a descobrir o Criador na linha, um pouco, do que já tinha sido sentido, dois ou três séculos atrás, por São Francisco de Assis; os séculos XVII, XVIII e XIX durante os quais o método científico, de base experimental rigorosa, permitiu ir definindo modelos matemáticos progressivamente mais adequados à descrição da realidade. No fundo, situações como estas, ou outras que não ficaram, porventura, tão marcadas na história da humanidade, reflectem, de forma mais ou menos acentuada, o impulso de buscar a verdade oculta e de a investigar não apenas como imperativo de corresponder a uma vocação específica e a uma atitude ética de melhor compreender o sentido da vida humana. É, tam-

bém, nesta base, que se pode – e deve – encontrar a força da religião, da ciência e definir os fundamentos do que se entende por ideologia.

Na verdade muitos homens, envolvidos no estudo da ciência, sentiram a perturbação, sem dúvida apaixonante, de se encontrarem no meio de um enigma, enigma esse que tem levado muitos deles a interrogarem-se sobre o sentido do seu trabalho, da sua vida e do Universo que os rodeia. Sem que adira, em parte, às reflexões de Louis Pasteur, entendo útil referi-las: «*Vós colocais a matéria antes da vida; mas quem nos diz que o progresso do conhecimento não obrigará a admitir – um dia – que é a vida que existe desde toda a eternidade, mesmo antes da matéria?*» [7].

### A ciência e a técnica devem dar razões de esperança

Nos nossos dias, não podemos deixar de constatar que o esforço de construção e aperfeiçoamento do mundo em que vivemos, tem levado à situação em que o império da ciência e da técnica é indiscutível, sobretudo nas regiões do globo economicamente mais favorecidas sem que, em muitos casos, o social acompanhe o tecnológico. No entanto, este e outros aspectos dele derivados devem ser corrigidos em termos de construção de um mundo novo onde se tenha em vista conseguir boa qualidade de vida para todos, sobretudo, na justa distribuição das riquezas e onde o conforto que as descobertas científicas e técnicas proporcionam, sirva, também, para ajudar os homens menos protegidos pela sorte. Estes são conceitos e propósitos que deverão, tendencialmente, ser realizados à escala planetária para que, de facto, todos os homens possam ir na verdade, pertencendo à mesma comunidade dos filhos de Deus. Sobretudo, no caso dos jovens, eles possam encontrar mais razões de esperança no mundo que se vai construindo.

O que acontece é que, em termos técnicos, a realização daqueles objectivos vai sendo facilitada. Basta lembrarmos, por exemplo, dos numerosos e aperfeiçoados progressos dos meios de comunicação que hoje são postos à disposição do homem e que muito podem ajudar, de forma rápida e eficaz, a colaboração entre gentes das mais afastadas partes do mundo. A este propósito refere a Constituição Apostólica *Gaudium et Spes*: «*O mundo actual apresenta-se simultaneamente poderoso e débil, capaz do melhor e do pior, tendo patente diante de si o caminho da liberdade ou da servidão, do progresso ou da regressão, da fraternidade ou do ódio e o homem torna-se consciente de que a ele compete dirigir as forças que suscitou e que tanto o podem esmagar como servir. Por isso se interroga a si mesmo*» [8].

### O desenvolvimento científico e a necessidade de métodos dinâmicos de informação e documentação

É vulgar dizer-se, com alguma razão, que ao ritmo a que se processa a educação moderna ou pela forma como se preparam os cientistas e os técnicos de hoje, que não se encontra oportunidade ou tempo para investigar os alicerces filosóficos em que assentam os métodos e as técnicas que vão sendo utilizadas. Que não há, inclusivamente, tempo para, no campo específico de cada um, se ler tudo o que, de essencial, se vai publicando, apesar da facilidade de acesso às fontes,

desde que se disponha de métodos dinâmicos de informação e de documentação. Nestas circunstâncias, são cada vez mais sofisticados os meios que as novas técnicas computacionais e de telecomunicações oferecem aos centros de documentação científica e técnica, meios esses que permitem um rápido e seleccionado contacto com as enormes fontes bibliográficas acumuladas e dispersas pelo mundo.

A utilização deste tipo de facilidades é, hoje, um factor de decisão fundamental que, infelizmente, não é partilhado por grande parte da população mundial, particularmente aquela que se encontra nas regiões mais pobres onde abunda o subdesenvolvimento económico e o analfabetismo. Associado a tal podem criar-se situações como, por exemplo, a da transferência de tecnologias, feita, em muitos casos, em condições de aviltante exploração e de dependência permanente dos mais pobres em relação aos mais ricos.

Em Portugal, embora só há relativamente pouco tempo tenham começado a ser feitos investimentos com algum significado nas áreas da informática e das telecomunicações, o que acontece é que é uma das áreas mais promissoras na qual se têm revelado em número assinalável – embora insuficiente – bons investigadores de reconhecido talento. Tal não pode deixar de ser referido como sinal de esperança dada a sua importância para a planificação da economia e do desenvolvimento científico e cultural.

De notar, ainda, a importância da informática e da computação, como instrumento imprescindível, na ajuda à coordenação e orientação de projectos de base interdisciplinar, através da qual as capacidades prospectivas de diferentes investigadores podem ser ampliadas e serem facilitadas a análise e o estudo de diferentes problemas e métodos. Como aplicação, ainda, do que se acaba de referir, a especificidade do fenómeno biológico, a génese da noção de informação, os conhecimentos de estrutura e de ordem estão hoje no centro de todo um vasto avanço científico que utiliza e necessita de todo aquele tipo de colaboração.

#### Alguns aspectos da evolução científica depois da 2ª Guerra Mundial

Como pensar, por exemplo, que teria sido possível, sem o apoio da informática, a resolução dos diferentes problemas que foram surgindo na sucessão dos acontecimentos que permitiu definir a estrutura, de base helicoidal, do DNA, o material genético fundamental. Tratou-se de um dos episódios que mais contribuiu para o progresso da humanidade depois da 2ª Guerra Mundial e para o qual cientistas de diferentes perfis – informáticos, químicos, biológicos, médicos, etc. – tiveram papel relevante. Foi, na verdade, um acontecimento singular por um conjunto de razões, das quais a científica não foi a menor. Não há dúvida que esta descoberta de Crick e Watson, com todas as suas implicações biológicas, foi verdadeiramente notável não só por si, como pelo número de investigações que inspirou e continua a inspirar, bem como pela quantidade e diversidade de conhecimentos científicos a que foi necessário recorrer para atingir os objectivos pretendidos. Pense-se no que tem sido – e continua a ser – o extraordinário desenvolvimento da bioquímica nos últimos trinta ou quarenta anos. Refira-se os, ainda há pouco inimagináveis, resultados nos domínios da engenharia biológica e

da manipulação genética em relação à qual muito ainda se pode esperar e, não só no aspecto estritamente científico. Também diferentes investigações, neste domínio, são hoje linhas importantes em escolas universitárias de medicina e de agricultura.

Referindo-se ao relato do acontecimento feito pelo próprio Watson, Sir Lawrence Bragg, prémio Nobel da Física dizia: «*Os capítulos em que é descrito o nascer de uma nova ideia são de verdadeiro drama. A tensão sobe e sobe até atingir o climax final. Como em nenhuma outra descoberta com importância verdadeiramente histórica, se pode compreender, como aqui, o drama do investigador, as suas lutas e o triunfo final!*...» [9].

No entanto, este é apenas um exemplo do impressionante desenvolvimento científico e tecnológico, depois da 2ª Guerra Mundial, o qual se tem processado a tal ritmo que a sensibilidade humana vai perdendo o sentido da sua importância. A verdade é que muitas das consequências das descobertas e das suas aplicações vão influenciando fortemente a nossa forma de viver.

De qualquer modo, a evolução científica tem, quase sempre, contribuído para o bem do homem, pelo menos potencialmente. Por exemplo os biólogos, os químicos e os engenheiros vão criando condições para tornar a Terra mais fértil e os médicos para prolongar a longevidade humana até limites jamais alcançados.

A rapidez e a segurança técnica dos meios de transporte é tal, que já parece um acontecimento longínquo a construção do primeiro avião supersónico; conjuntamente, o avanço nas telecomunicações faz com que a «dimensão» de cada ser humano se alargue, cada vez mais. Materiais desconhecidos, ainda há poucos anos, passaram a incluir-se na tessitura da nossa vida, como, por exemplo, as múltiplas aplicações de polímeros condutores e, ou, conjuntamente com a construção de componentes da indústria eléctrica e electrónica e a dos computadores que tornam o trabalho humano menos significativo, como fonte de energia.

A presença do homem, entretanto, não se confina à dimensão da Terra; novas fronteiras se vão estabelecendo e o homem vai alargando as suas perspectivas e conhecimentos em cada nova viagem espacial. Quem não se recorda da excitação que sentiu quando foi lançado o primeiro «sputnik»; ou quando o homem chegou, pela primeira vez à Lua? Em quanto diminuiu a excitação e a curiosidade dos homens nos tempos que correm quando se referem proezas equivalentes?

Pense-se ainda, em relação às ciências do ambiente, no que se tem avançado sobre o conhecimento do metabolismo dos metais fixados no corpo humano e como tal tem permitido esclarecer pormenores sobre a sua toxicidade. Ou, também, no que se tem avançado nos processos catalíticos em fase líquida como alternativa aos clássicos heterogéneos gás/sólido, com as consequências da enorme diminuição da poluição atmosférica. Por exemplo, a pouca divulgação e utilização do fabrico do amoníaco em fase líquida, com muito menor libertação de gases que os clássicos e vulgarizados processos catalíticos de Haber-Bosh com exigência de elevadas pressões e temperaturas.

Sem dúvida que estes avanços no conhecimento humano são consequência, diria inevitável, do aumento de capacidade de controle de acordo, a um lado com a escala e, a outro, com a

problemática sobre a massa e a energia para já não falar nos níveis do macrocosmos.

Em muitas investigações, fundamentais e aplicadas, que se relacionam com os problemas acima referidos e outros, estiveram e estão envolvidos investigadores portugueses, isto apesar de os investimentos oficiais, nesta área, serem ainda insuficientes, quando comparados com o que acontece, principalmente, em países da nossa área económica e cultural.

Este aspecto parece ser aqui relevante tanto mais que a ciência faz parte do complexo de cultura a partir do qual, em cada geração, os homens tentam encontrar uma forma de coerência intelectual.

### **A investigação científica, o ensino e a universidade**

No seguimento do que se acaba de referir a investigação científica, além de outras funções, deve ser força motriz do ensino para que este seja ministrado com inspiração e com verdadeiro sentido dos problemas, fazendo os alunos compreender melhor que o que se ensina é possível ser verificado. Sobretudo, que as propostas que se apresentam são passíveis de aperfeiçoamento pela investigação e, evidentemente, na qual os próprios professores, sempre que possível, devem estar envolvidos para serem reconhecidos tanto como promotores do avanço da ciência, como pelo estímulo que dão ao seu cultivo.

Na Universidade, em particular, a investigação deve polarizar centros de progresso e luz onde a cordialidade, o espírito criativo e o de serviço devem dar as mãos. Em coerência com isso, e por recurso aos seus potenciais científicos, a Universidade deve abrir-se para projectos inter- e multi-disciplinares dos quais resultem ou possam resultar serviços úteis à comunidade dentro e fora dela. No entanto, para que tal aconteça, a Universidade deve estar atenta e aberta para actuar com oportunidade.

A Universidade é, na verdade, um centro privilegiado de juventude onde se desenvolvem projectos de investigação sofisticados. Por isso, deve ser alegre e generosa, com espírito de aventura para corresponder às aspirações dessa mesma juventude que, para não ser frustrada, se deve sentir participante de uma obra comum. Onde as opiniões dos professores possam ser postas em causa e estes aceitem, com humildade, que, mais tarde, os mais jovens passarão a ter ideias, porventura melhores, e mais ajustadas aos tempos futuros.

Falo em a Universidade ser jovem e a isso não posso deixar de associar ideias de paz no que, no concreto, significa desenvolver amizade entre os homens e colaborar, pelas ideias e pela investigação, para que os recursos que a natureza concede com mão largas sejam, pela ciência e pelo trabalho, sempre melhor aproveitados.

### **A investigação científica, a justiça social e o sentido de Deus**

Ninguém nega o interesse das descobertas científicas. No entanto, em relação a algumas delas, muitos porão em causa a sua importância prática. Por exemplo, para que é que interessará aprofundar mais o conhecimento da estrutura das

moléculas, dos átomos e dos núcleos atômicos? ou que a superfície da Terra está continuamente a ser ajustada sob a influência de sistemas de convexão de calor ainda não completamente compreendidos? ou ainda perguntarão quais destas descobertas contribuirão para dar de comer a tantas pessoas de qualquer país sub-desenvolvido, ou para resolver os inúmeros problemas de desemprego também de muitos países?

Estamos longe de poder avaliar a forma como a ciência e a tecnologia, feitas nos anos recentes, ajudaram e beneficiaram o homem e, até certamente, de forma diferenciada de acordo com o próprio desenvolvimento económico dos países. Tal só mostra que muito há a fazer para se conseguir maior justiça social. Por isso, é natural que se ponham questões como estas, particularmente quando se sentem crises como as referidas. No entanto, o trabalho de pesquisa permite ao homem ir conhecendo melhor o mundo em que vive. Nessa medida, esta actividade não pode deixar de ser um bem e a verdade é que muitas investigações – algumas delas enunciadas atrás – permitiram que, de repente, se descobrissem aplicações importantes, não previstas à partida.

A previsão do futuro é, filosoficamente, impossível. Não há forma de se prever como a ciência evolui e quais das interrogações dos homens encontrarão respostas adequadas. Entre estes problemas, também os de fome, de desemprego e outros de natureza social exigem que, sem disfarces ou sofismos, se encarem, para eles, soluções progressivamente mais aperfeiçoadas. Especialmente para os jovens.

Cada um de nós, pela simples razão de ser homem, tem por missão, diria mesmo por vocação, conhecer melhor o mundo em que vive e tentar, à sua escala melhorá-lo para um serviço mais perfeito em favor do seu semelhante. Com consciência deste princípio – com criação de maior justiça social – poderá o homem, em espírito fraterno, descobrir as condições de maior liberdade entre os homens.

Neste contexto, não se pode deixar de insistir que a justiça social só se vai conseguindo desde que o avanço tecnológico vá beneficiando, por igual, todas as nações do mundo e que, conjuntamente, o pensamento científico se torne mais solidário e progressivamente mais útil para todos os homens por forma a elevá-lo à possibilidade de a todos aperfeiçoar. Não é, certamente, isto que acontece quando, por exemplo, os países mais ricos do Norte, colocam indústrias de «chave à porta» nos países Africanos e na América do Sul, mantendo-se, entretanto, exagerada dependência tecnológica destes em relação àqueles. Também não é coerente, com este espírito de justiça, a transferência das chamadas indústrias «sujas» (pasta de papel, siderurgias, etc.) do Norte para o Sul para defesa da qualidade de vida daqueles e para tornar possível algum enriquecimento destes à custa de processos que, porventura, não vão ser implantados com todos os cuidados possíveis: tratamento de efluentes industriais, que podem matar as flora e fauna aquáticas locais. Não são claros, também, os casos em que impõem tecnologias, como a do amoníaco, por critérios puramente económicos.

Entendo que, mais importante que isso, importa preservar a vida dentro de um quadro paisagístico e cultural que, não se deixando vencer por um tradicionalismo excessivo, se faça por forma que os desenvolvimentos industriais e económicos tenham em conta a necessidade de participarem na constru-

ção de uma nova sociedade que, certamente, se deve orientar por padrões de maior frugalidade, por parte dos mais ricos, para melhor compreenderem os mais pobres e com eles se tornarem mais solidários num quadro de maior fraternidade. De qualquer modo acredito que há sempre razões de esperança e essas razões resultam de se poder acreditar na inventividade intrínseca do diálogo científico com a natureza o que nos dá hoje os meios de começar a pensar o tempo, que nós não vivemos na brevidade da existência humana, como uma contradição. Não podemos conceber o pensamento como um monólogo fora do qual não há senão o nada.

A imagem da Natureza, nos limites do que é material, parece levar-nos que a razão refere ao Espírito. É como se na separação entre a física e a metafísica, as leis da matéria pudessem penetrar tanto o mundo da matéria como o mundo do espírito.

A ciência moderna construiu-se sem a hipótese de Deus. No entanto, reportando-me a muito do que referi atrás, acredito que poderá encontrá-lo nos limites do conhecimento e, desta forma, começar a ganhar o sentido da matéria e da vida e a ajudar a restabelecer uma nova aliança com Deus.

#### Agradecimentos

A terminar um agradecimento muito amigo pelas sugestões que generosamente me deram aos Professor Sebastião J. Formosinho e Doutores Maria José Ferreira Rebelo e José Alberto Gomes Machado.

#### Referências

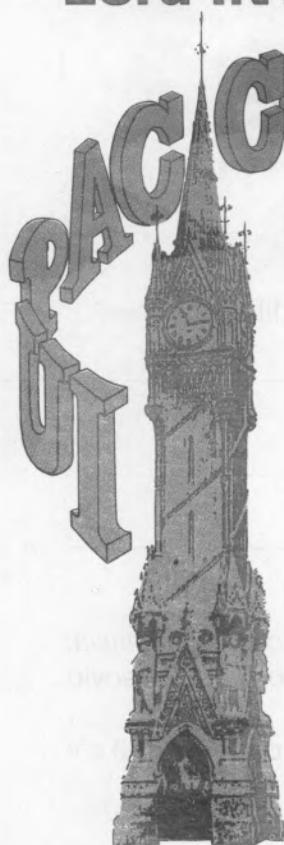
- [1] «Discurso do Papa João Paulo II à Pontifícia Academia das Ciências». Osservatore Romano, 16.XI.1986, pg. 1759.
- [2] Rousseau, Pierre, «Histoire de la Science», cap. 7, ed. Arthème Fayard, Paris (1945), referido, também, por Prigogine, ref. [4], pág. 5.
- [3] Formosinho, S. J., «A Vida, Propósito ou Acaso?», em publicação.
- [4] Prigogine, I. e Stengers, I., «A Nova Aliança», ed. Gradiva, Lisboa (1986), pg. 23 e cap. VIII, pg. 320.
- [5] Ref. [4], cap. IX, pg. 332-354.
- [6] P. Teilhard de Chardin, «Le Groupe Zoologique Humain», 1ª parte, cap. 3, ed. Albin Michel (1956).
- [7] Partington, J. R., «A History of Chemistry», vol. 4, ed. MacMillan Press Ltd (1972), pg. 749.
- [8] Vaticano II, 7ª ed. Secretário Nacional do Apostolado da Oração (1976), Constituição Gaudium et Spes, pg. 343.
- [9] Watson, J. D., «The Double Helix», ed. Signet Book (1969), pg. vii.

## 23rd INTERNATIONAL

# PAC CONFERENCE

ON

## SOLUTION CHEMISTRY



**LEICESTER**  
**CENTRE OF ENGLAND**  
**15th AUGUST to 21st AUGUST**  
**1993**



DISCÓRDIA, imagem e exemplo do contraditório, assume o **elogio do conflito** e a recusa do consenso. Porque no mundo do complexo e do excesso de informação, a comunicação pode ser, em milhares de bits, uma só frase, uma só palavra, urge procurar em cada coisa o seu oposto, gerir a mudança, resolver contradições sem conciliar os contrários, viver os saberes que aspiram à sabedoria. Caminho para a Discórdia.

Número dois da Coleção OMNIA, editado por Discórdia Editores.

Nome \_\_\_\_\_

Morada \_\_\_\_\_

Sou sócio da SPQ, e desejo receber um exemplar do livro *Ciência, Pós-Ciência, Meta-Ciência*, com 10% de desconto sobre o preço de capa, para o que junto envio o cheque nº \_\_\_\_\_, do Banco \_\_\_\_\_, no valor de 1.575\$00, em nome de Discórdia Editores Lda., Av. de Roma, 93 c/v Esq., 1700 Lisboa.

**Edição apoiada pela Secretaria de estado da Ciência e Tecnologia.**

# Observações sobre as Simetrias e Dissimetrias da Natureza

Joaquim J. Moura Ramos <sup>a</sup>

A palavra simetria, que deriva simultaneamente do grego e do latim, está conotada com a disposição harmónica das partes de um conjunto. A ideia mais imediata ou mais corrente de simetria é talvez a de simetria bilateral, também dita sagital, que é aquela que o nosso corpo apresenta e que existe também no corpo de muitos animais. Existe simetria sagital quando o corpo pode ser dividido em duas partes que estão uma para a outra como um objecto está para a sua imagem num espelho. A nossa boca é um órgão ímpar (tal como o nariz) mas é evidentemente constituída por duas metades das quais uma é a imagem especular da outra. O mesmo acontece com o sexo; mas o sexo ocupa um lugar especial porque, para além de possuir a simetria sagital presente na estrutura geral do corpo, ele sugere a *alteridade* (a relação com o outro) que complica ou perturba a ideia de simetria. Simetria e dissimetria, identidade e complementaridade, são conceitos que se aproximam e confundem no contexto dos fenómenos psíquicos e humanos. Neste contexto a noção de simetria não tem aquele rigor geométrico de correspondência ponto a ponto que possui em diversas ciências exactas. A própria simetria bilateral do corpo humano está longe de ser uma simetria perfeita. Não só porque temos no rosto um sinal do lado direito que não encontra correspondência do lado esquerdo, mas por razões mais diáfanas e profundas. Há alguns anos fascinou-me uma ilustração de um artigo publicado numa revista de psicologia. Tratava-se de um artigo sobre a identificação dos rostos e a ilustração consistia numa fotografia de Margaret Thatcher que tinha uma pequena particularidade: os olhos da fotografia original haviam sido cuidadosamente recortados e recolocados mas na posição inversa. O resultado era uma verdadeira monstruosidade e o que era perturbante é que era difícil descortinar a razão dessa monstruosidade... A simetria sagital aparente do nosso cérebro (constituído por dois hemisférios enantiomórficos \*) é destruída pela lateralização cerebral ou seja pela especialização funcional diferente dos dois hemisférios. E ainda a estrutura do nosso psiquismo, consciente e subconsciente, vigília e sonho, representações diurnas e representações nocturnas, simetria e dissimetria das relações entre essas representações. No plano cultural as simetrias parecem esboroar-se ainda mais. Em todas as civilizações há apenas cerca de 10% de canhotos ou seja há uma clara predominância da mão direita. E isto tem consequências sociais na medida em que, apesar de o mercado oferecer objectos especificamente fabricados para canhotos (as tesouras Wilkinson p. ex.), a escola pré-primária ainda revela alguma dificuldade na inserção desta minoria. No plano simbólico a

esquerda e a direita desempenham também papéis diferentes. Na China, por exemplo, associa-se a esquerda ao céu e ao *Yang* ao passo que a direita é associada à Terra e ao *Yin*.



FIGURA 1

*O grande símbolo religioso do Oriente é totalmente assimétrico. As zonas escuras correspondem ao Yin e as claras ao Yang. O Yin e o Yang simbolizam as dualidades fundamentais da vida: beleza e fealdade, bem e mal, masculino e feminino, sol e lua, noite e dia, etc... Os dois pontos significam que nada é perfeito ou seja que um dos aspectos de uma dualidade contém sempre algo do outro. O equivalente tridimensional do símbolo Yin-Yang é a bola de ténis mas a introdução da terceira dimensão eliminou a assimetria. Com efeito a bola de ténis já apresenta uma simetria direito-esquerda.*

Mas a simetria bilateral é sem dúvida uma característica da aparência de muitos animais. A operação de simetria que gera essa bilateralidade é uma reflexão num plano e é interessante verificar que esse plano é definido por duas direcções: a direcção vertical e a da locomoção do animal. Por outro lado, os seres vivos com pouca mobilidade ou imóveis parecem não apresentar bilateralidade isto é não têm esse plano de simetria. Pensemos numa flor, num ouriço, numa anémone, numa estrela do mar e verifiquemos a ausência de definição de qualquer plano particular. O que se mantém definida é a direcção vertical (apenas um eixo) o que

\* Dizemos que são enantiomórficos dois objectos dos quais um é a imagem especular do outro e que para além disso não são sobreponíveis. Em Química dizem-se enantiómeros duas moléculas que apresentam estas características. Exemplo: as moléculas



são enantiómeros porque são a imagem especular uma da outra e porque não são sobreponíveis (por mais que rodemos uma delas nunca conseguimos obter algo igual à outra). As moléculas



não são enantiómeros mas sim a mesma molécula porque, se bem que a estrutura da esquerda seja a imagem especular da direita, elas são sobreponíveis (basta rodar de 180° em torno do eixo C=C para se obter a outra).

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico.

significa que o animal ou a planta é idêntico a si próprio não por reflexão num plano mas sim por rotação em torno de um eixo.

Continua a haver simetria porque há uma disposição harmónica ou regular de partes semelhantes, mas essas partes não se opõem face a face como num espelho. Elas deduzem-se uma das outras por rotação em torno de um eixo. É de facto interessante verificar que quase todos os seres vivos apresentam alguma simetria que pode, como vimos, ser de natureza diversa. Qual a origem dessa simetria? Trata-se de um problema que poderá estar associado à atracção gravítica, às condições de vida sobre o nosso planeta. A simetria sagital parece estar associada à locomoção. Comparemos uma estrela do mar com um cavalo marinho. Dir-se-ia que a locomoção implica leis biomecânicas particulares que conduzem a uma certa perda de simetria (a simetria axial é mais elevada do que a simetria sagital). Há aliás uma aparente diminuição de simetria à medida que se caminha para a complexidade no mundo dos seres vivos. No limite, a sedução é totalmente assimétrica. A assimetria do sistema nervoso central existe nos primatas a partir de um certo grau de complexidade. Ela pode não estar presente nos pequenos macacos mas é existente nos grandes primatas como o chimpazé, o orangotango e o homem. Do ponto de vista da história paleontológica a origem dessa dissimetria situa-se provavelmente nos australopitecos – primeiros seres da nossa família mas que ainda não são humanos.

A simetria é pois parte da Natureza, algo que é inerente à natureza da vida na Terra porque eventualmente relacionado com a força gravítica. Por outro lado a evolução parece processar-se através de roturas sucessivas da simetria.

No contexto da história da ciência a noção de simetria é antes de mais uma noção geométrica. Os géometras gregos interessaram-se por figuras que apresentam simetrias de vários tipos. O círculo que é invariante relativamente a qualquer rotação no plano em torno do seu centro. A esfera que o é em relação a qualquer rotação no espaço em torno do seu centro. Outras figuras são invariantes relativamente a algumas rotações mas não a todas (são menos simétricas que o círculo e a esfera). É o caso dos polígonos e poliedros regulares. O pentágono regular, figura rodeada de conotações místicas, reproduz-se igual a si próprio por rotação de  $72^\circ$  (quinta parte da rotação completa). Existe um número infinito de polígonos regulares dado que existe um número infinito de números naturais. No entanto apenas existem cinco poliedros regulares convexos: o tetraedro regular que tem quatro faces que são triângulos equiláteros; o cubo (seis faces quadradas); o octaedro regular (oito faces triângulos equiláteros); o dodecaedro (doze faces pentagonais regulares); e o icosaedro (vinte faces triângulos equiláteros). Estes poliedros regulares já eram conhecidos dos géometras gregos. São os chamados «sólidos platónicos» em torno dos quais Platão construiu, no *Timeu*, a sua teoria cosmológica. Cada um destes sólidos simbolizava um elemento fundamental: fogo (tetraedro), Terra (cubo), ar (octaedro) e água (icosaedro), sendo o dodecaedro (faces pentagonais) o símbolo do Universo.

A simetria tornou-se um conceito matemático em fins do século XVIII com o desenvolvimento da álgebra no domínio da resolução de equações algébricas. Uma equação de grau  $n$  tem  $n$  raízes que apresentam determinadas propriedades de

simetria, que podem ser permutadas. As permutações permitidas dependem da estrutura da equação, dos seus coeficientes. Foi Evaristo Galois (matemático francês que morreu em 1832 com apenas 21 anos) quem elaborou a teoria destas equações algébricas: a chamada teoria dos grupos. A noção de simetria invadiu também a Física. Fenómenos periódicos como o movimento pendular e o movimento da corda vibrante são descritos por funções que apresentam uma simetria particular e o seu estudo pode ser feito pela chamada análise de Fourier. Mas não é apenas nos domínios clássicos da Mecânica, da Acústica ou da Óptica que surge a noção de simetria. Esta domina a Física contemporânea, das partículas elementares à cosmologia. Foi no século XIX com Biot e Pasteur que a simetria invadiu a Química. Sabemos hoje que a actividade biológica das moléculas depende fortemente da sua simetria e que uma característica fundamental dos aminoácidos que formam as nossas proteínas é a sua assimetria. A noção de simetria permeia pois a ciência contemporânea e manifesta-se aos mais diversos níveis da realidade material, desde as partículas elementares ao Universo no seu conjunto.



FIGURA 2

*Os seres vivos apresentam diversos tipos de simetria. A simetria radial é frequente no mundo vegetal e nos animais invertebrados. A simetria bilateral parece estar associada à locomoção. Nos humanos e nos grandes primatas a bilateralidade do corpo é perturbada pela assimetria do sistema nervoso central. Man Ray, A oração (1930).*

### A simetria do Universo

A palavra Universo é uma palavra renascentista que significa que tudo o que existe tem a mesma natureza. Trata-se de um conceito bem característico da ciência moderna e que teve os seus mártires como Giordano Bruno. A luneta de Galileu permitiu descobrir que havia montanhas na Lua como na

Terra, que havia manchas na superfície do Sol, que Vénus apresentava fases como as da Lua. Daí a ideia da *homogeneidade* do Universo e da identidade da génese dos astros do céu. Na Antiguidade céu e Terra tinham naturezas diferentes. O céu era incorruptível; a Terra era corruptível. A metafísica do número sete (sete corpos celestes móveis), sete notas de música, sete dias da semana) envolvia e corporizava a cosmogonia antiga. Para Aristóteles e para os antigos o Universo tinha uma forma esférica mas esta ideia era consequência de uma ilusão de óptica. As observações astronómicas mostram que a Lua se move em torno da Terra e que a Lua e Terra giram, como outros planetas, em torno do Sol; é o Sistema Solar. Por outro lado, o Sol é uma estrela entre muitas na Via Láctea cujo conjunto roda em torno de um centro. Daí a ideia de que um sistema discóide dotado de movimento de rotação se insere, em maior escala, noutro sistema discóide também ele em rotação. Esta ideia deixa no entanto de funcionar quando os astrónomos observam mais longe. Com efeito, a partir de uma distância da ordem dos 100 milhões de anos-luz (as galáxias para além do chamado super-agregado local) não se observa qualquer direcção preferencial de achatamento: existem galáxias em todas as direcções do céu e com a mesma densidade. O panorama é idêntico em todas as direcções o que sugere que o Universo é isotrópico, isto é homogéneo em esferas concêntricas. A descoberta por Penzias e Wilson, em 1965, da radiação de fundo isotrópica a 2.7K reforçou esta imagem do Universo e deslocou drasticamente a balança da teoria do *Big-bang* em detrimento da teoria do universo estacionário. Apesar de diferirem radicalmente na sua visão do Universo, nenhuma delas prevê para ele qualquer assimetria geral. Existem no entanto assimetrias a níveis mais restritos ou locais. A Terra, por exemplo, para além do seu campo magnético próprio que lhe confere uma certa assimetria, tem uma forma que não corresponde a um igual achatamento nos dois polos o que significa que de facto a forma da Terra é como a de uma pera ou um pião. Face a um espelho, o pião em repouso tem uma imagem igual a si próprio. Mas se lhe imprimirmos um movimento de rotação surge a assimetria: a imagem no espelho roda no sentido oposto ao do pião real. Para além disso o achatamento desigual gera assimetrias entre os dois hemisférios e tal ocorrerá à superfície de qualquer astro em rotação.

A problemática das origens coloca também problemas de simetria. As cosmogonias antigas descreviam o aparecimento dos seres diferenciados que povoam o mundo como uma quebra de simetria a partir de uma realidade primordial homogénea e infinita. Foi desta quebra de simetria que nasceu o erotismo uma vez que se criou a diferenciação sexual e a atracção que une e gera. O discurso da cosmologia contemporânea apresenta do ponto de vista formal alguns paralelismos com o das cosmogonias antigas: a singularidade do *Big-bang* tem óbvias semelhanças formais como o ovo original \*. Sabemos hoje em dia que as partículas elementares conhecidas interagem através de quatro tipos de força: a gravitacional, a electromagnética (que é aquela com

que a Química lida e que é responsável pelas reacções químicas e pela estabilidade dos átomos e moléculas), a forte e a fraca. Terão estas forças uma essência diferente ou poderão elas ser unificadas num princípio único do qual se poderia deduzir a racionalidade do mundo? Uma das actividades centrais da Física contemporânea é a busca da «supersimetria» que unificaria as quatro forças. De acordo com o «modelo standard» (outro nome com o qual se designa o modelo do *Big-bang*) a força gravítica, a que opõe maior resistência à unificação, é também o actor principal na história física «recente» do Universo. Este sofre actualmente um processo de expansão que é travado pelo efeito gravitacional. No início era o *Big-bang*. Nele reinaria a supersimetria ou seja só existiria uma única força, uma superforça chamada supergravidade. Ao longo da expansão e do arrefecimento, porém terão ocorrido uma série de roturas de simetria que espartilharam a superforça nas quatro forças que hoje conhecemos. Mas como compreender as condições iniciais do nosso Universo, a causa da grande explosão, a natureza da supersimetria? Há quem tente explicar a origem do nosso Universo como resultado de flutuações do «vazio quântico» \*. Segundo este modelo a matéria ter-se-ia formado irreversivelmente a partir do *espaço-tempo* por intermédio de *mini-buracos* negros e nesse processo teria havido uma explosão de entropia. Para este modelo o processo seria irreversível, não havendo lugar para um eventual retrocesso da expansão do Universo e a assimetria do tempo seria consequência da génese do Universo.

### A simetria nas partículas elementares

Nenhuma teoria cosmológica prevê, como vimos, qualquer assimetria geral no Universo ou, por outras palavras, o Universo parece não manifestar qualquer preferência pela esquerda ou pela direita, o Universo parece ser aquiral \*\*. O Universo é invariante relativamente à operação de reflexão num espelho e esta invariância exprime-se por uma lei de conservação que é a chamada lei de conservação de paridade. Apesar da complexidade desta problemática e de ela não ser de fácil acesso para nós químicos, as suas implicações são fáceis de compreender: a conservação da paridade significa que todas as forças que operam nas interacções entre partículas são desprovidas de qualquer tendência esquerda ou direita. Isto não quer dizer que não encontremos assimetrias dos mais diversos tipos no Universo. Quer apenas dizer que a natureza funcionaria tão bem à direita como à esquerda. A Terra descreve na nossa galáxia uma trajectória helicoidal e portanto assimétrica, mas haverá outros planetas cuja trajectória será a hélice inversa. A lei da conservação da paridade não estipula que as duas formas enantiomórficas de uma estrutura assimétrica devam existir em igual quantidade. Afirma apenas que não existe nada nas leis da natureza que impeça a existência dos dois enantiómeros. No entanto, à escala das

\* O problema do vácuo ou do vazio (ausência de matéria) pareceria à primeira vista ser um problema pacífico para as ciências exactas. Tal não acontece no entanto e o/a leitor/a interessado/a poderá ler com agrado o artigo de David Polarski, *Les énigmes du vide*, publicado em *La Recherche* n.º 219, pg. 372, Março de 1990.

\*\* Quiral significa assimétrico e portanto não sobreponível com a sua imagem especular.

\* Luísa Costa Gomes, *Cosmologias e Mitologias*, in "A evolução cósmica e a origem da vida", H.L.S. Maia e J.J. Moura Ramos eds., Livraria Almedina, Coimbra, 1985.

partículas elementares esta conservação da paridade está hoje em dia posta em causa como veremos adiante.

Para nós químicos a matéria é constituída por protões, neutrões e electrões. Para os físicos estas partículas são combinações de partículas elementares, os quarks, e a cada partícula corresponde uma *anti-partícula* em tudo igual à partícula excepto no facto de ter propriedades conservativas (carga, momento magnético) opostas. A primeira *anti-partícula* descoberta foi o positrão que é semelhante ao electrão mas com carga positiva (Carl David Anderson, 1932) embora a existência de *anti-partículas* já tivesse sido prevista por Paul Adrien Maurice Dirac, um dos maiores físicos e matemáticos de todos os tempos. Da colisão de uma partícula com uma *anti-partícula* resulta eliminação de matéria e produção de energia (fotões). Uma vez descobertas as *anti-partículas* correspondentes às partículas de matéria ordinária (o protão, o neutrão e o electrão) os físicos passaram a interrogar-se sobre a existência de *anti-matéria*. Um átomo de *anti-hidrogénio* seria constituído por um *anti-protão* no núcleo e por um positrão que gravitaria em torno dele. E de processo análogo de constituiriam os outros elementos. Existiriam galáxias de matéria como a nossa e galáxias de *anti-matéria*. Da eventual colisão apenas restaria radiação. Na constelação Cisne existem duas galáxias que parecem interpenetrar-se e que emitem uma radiofrequência anormal. Há quem pense tratar-se de uma colisão entre uma galáxia e uma anti-galáxia e há também quem não acredite nisso. A passagem à ficção científica já está feita há muito tempo e história de amores frustrados entre um rapaz e uma anti-rapariga já foram contadas de várias maneiras. Mas apesar de não ter ainda sido possível produzir no laboratório um anti-átomo é importante compreender que a existência de anti-matéria não viola a lei da paridade, não indica qualquer escolha preferencial por parte da natureza pela direita ou pela esquerda. Será que uma partícula e uma anti-partícula poderão ser consideradas como enantiómeros? Será que por exemplo a diferença entre uma carga positiva e uma carga negativa poderia ter algo a ver com uma estrutura espacial assimétrica da própria partícula? Será que o estudo da estrutura do electrão permitirá no futuro a descoberta de uma assimetria espacial equivalente àquela que levou os químicos do século XIX a mostrar que os isómeros ópticos de Pasteur eram de facto imagens um do outro no espelho?

Até 1956 não se conhecia nenhuma experiência que demonstrasse a violação da lei da paridade. Foi nessa altura que surgiu a grande perturbação designada por «mistério teta-tau» e que conduziu à consciência de que não havia conservação da paridade ao nível das partículas constituintes da matéria. Foram Lee e Yang, dois jovens físicos de origem chinesa, quem deram a sugestão, baseada numa análise cuidada dos resultados de experiências envolvendo interacções fracas, de que estas interacções não conservaram a paridade ou seja que elas eram capazes de distinguir entre esquerda e direita. Coube a uma mulher, também de origem chinesa, de nome Chien-Shiung Wu, conceber e realizar a experiência decisiva. Esta dizia respeito à desintegração beta do isótopo 60 do cobalto. Desintegração beta significa emissão de electrões e estes são emitidos pela interacção fraca pelos poros norte e sul do núcleo. Como em condições de temperatura relativamente elevada e na ausência de campos



FIGURA 3

A simetria tem obviamente uma grande importância em arte e em arquitectura. A simetria bilateral está presente na arquitectura religiosa de todas as civilizações. Esta bilateralidade possui um forte poder emocional. Ao instituir um eixo privilegiado que atravessa o monumento ela carrega-o de significações simbólicas que conduzem à sacralização. A arte religiosa contém ideias de auto-suficiência e de permanência ou imutabilidade que lhe são conferidas pela simetria bilateral. A bilateralidade parece pois necessária para simbolizar a divindade e os palácios seculares, por muito grandiosos que sejam, nunca apresentam este tipo de simetria (o palácio dos Doges, em Veneza, é exemplo deste ponto de vista). A simetria axial, por outro lado, rodeia os lugares santos nas cúpulas dos altares principais das catedrais. A estrutura fractal ascendente das catedrais góticas (ver catedral de Reims apresentada na figura) afirma a elevação. Esta série de bifurcações em que o número de elementos aumenta em altura ao passo que as suas dimensões diminuem imprime um movimento ascendente tal como acontece com os ramos de uma árvore. A simetria fractal descendente dos templos e mausoléus islâmicos (ver na figura o mausoléu de Humayun, Dehli, 1560) transmite pelo contrário a ideia de enraizamento do monumento conferindo-lhe uma estabilidade harmoniosa que o torna eterno.

orientadores a orientação do eixo do núcleo é aleatória, os electrões são emitidos em todas as direcções. Wu pensou que seria interessante criar condições em que o eixo do núcleo do cobalto 60 tivesse um alinhamento preferencial com uma dada direcção e observar se a quantidade de electrões emitida pelos dois polos era igual. Para isso realizou a experiência a temperatura muito baixa, próximo do zero absoluto para eliminar tanto quanto possível o efeito uniformizador da agitação térmica, e aplicou um campo magnético para dar ao eixo do núcleo uma orientação preferencial. Mediu a intensidade de electrões emitidos segundo a direcção do polo norte e sul do campo magnético aplicado e verificou a assimetria que tantos físicos negavam mas que Yang e Lee haviam previsto. A experiência foi repetida por outros laboratórios e os resultados foram confirmados. Não nos cabe – não teríamos aliás competência para tal – explicar de forma aprofundada as consequências desta descoberta para a ciência contemporânea. Mas elas são certamente imensas o que explica a atribuição do prémio Nobel da Física a Lee e Yang em 1957 com 30 e 34 anos de idade, respectivamente. Aquilo que nos interessa daqui reter é que o electrão é assimétrico (quiral) e que a natureza produz preferencialmente um dos enantiómeros. A investigação neste campo não podia parar e mais recentemente, em 1983, verificou-se que nem só a interacção fraca era violadora da paridade, mas que o mesmo acontecia também com a interacção electrofraca (a interacção resultante da unificação teórica entre a interacção electromagnética e a fraca). Esta questão toca-nos directamente dado que é a interacção electromagnética que é responsável pela ligação dos electrões aos núcleos e pela ligação dos átomos no seio das moléculas. Com efeito a evolução do conhecimento neste campo poderá iluminar o obscuro problema da origem da quiralidade molecular dos organismos vivos terrestres.

### A simetria nas moléculas

Os alunos de Licenciatura em Química ou Engenharia Química estão familiarizados com o problema do efeito da simetria molecular sobre as propriedades macroscópicas de um conjunto de moléculas, em particular sobre a entropia. Se considerarmos um gás constituído por moléculas esféricas e se imaginássemos que tirávamos fotografias ao sistema em vários instantes, essas fotografias não nos permitiriam ter a percepção da rotação das moléculas. Isto porque uma esfera é igual a si própria quando roda em torno de qualquer eixo. Pelo contrário, se as moléculas do gás forem totalmente assimétricas as fotografias seriam todas diferentes porque um objecto assimétrico é sempre diferente quando fotografado de ângulos diferentes. E a termodinâmica estatística demonstra que a entropia do gás é tanto maior quanto maior for o número de fotografias diferentes (microstados) ou seja quanto menor for a simetria. Por outro lado a simetria das moléculas afecta a sua interacção com a radiação de baixa frequência (radiofrequências ou microondas) que é a gama sensível aos movimentos rotacionais das moléculas. Mas o problema mais tipicamente químico e mais fascinante em relação com a simetria molecular é o problema da quiralidade das moléculas e biomoléculas. Já vimos que um objecto ou uma molécula se diz quiral se não for sobreponível com a

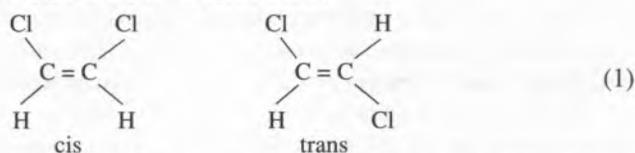
sua imagem num espelho plano. O exemplo que é costume dar-se imediatamente é o da mão e isto poderá ter uma explicação antropológica. A mão terá sido, segundo os antropólogos, um órgão cujo desenvolvimento teve um papel importantíssimo na evolução que conduziu ao *homo sapiens*, e quem sabe se não guardamos algures o registo desse facto. A mão é também, e talvez por isso, um centro irradiador do nosso erotismo. Ora a imagem no espelho da mão esquerda é a mão direita a ambas são não-sobreponíveis. Uma mão é um objecto quiral e um par de mãos (direita e esquerda) são enantiómeros. Os nossos pés também são enantiómeros. Dois enantiómeros são objectos muito parecidos e no entanto todos conhecemos manifestações da quiralidade na vida quotidiana: calcem-se os sapatos ao contrário e não tardará a termos uma consciência dolorosa da realidade da quiralidade. As diferenças entre dois enantiómeros são muito subtis e por isso nem todos os métodos físicos ou químicos são capazes de distinguir entre uma dada molécula e o seu enantiómero. Por exemplo, a massa molar, o ponto de fusão ou de ebulição, o momento dipolar, são propriedades rigorosamente iguais para os dois enantiómeros e consequentemente a sua medida é incapaz de os discriminar. E também são iguais os seus espectros rotacionais (radiofrequências, micro-ondas), vibracionais (infra-vermelho) e electrónicos (ultra-violeta ou visível). Para distinguir enantiómeros é necessário usar métodos físicos ou químicos muito selectivos. Tal como uma meia, calça bem os dois pés, sendo portanto incapaz de os distinguir, ao passo que um sapato já é capaz de o fazer. Pode também acontecer que uma dada técnica seja capaz de distinguir dois enantiómeros em determinadas condições (de temperatura, por exemplo) mas já não o consiga noutras condições.

A semelhança entre dois enantiómeros é tão grande que não é fácil para os químicos sintetizar substâncias quirais puras (apenas um dos dois enantiómeros). O resultado dessas sínteses é geralmente uma mistura em iguais proporções do objecto esquerdo e direito (chamada mistura racémica). Pelo contrário a Natureza viva só produz um dos enantiómeros isto é faz uma opção clara entre esquerda e direita. Os aminoácidos do nosso organismo são moléculas quirais e o organismo produz essas moléculas quiralmente puras. O mesmo acontece no mundo vegetal. Um exemplo é o da essência de terebintina que é retirada do pinheiro: determinados pinheiros produzem apenas um dos enantiómeros, outros produzem o enantiómero oposto.

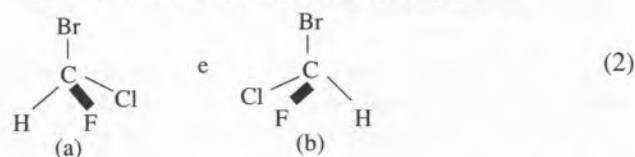
### As estruturas isoméricas e a classificação das suas relações

Chamamos isómeros a moléculas que apresentam a mesma composição atómica, a mesma fórmula molecular. Por exemplo, o álcool etílico e o éter metílico têm ambos a mesma fórmula molecular:  $C_2H_6O$ . Trata-se no entanto de substâncias diferentes, com propriedades físicas diferentes (temperatura de ebulição, energia de vaporização, momento dipolar, etc...). Dizemos que estas duas substâncias são *isómeros estruturais* (mesmos átomos mas ligados entre si de maneira diferente). Em oposição chamamos *homómeros* a «duas substâncias» cujas moléculas são congruentes (são exactamente iguais) e portanto dois homómeros são uma única

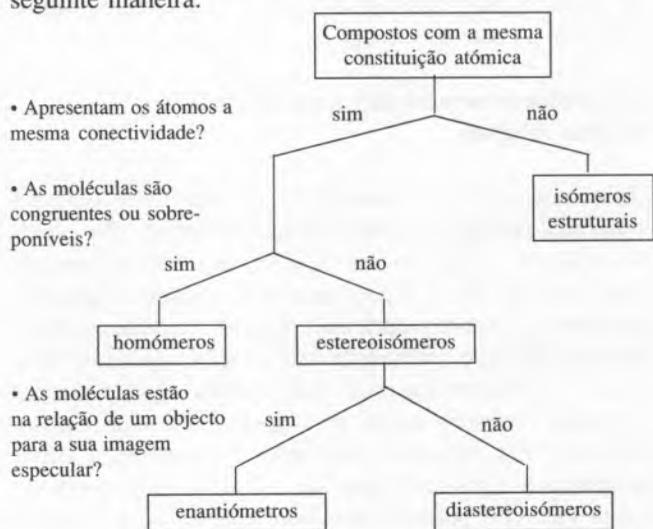
substância. Por outro lado, chamamos *estereoisómeros* àqueles isómeros que diferem apenas por razões estereoquímicas ou seja pela forma como os átomos se dispõem no espaço. Os estereoisómeros são idênticos relativamente ao tipo de ligações e à ordenação destas no seio da molécula, mas diferem no arranjo espacial dos átomos. Um exemplo de estereoisómeros é o *cis* e o *trans* dicloroetileno:



Ambas as moléculas possuem uma ligação dupla carbono-carbono, duas ligações C-H e duas C-Cl mas diferem no arranjo espacial dos átomos. Outro exemplo será

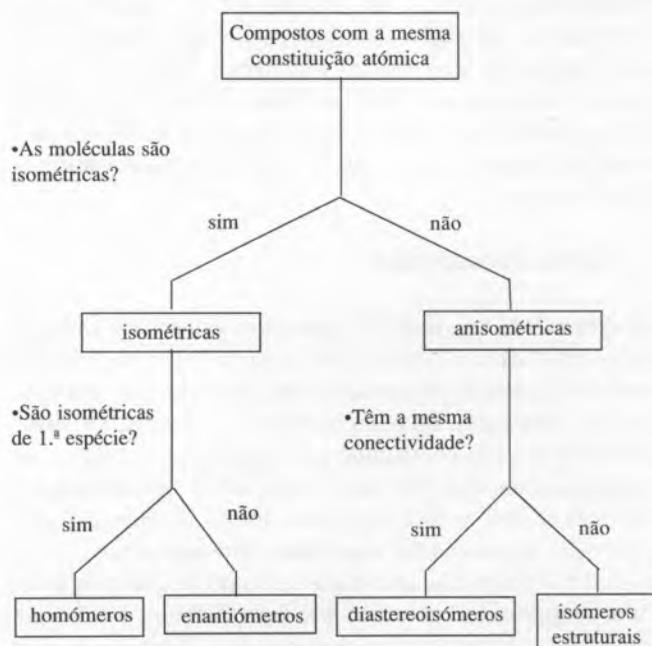


Estas duas moléculas são também diferentes no arranjo espacial dos átomos: se olharmos segundo Br-C no sentido dos ponteiros do relógio vemos *HCIF* em (a) e *HFCI* em (b). Os exemplos (1) e (2) são exemplos de estereoisómeros. No entanto, no exemplo (2) as moléculas, não sendo iguais, apenas diferem pelo facto de uma ser a imagem da outra num espelho plano o que não acontece nas moléculas do exemplo (1). A estes estereoisómeros que são a imagem especular um do outro chamamos *enantiómeros*. As moléculas que, como as do exemplo (2), têm um carbono assimétrico (ligado a quatro átomos ou grupos diferentes) são quirais e podem apresentar-se sob a forma de dois enantiómeros. Como vimos dois enantiómeros são constituídos por moléculas muito parecidas ao ponto de apresentarem um grande número de propriedades idênticas. Pelo contrário, os estereoisómeros como os do exemplo (1) têm propriedades diferentes e a este tipo de estereoisómeros cuja relação entre si não é a de um objecto com a sua imagem especular chamamos *diastereoisómeros*. É assim que todos os livros de Química Orgânica apresentam a classificação das relações entre estruturas isoméricas. Esta classificação baseia-se na especificação da conectividade entre os átomos e pode ser esquematizada da seguinte maneira:



Esta classificação não apresenta ambiguidades e é aceite ao nível das regras de nomenclatura. No entanto é aparente que ela apresenta uma falta de harmonia, uma assimetria notável. Isto do ponto de vista formal. Porque por outro lado, em termos mais de conteúdo, ela induz uma distinção ou separação entre diastereoisómeros e isómeros estruturais que é pouco satisfatória na medida em que os diastereoisómeros se assemelham mais aos isómeros estruturais (em ambos os casos trata-se de entidades químicas diferentes com propriedades físicas e reactividades diferentes) do que aos enantiómeros. Para além disso os enantiómeros (que não são discerníveis em meio aquiral e cujas propriedades escalares são idênticas) assemelham-se mais aos homómeros do que aos diastereoisómeros.

Kurt Mislow da Universidade de Princeton, utilizou a teoria dos grafos para propor uma outra classificação baseada na relação de equivalência de isometria (em vez da conectividade como era o caso da classificação convencional). Uma isometria é uma operação que preserva os comprimentos dos segmentos que unem pares de pontos, isto é que preserva o tamanho e a forma da figura. Podemos distinguir uma isometria de primeira espécie: produto de um número par de reflexões (identidade, rotação ou translacção, rotação e translacção) e uma isometria de segunda espécie: produto de um número ímpar de reflexões (reflexão, rotação e reflexão). A nova classificação surge então da seguinte forma:

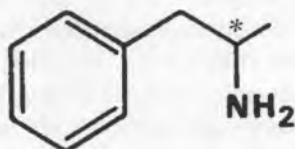


Esta classificação não apresenta, tal como a classificação convencional, qualquer ambiguidade e tem talvez a vantagem de repôr no seu lugar a harmonia e o significado físico das coisas...

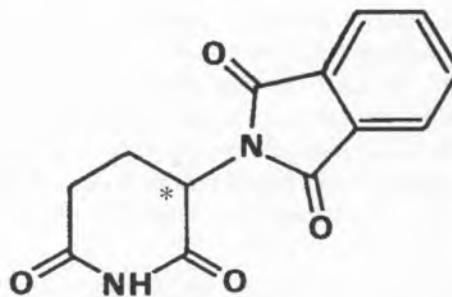
O problema da quiralidade foi descoberto no início do século XIX pelo químico francês Jean-Baptiste Biot ao verificar que o quartzo se apresentava sob duas formas que tinham a propriedade de rodar em sentidos opostos o plano de polarização da luz. A matéria constituída por moléculas simétricas, ou os cristais com uma estrutura reticular simétrica, não têm qualquer acção sobre o plano de polarização da luz (este

plano é o mesmo antes e depois da luz atravessar a amostra). O mesmo acontece com uma mistura racémica (dois enantiómeros misturados em idênticas proporções). Mas uma substância quiralmente pura faz rodar esse plano e por isso se diz *opticamente activa* \*. Foi Pasteur quem relacionou a actividade óptica que algumas substâncias revelam com a sua quiralidade. O/a leitor/a interessado/a em aprofundar este domínio fascinante da quiralidade em Química encontrará na bibliografia sugestões interessantes e modernas.

Se duas moléculas enantioméricas são muito parecidas, se as suas subtis diferenças apenas podem ser detectadas por métodos muito específicos, essas subtis diferenças têm contudo consequências imensas em Química e em Bioquímica. Tentaremos ilustrar, através de dois exemplos, a importância da quiralidade na acção bioquímica das moléculas. O primeiro é o da anfetamina que é um estimulante que actua sobre os neurónios do sistema límbico de forma a aumentar a capacidade dos neurotransmissores para comunicar entre si através das sinapses. A acção bioquímica destas moléculas realiza-se por interacções destas com as moléculas do neurotransmissor (neste caso a noradrenalina), interacções estas que são fortemente dependentes da forma molecular. O mecanismo actuante é do tipo «chave-fechadura» ou «mão-luva» implicando uma forte complementaridade das moléculas que interagem. Este tipo de complementaridade é uma exigência de muitos mecanismos bioquímicos, desde a síntese das proteínas e dos ácidos nucleicos até aos mecanismos sensoriais como o gosto e o olfacto. A molécula de anfetamina cuja estrutura é



apresenta um carbono assimétrico (marcado por um asterisco) e por isso é quiral. Apresenta-se, pois, sob a forma de dois enantiómeros cujas estruturas moleculares diferem como diferem as nossas duas mãos. Verifica-se que a forma direita (que roda o plano de polarização da luz no sentido dos ponteiros do relógio) é um estimulante muito mais forte do que a forma esquerda o que significa que é a forma direita que melhor se encaixa na molécula específica do neurotransmissor. Isto mostra que o problema da quiralidade está longe de ser um problema de interesse apenas teórico ou académico. O outro exemplo é o da talidomida que é um sedativo e hipnótico suave que foi comercializado na Europa em 1956. Tinha a vantagem de não ser letal mesmo quando consumido em grandes doses. No entanto, veio a verificar-se que a talidomida induzia deformações genéticas em crianças cujas mães haviam ingerido esse medicamento durante os primeiros meses de gravidez. A talidomida é uma molécula com a estrutura



que apresenta um carbono assimétrico e é portanto quiral. Sabe-se hoje que só a forma direita da talidomida provoca modificações genéticas. O medicamento comercializado era uma mistura racémica e é essa a razão do desastre que foi a utilização da talidomida como medicamento.

O subtil problema da quiralidade levanta também questões fundamentais a que a ciência ainda não consegue dar resposta. Porque é que os organismos vivos produzem substâncias quiralmente puras ao passo que os químicos só conseguem produzir no laboratório misturas racémicas? Porque é que o pinheiro de Bordéus produz a essência de terebintina «esquerda» ao passo que o pinheiro de Alep produz a essência «direita»? Porque é que os aminoácidos das nossas proteínas são todos «esquerdos»? Qual é a origem da quiralidade ou, por outras palavras, o que é que levou, no processo evolutivo, a haver uma preferência da Natureza por um dos enantiómeros? O avanço da Física no domínio das interacções fracas poderá vir a contribuir para esclarecer estas interrogações. Se a interacção electrofraca distingue entre esquerda e direita, os átomos e moléculas até agora considerados como aquirais poderão apresentar uma certa forma de quiralidade. É cada vez mais evidente que o mundo em que vivemos é quiralmente assimétrico em todas as escalas. E isto remete-nos para a questão final que é a da assimetria do tempo.

### A simetria do tempo

As sociedades arcaicas (babilónios, egípcios, iranianos...) não suportavam a carga do desenrolar do tempo, não se sujeitavam à irreversibilidade. Elas sentiam a necessidade de se renovar periodicamente através da anulação do tempo e da renovação da cosmogonia, o que corresponde a uma intenção anti-histórica, a uma vontade de desvalorizar o tempo \*. Esta recusa da irreversibilidade dá origem à elaboração de concepções cíclicas de que os mitos «lunares» são exemplo. É o regresso cíclico do que aconteceu anteriormente, o «eterno retorno». Ao atribuir ao tempo uma estrutura cíclica os homens das sociedades arcaicas aboliam a sua irreversibilidade. O passado não passava então de uma prefiguração do futuro. O tempo, que possibilita o aparecimento e a existência das coisas, deixa assim de ter qualquer influência decisiva sobre os acontecimentos. Esta concepção cíclica do tempo é tipicamente antropomórfica (existe de facto um tempo biológico cujo ritmo é modulado pelas idades da vida, pela evolução orgânica). Mas o que é facto é que nem a gota de água de um rio, nem a vida social, podem subir o «curso do tempo» que é de facto descendente. O filme da evolução não é cíclico

\* Esta rotação pode fazer-se em dois sentidos opostos: o sentido dos ponteiros do relógio ou o seu oposto. Se um dos enantiómeros roda esse plano num sentido, o outro roda-o em sentido oposto. Por isso se fala em molécula direita ou esquerda para referir dois enantiómeros.

\* Mircea Eliade, O mito do eterno retorno, Edição 70, Lisboa (1988).

nem sequer reversível. O que não quer dizer que não existam localmente processos cíclicos ou reversíveis desde que se desenvolvam num meio que lhes forneça as energias susceptíveis de lhes conferir esse carácter. Não será o sentimento de impotência sentido pelo homem face à assimetria do tempo que explica a sua vontade obstinada de reencontrar o paraíso perdido, de se reincarnar ou reintegrar a sua matriz original?

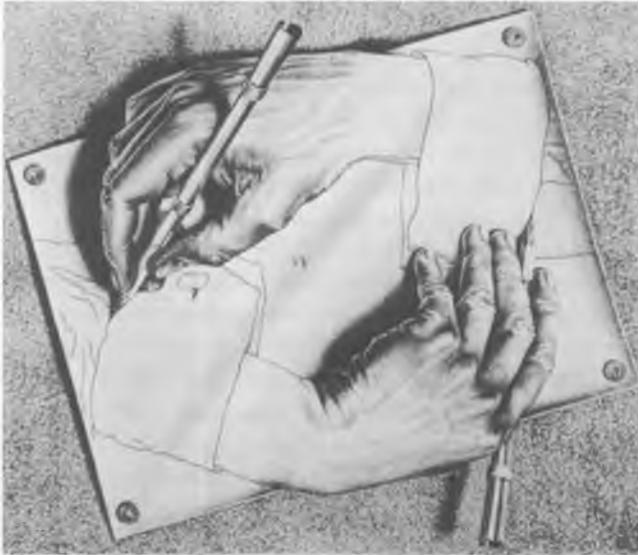


FIGURA 4

*M.C. Escher, Desenhar (1948). Nesta litografia de Escher representam-se duas mãos cada uma delas com um lápis que desenha a outra. O acto de desenhar prossegue indefinidamente. A vida é criada e mantida através desta referência circular que não é propriamente uma autoreferência na medida em que as duas mãos são diferentes: uma é esquerda, a outra direita. Contrariamente ao que acontece em muitos trabalhos de Escher não existe aqui qualquer paradoxo.*

Os seres humanos adaptam-se às variações periódicas do meio ambiente. Os ritmos circadianos (de período próximo do dia) existem em todos os organismos vivos excepto nas bactérias. Mas os ritmos biológicos não se limitam às periodicidades circadianas. No caso do homem eles regulam a actividade do coração e a dos neurónos que controlam a respiração e a actividade cerebral. Se estes ritmos não existissem teríamos nós a sensação da passagem do tempo? A maioria dos ritmos biológicos são endógenos isto é resultam de processos que se desenrolam no seio do organismo e não de variações periódicas do meio ambiente, e a sua propriedade mais marcante (em Química, como em Física ou em Biologia) é o facto de constituírem fenómenos de auto-organização no tempo. Para além do carácter cíclico característico de qualquer ritmo, ele subentende um dado sentido de rotação que é a manifestação da seta do tempo associada a qualquer fenómeno irreversível. Este sentido de rotação observa-se em vários domínios: em ecologia no ciclo presa-predador, assim como nas reacções autocatalíticas associadas aos ritmos bioquímicos. Daqui poderia emergir uma noção helicoidal do tempo (nem cíclica, nem linear) que conciliaria a irreversibilidade com a existência dos ritmos cósmicos e biológicos. Mas dado que uma hélice é um objecto quiral, imediatamente surgiria o problema de saber se o tempo é uma espiral esquerda ou direita. Deixemos pois

de lado esta problemática e sublinhemos apenas que a ontogénese dos ritmos no processo de evolução é um dos domínios mais importantes no contexto da compreensão do problema da origem da vida e que neste contexto se desenvolveram investigações importantes de que se salientam os trabalhos de Manfred Eigen. O conhecimento dos ritmos biológicos tem para além disso importância no aparecimento de novas terapêuticas e deu mesmo lugar a uma nova área da farmacologia, a chamada cronofarmacologia. Um exemplo de novas terapêuticas surgidas neste contexto situa-se na área da endocrinologia. É sabido que a secreção de hormonas (insulina, hormona de crescimento, etc...) pelos organismos se faz periodicamente. Experiências realizadas em animais permitiram demonstrar que o ritmo hormonal só exerce o seu efeito se tiver o período apropriado (um período errado é tão ineficaz como o estímulo permanente). Estas observações permitiram tornar férteis mulheres estéreis devido a perturbações da secreção hormonal através da injeção periódica da hormona apropriada.

Não existe como vimos incompatibilidade entre a existência de ritmos biológicos e a seta do tempo. No entanto, a visão estática do mundo que nega a irreversibilidade ou considera o devir como uma ilusão remonta à origem da ciência ocidental com o célebre paradoxo de Zenão de Eleia (a flecha que nunca chegará ao termo da sua trajectória). Para Newton o tempo tinha uma realidade absoluta e para ele o fluir do tempo ocorreria mesmo num Universo privado de mudança física ou química. Apesar desta sua concepção as equações da mecânica newtoniana, como aliás as da relatividade e da mecânica quântica, não implicam que o tempo passa ou seja são invariantes relativamente à inversão do tempo ( $t \rightarrow -t$ ). Para Kant, que muito apreciava a obra de Newton, o tempo não tinha qualquer realidade. A permissa básica da sua «estética transcendental» era que as coisas não são mais que representações das nossas percepções sensoriais e têm origem no nosso aparelho psíquico. Nesta concepção o tempo não é inerente aos objectos ou coisas, não é algo objectivo, mas pertence essencialmente ao funcionamento da mente. As propriedades das coisas em si, os «nómenos», só podem ser estudadas e conhecidas através dos seus «fenómenos» que são os reflexos ou imagens dos nómenos na nossa esfera. Não podemos conhecer o mundo tal como é mas apenas a nossa maneira de nos apercebermos dele. Ao projectarmos a nossa consciência do tempo no mundo exterior limitamo-nos a transferir para os sistemas físicos uma lógica que não passa de um disfarce de percepção.

Para Einstein a passagem do tempo era encarada como simples resultado da consciência sem qualquer contrapartida objectiva. No contínuo do espaço-tempo da relatividade restrita os acontecimentos não se desenvolvem, são, pura e simplesmente. Para sublinhar o carácter subjectivo do tempo Einstein diria nas suas aulas: «Se você estiver acompanhado por uma mulher muito bonita, duas horas parecem-lhe dois minutos, numa situação penosa dois minutos podem parecer duas horas. É isto a relatividade». A nossa percepção do passado, do presente e do futuro seria uma ilusão subjectiva, resultado da fraqueza da nossa mente. O que existe é o espaço-tempo indivisível e estático. No espaço-tempo o tempo não tem autonomia; os acontecimentos não acontecem, são. Tal como o espaço é constituído por locais, o espaço-

tempo é constituído por acontecimentos. A sensação de que o tempo corre é uma ilusão. As equações da relatividade são invariantes relativamente à inversão do tempo: futuro e passado desempenham o mesmo papel. As trajectórias seguidas pelos átomos ou pelas partículas que constituem o nosso Universo podem ser indiferentemente traçadas no sentido do futuro ou do passado. Os físicos e os químicos sabem no entanto que este tipo de descrição não é aplicável a todos os fenómenos. Todos sabemos que dois líquidos miscíveis colocados no mesmo recipiente se difundem para formar uma mistura homogénea. O facto de, uma vez misturados, não se observar a separação espontânea dos dois líquidos evidencia a unidirecionalidade do tempo. Por outro lado, a existência de fenómenos complexos, e a imprevisibilidade que resulta dessa complexidade, empresta à noção de tempo uma nova luz. Com efeito um dos objectivos da ciência é o de conseguir uma previsão da evolução futura dos sistemas naturais a partir do seu estado presente e de observações efectuadas no passado. A mecânica newtoniana mostra espantosamente que este programa pode, em certos casos, ser levado a cabo com enorme precisão. É isso que permite aos astrónomos calcular com precisão a data dos eclipses passados e prever a passagem futura dos cometas conhecidos. No entanto, o tempo que faz hoje nem sempre corresponde àquele que os meteorologistas haviam previsto e isto traduz a existência de fenómenos que podemos qualificar de «complexos» cujo estado futuro não se pode deduzir do seu presente através de um algoritmo simples e reproduzível. A previsibilidade perfeita de um fenómeno simples como o movimento pendular ou o movimento planetário reduz o tempo à categoria de parâmetro matemático ordinário. Pelo contrário, a imprevisibilidade e a evolução permanentemente renovada de um fenómeno complexo faz do tempo um factor criador no sentido em que o conhecimento do passado deixa o futuro em aberto. Este tipo de fenómenos temporalmente orientados esteve durante muito tempo excluído da descrição fundamental da ciência, sendo considerados como resultado de condições iniciais «improváveis». Hoje em dia são objecto de atenção crescente em vários domínios da ciência.

Como vimos a Física está directamente confrontada com problemas de assimetria espacial ao nível das partículas elementares. Sabe-se agora que pelo menos uma dessas partículas, o neutrino, apresenta provavelmente uma estrutura espacial assimétrica. O problema de saber se o próprio espaço não apresenta uma assimetria intrínseca é hoje em dia discutido por físicos e matemáticos, e isto contrariando a visão da Física Clássica e relativista assim como da mecânica quântica que descrevem o espaço como perfeitamente isotrópico. Como é que a Física contemporânea encara o problema da assimetria do tempo? Esta questão remete-nos para um teorema de simetria fundamental da Física que é o chamado teorema PCT. P significa paridade (esquerda ou direita), C significa carga (positiva ou negativa) e T significa tempo (directo ou retrógrado). O teorema PCT afirma que se num processo natural se verificam as três inversões (da paridade, da carga e do tempo), então o processo resultante pode ocorrer na Natureza e é indiscernível do processo original. A inversão PCT de um sistema consistiria na reflexão num espelho da estrutura espacial, na inversão de todas as cargas

(dando origem ao anti-sistema) e na inversão do sentido do movimento das partículas. Quando se descobriu a quebra de paridade nas interacções fracas a surpresa foi grande mas a simetria global do Universo parecia ter sido restabelecida pela descoberta de que a quebra de paridade deveria ser acompanhada pela inversão da carga. Os físicos chamam espelho PC a um espelho imaginário que inverte simultaneamente a paridade e a carga. Nos anos 60 um grupo de físicos da Universidade de Princeton chegaram no entanto à conclusão, ainda a partir de experiências envolvendo interacções fracas, de que o espelho PC não restabelece a simetria do Universo, ou seja que quando há inversão da paridade e da carga o processo resultante não é exactamente a réplica do processo original. A aceitação deste enunciado teria grandes implicações pois significaria que para preservar a simetria PCT seria necessário pôr de parte a ideia da invariância relativamente à inversão do tempo. Os físicos consideram que as provas acumuladas no laboratório apontam para uma assimetria temporal, se bem que esta não seja observada directamente. Não existe prova directa da impossibilidade de um micro-acontecimento se desenvolver ao contrário. Sabe-se que a simetria PC é quebrada em determinadas interacções e, para que a simetria PCT seja conservada, é necessário postular uma assimetria do tempo.

Parece pois existir uma seta do tempo inerente aos processos físicos mesmo à escala microscópica. E no entanto as leis fundamentais da Física (das mecânicas clássica, relativista e quântica) são reversíveis isto é são invariantes relativamente à substituição de  $t$  por  $-t$ . Ao nível macroscópico a seta do tempo está sempre presente e o seu sentido é constante no funcionamento do nosso espírito: recordamos o passado mas não temos recordações do futuro. Mas não é só na nossa consciência que a seta do tempo tem um sentido bem definido. À escala macroscópica o Universo está recheado de acontecimentos que nunca fazem marcha atrás. A seta do tempo é um elemento do mundo exterior e não um resultado da nossa consciência. As crateras da Lua guardam informações sobre a sua história e são obviamente mais recentes que a própria Lua. Terra e Lua são mais jovens que o Sol e este é mais jovem que a nossa galáxia. Tal como a superfície da Lua, as células do nosso cérebro guardam as marcas do passado: o sentido da seta do tempo do nosso espírito é o mesmo do da seta do tempo do mundo exterior. O devir não é uma visão do espírito mas sim algo que é inerente à Natureza. Mas se as leis fundamentais da Física são reversíveis o que é que faz com que o movimento da Natureza se faça em sentido único? A resposta parece residir nas leis das probabilidades. Alguns acontecimentos ocorrem num único sentido não porque a sua ocorrência em sentido oposto seja impossível mas porque ela é extremamente improvável. E isto é uma característica dos sistemas constituídos por um grande número de partículas como é o caso dos sistemas macroscópicos. Quando um grande número de objectos interactivam de forma aleatória a probabilidade empresta ao tempo um sentido único. Seria um milagre que os biliões de biliões de moléculas de um sistema macroscópico passassem a comportar-se de forma a inverter o curso dos acontecimentos. É pois nas leis probabilísticas que encontramos a origem da seta do tempo, são as probabilidades que explicam processos aparentemente tão irreversíveis como a mistura de café

com leite, a quebra de um vidro por uma pedra e muitos outros acontecimentos familiares unidireccionais que envolvem um grande número de moléculas. O Sol emite radiação; nunca veremos a energia convergir de todas as direcções para se concentrar no Sol para aí se realizarem os processos nucleares inversos que fariam dele um poço de energia em vez da fonte que ele é na realidade.

Ludwig Boltzmann, físico austríaco do século XIX e pai da termodinâmica estatística, foi dos primeiros cientistas a reflectir sobre a explicação, através de leis estatísticas, da ordem do nosso Universo. Para ele a entropia está na base da orientação do tempo macroscópico (a seta do tempo aponta no sentido do aumento da entropia) e os afloramentos locais de ordem no Universo (diminuição local da entropia) resultariam de flutuações aleatórias. A seta do tempo nos processos de complexificação parece ter o sentido inverso da seta da entropia.

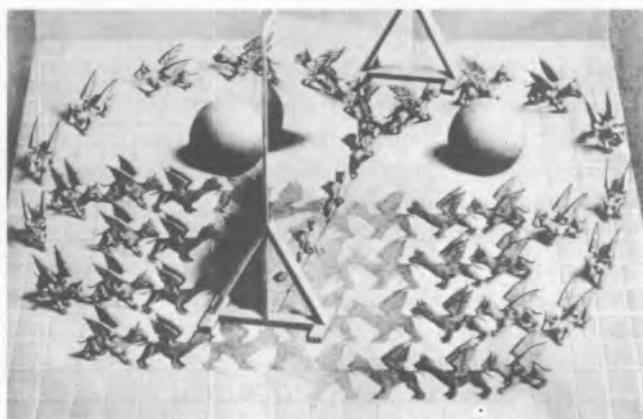


FIGURA 5

Para Escher a pluralidade do mundo não significa caos mas sim ordem e realiza-se através da interacção entre estruturas e motivos identificáveis. A concepção pluralista do mundo, encarado na sua ordenação e como desafio à descoberta de novas relações lógicas entre os fenómenos, assim como a inseparabilidade, explícita na sua obra, entre estrutura e narração deram a Escher uma forte reputação nos meios científicos. Daí a ampla utilização dos seus trabalhos na ilustração de livros e artigos científicos nos mais diversos domínios, da matemática à física das partículas, passando pela química e pela cristalografia. O conceito de simetria foi muitas vezes um ponto de partida frutuoso em ciência como em arte e para Escher a simetria foi certamente uma fonte principal de inspiração. M.C. Escher, *O espelho mágico, litografia (1946)*.

### Inconclusões

A assimetria releva-se aos mais diversos níveis do Universo, desde o nível microscópico das partículas elementares ao nível macroscópico do Universo no seu conjunto. Podemos pois dizer que a assimetria parece uma característica inerente à natureza das coisas. É no entanto difícil articular as diferentes assimetrias que surgem aos diversos níveis. Qual será a

relação entre o sentido preferencial do tempo revelado ao nível das interacções fracas entre partículas e a seta entrópica, a seta da expansão universal ou a da nossa consciência? Qual a relação entre a assimetria espacial das partículas elementares e a quiralidade das moléculas biológicas? E em que medida é que a assimetria das moléculas estará relacionada com a bilateralidade do corpo de um macaco ou com a bissexualidade? O Universo está em expansão e não se sabe se ele contém a quantidade de matéria suficiente para que o espaço-tempo se feche. Se isto acontecesse a tendência expansionista inverter-se-ia mas não sabemos se isso teria alguma consequência sobre a paridade ou o sentido do tempo à escala microscópica ou se isso inverteria as setas do tempo à escala macroscópica.

A simetria é cómoda como dizia Montesquieu (*essai sur le goût dans les choses de la Nature et de l'Art*). "A simetria agrada à alma porque lhe poupa a dor, porque a alivia". Mas por outro lado a simetria pode associar-se ao tédio, à repetição, à acomodação. Hoje em dia a simetria não é critério de beleza para um quadro ou uma poesia. O século XX foi palco da rotura das simetrias sagradas em Arte como em Ciência. À beleza assimétrica de um quadro de Van Gogh opõe-se a futilidade simétrica dos sub-produtos das "artes" decorativas ou publicitárias.

Como sublinhava Roland Barthes em *La chambre claire* os redactores da *Life* recusaram fotografias de Kertész porque as imagens falavam "demais"; faziam reflectir, sugeriam um sentido (para além da letra). Não eram imagens de um tempo estático como são as fotografias da publicidade. Dir-se-ia que são as assimetrias do Universo que constroem a sua harmonia.

### Bibliografia

O/a leitor/a interessado/a em se deleitar por caminhos mais profundos nesta fascinante problemática da simetria lerá com agrado o livro:

- *La symétrie aujourd'hui*, Col. Points, Editions du Seuil, Paris (1989), que é constituído por um conjunto de entrevistas a investigadores das mais diversas áreas, desde a psicanálise à física das partículas, passando pela antropologia, a musicologia e as artes visuais. Mas sobretudo não poderá deixar de ler o interessantíssimo livro de Martin Gardner em que largamente me baseei para escrever este texto:
  - *The ambidextrous Universe*, Penguin Books (1982), ou em edição francesa,
  - *L'Univers ambidextre*, Coll. Science Ouverte, Editions du Seuil, Paris (1985).
- Numa perspectiva mais Química, mais voltados para o problema da quiralidade molecular, aconselha-se a leitura dos seguintes artigos:
- *Biomolecular handedness*, Stephen Mason, Chem. Brit., p. 538, Junho de 1985.
  - *Biomolecular homochirality*, Stephen Mason, Chem. Soc. Rev. 17, 347 (1988).
  - *The handedness of the Universe*, R.A. Hegstrom e D.K. Kondepudi, Sci. Am. p. 98, Janeiro de 1990.
  - *Origens da quiralidade molecular*, R.A. Hegstrom, Bol. Soc. Port. Quím. n.º 19 (Série II), p. 35, Março de 1985.

# O correcto significado do Conceito de pH

Victor M.M. Lobo <sup>a</sup>

*Discute-se o significado do conceito de pH, nem sempre correctamente percebido mesmo entre os profissionais da área. Apresentam-se e justificam-se as diferentes propostas apresentadas desde 1909, bem como a actual definição operacional da IUPAC.*

## Introdução

Referências ao conceito de pH são hoje lugar comum na informação quotidiana e quase todos os laboratórios de química, mesmo das mais pequenas empresas, fazem medidas de pH em soluções líquidas. Contudo, e infelizmente, a verdadeira dimensão do significado desse vocábulo é muito desconhecida, mesmo entre os profissionais químicos e até electroquímicos ou analistas. Vejamos se conseguimos clarificar a situação.

Em 1909, S.P.L. Sorensen [1] definiu o pH como o logaritmo do inverso da concentração hidrogeniónica  $[H^+]$ , de uma solução aquosa, isto é,

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (1)$$

Considerando a existência do equilíbrio



e partindo do princípio que, a 25° C, se verifica a relação

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad (3)$$

temos que em "água pura"  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  ou seja,  $pH = pOH = 7$ . O p indicava Potenz = puissance = power (note-se na ordem das línguas em 1909!).

Actualmente, são bem conhecidos os pequenos aparelhos portáteis que rapidamente dão num visor um número (e.g. 5.0) indicado como sendo o pH da solução onde o utilizador introduz uma sonda chamada eléctrodo de vidro. Tudo muito simples de executar.

Só que, o tal número obtido pode não ter qualquer significado físico. Unicamente em casos especiais está esse número relacionado com a  $[H^+]$  por (1), isto é, o 5.0 não significa em geral,  $[H^+] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Os casos em que essa conclusão seria legítima não têm interesse prático. O problema também não fica resolvido substituindo a concentração por actividade hidrogeniónica.

Imaginemos como analogia (pesem embora os perigos de interpretação incorrecta de analogias!) que pretendemos

medir comprimentos de corpos utilizando o metro padrão do museu de Sèvres (Paris) como referência, e uma régua de platina fisicamente similar a esse padrão, e por ele calibrada. Imaginemos, contudo, que estamos num mundo onde a aproximação desta régua a um outro corpo lhe provoca uma alteração na estrutura, dilatando-a ou comprimindo-a, consoante a natureza e massa do corpo que se aproxima, mas segundo leis desconhecidas. Então, se medirmos uma outra barra de platina de análogo feitio e massa, e obtivermos o número 100 cm, poderemos concluir que a nossa incógnita tem um comprimento igual ao do padrão de Sèvres. Mas, se formos medir uma barra de ferro com a nossa régua de platina e obtivermos o número 50 cm, não podemos concluir por metade do comprimento do padrão de Sèvres. É que a régua sofrera uma "dilatação" desconhecida.

Contudo, a régua ainda serviria para comparar barras de ferro de igual feitio e massa: se com a barra A obtivéssemos 50 "cm" e com a B 100 "cm", poderíamos dizer que B é mais comprida que A. Não poderíamos era dizer que B era igual ao padrão de Sèvres, e provavelmente nem sequer que B tem o dobro do comprimento de A.

Suponhamos que aferimos um medidor de pH com uma solução de hidrogenofterato de potássio (comodamente preparada com as pastilhas que os fornecedores enviam com os aparelhos) para o valor 4.0. Se agora introduzirmos a sonda numa solução de composição química similar e obtivermos o número 5.0, poderemos concluir que a nossa incógnita tem uma concentração (ou actividade) hidrogeniónica 10 vezes menor que o padrão.

Mas tal solução raramente nos aparecerá na vida prática. Muito mais provável é termos uma solução muito mais complexa, como água do mar, um efluente de uma fábrica, o fluxo de uma conduta ou reactor. Ora, se aí introduzirmos a sonda e obtivermos o valor 5.0, já não podemos concluir que a  $[H^+]$  é 10 vezes menor que na solução padrão feita com a pastilha!

A questão ainda se complica mais com a chamada "resposta não-Nernstiniana" do método de medida. Suponhamos que aferimos o eléctrodo de vidro com o padrão 4.000 e depois obtemos o número  $pH = 9$  com a nossa incógnita, mesmo tratando-se de uma solução muito simples. Não podemos concluir que  $[H^+] = 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ , ou mesmo que o pH deve ser 9. É que a curva pH vs. fem do aparelho não é linear e, por isso, o padrão de  $pH = 4.000$  só deve servir para calibrar

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra, Portugal.

eléctrodos a usar em soluções na região próxima de 4, digamos de 3 a 5. Para fazer medidas na região de pH = 9, há que calibrar o eléctrodo com um "padrão" próximo de 9.

Daqui têm resultado dois tipos de procedimento. Uns, como o N.B.S. dos E.U. têm considerado uma série de padrões como sendo todos primários e, por isso, de igual importância. Outros, como os ingleses, têm considerado que só há um padrão primário, o hidrogenofalato de potássio. Os outros são secundários, e o seu valor é calculado a partir do primário. Daqui resultam valores ligeiramente diferentes. Para tentar uniformizar o assunto, já largamente discutido na literatura [2], a IUPAC organizou uma comissão formada por representantes dos principais países envolvidos em fortes indústrias químicas e para a qual o autor foi convidado a presidir. Durante 3 dias houve uma discussão muito acalorada (estão envolvidas largas somas de dinheiro) que dividiu, para um lado, americanos, alemães, e outros partidários de vários padrões, e para o outro, ingleses, japoneses e outros partidários de um só padrão. A votação final, extremamente renhida, deu a vitória à versão do padrão único.

### Evolução histórica do conceito de pH

#### O primeiro trabalho de Sorensen

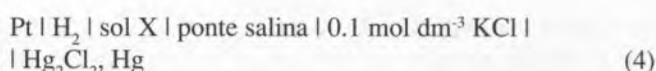
O valor extremamente baixo da constante de equilíbrio (2) de autoprotólise da água, cerca de  $10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ , é que levou Sorensen a desenvolver uma escala logarítmica. Assim, imaginemos que lançamos num copo (100 ml) de "água pura", onde  $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{ mol dm}^{-3}$ , uma gota (0.1 ml) de solução com  $1\text{ mol dm}^{-3}$  de HCl: a concentração hidrogeniônica,  $[\text{H}^+]$ , saltaria logo para cerca de  $10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ , ou seja, uma 10 000 vezes maior.

Ora, a extraordinária facilidade com que  $[\text{H}^+]$  pode variar desde, digamos,  $10^{-13}\text{ mol dm}^{-3}$  até  $10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$  (1 000 000 000 000 vezes maior!) evidencia bem a utilidade de uma escala logarítmica relativamente ao modo de exprimir a concentração em  $\text{mol dm}^{-3}$  (iões-grama por litro, como se diria na altura!). Caso a constante  $K_w$  fosse, digamos,  $10^{-2}$ , tudo seria muito diferente. Convém não esquecer que a  $0^\circ\text{C}$  o ponto de neutralidade não é 7, mas sim 7.5 e a  $60^\circ\text{C}$  é de 6.5 [2a].

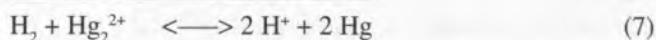
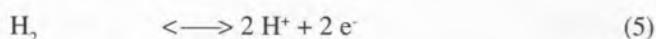
A preocupação de Sorensen foi desenvolver uma escala que reportasse de maneira conveniente a acidez das soluções, e assim mediu extensivamente o pH de um vasto conjunto de soluções tampão, trabalho de umas 170 páginas, que publicou em alemão e francês.

Já na altura Sorensen se apercebeu que a  $[\text{H}^+]$  se pode avaliar medindo a fem de pilhas electroquímicas onde um dos eléctrodos for reversível ao hidrogenião. O actual eléctrodo de vidro, se bem que não sendo um eléctrodo no verdadeiro sentido da palavra, responde à  $[\text{H}^+]$  de maneira aproximadamente nernestiniiana, isto é, desenvolve um potencial proporcional ao logaritmo de  $[\text{H}^+]$ . Basta assim associá-lo a um eléctrodo de referência (e.g. o eléctrodo de calomelanos) e medir a fem da pilha resultante para, em princípio, termos a  $[\text{H}^+]$ . Note-se que no sensor a que chamamos eléctrodo de vidro, os construtores já incluem normalmente o eléctrodo de referência, pelo que, em medidas de pH, estamos realmente a utilizar dois eléctrodos, como obviamente tinha de ser.

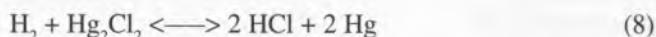
Em 1909 ainda não se tinha desenvolvido o conceito de actividade, pelo que se exprimiam os valores das constantes de equilíbrio só em função das concentrações. Também nessa altura se acreditava que, mesmo um electrólito como KCl ou HCl, estava sempre só parcialmente dissociado, sendo  $\alpha$  constante de dissolução. Tal advinha de se verificar que a condutibilidade eléctrica varia com a concentração. Sorensen utilizou uma pilha construída pelos eléctrodos de hidrogénio em solução de HCl e calomelanos  $0.1\text{ mol dm}^{-3}$  (então chamado 0.1 Normal). Este é de potencial de eléctrodo constante e bem conhecido, e portanto tomado como referência. A pilha pode representar-se por



Os pares oxi-redutores aqui envolvidos são  $\text{H}_2 | \text{H}^+$  e  $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$ , o que pode ser traduzido por



Mais tarde iremos ver que o processo tem de ser analisado sob o ponto de vista molecular, e então, em vez de (7) teremos, numa primeira aproximação



A diferença  $E_1 - E_2$  entre as fem de duas pilhas do tipo (4) com o eléctrodo de hidrogénio em base de platina imerso nas soluções 1 e 2 de concentração hidrogeniônica, respectivamente,  $[\text{H}^+]_1$  e  $[\text{H}^+]_2$ , era, na altura de Sorensen, dada por

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} \quad (9)$$

pois que, não contando com o potencial de junção, seria, para cada pilha,

$$E_2 = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} \quad (10)$$

$$= E_{\text{calomelanos}} - \left(0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]_2^2}\right) \quad (11)$$

Com estes pressupostos, (4) fornece um método de avaliar o pH, medindo a fem (algo que já em 1909 se media com grande rigor) de uma pilha onde um dos eléctrodos é bem conhecido (calomelanos) e o outro é reversível ao hidrogenião da nossa solução incógnita. Mais concretamente, utilizando (9), medimos o pH da solução 2, tomando a solução 1 como referência.

Sorensen utilizou para referência soluções de ácido clorídrico, cuja  $[\text{H}^+]$  ele supunha saber com rigor. Na altura admitia-se que o ácido clorídrico só se encontrava parcialmente dissociado, sendo o grau de dissociação  $\alpha$  dado pelo quociente entre a condutibilidade eléctrica da solução  $\Lambda$  e a condutibilidade a diluição infinita  $\Lambda_\infty$  (concentração infinitesimal  $\Lambda^\circ$ ).

Tomando para referência uma solução de concentração hidrogeniônica unitária, e considerando  $p_{\text{H}_2} = 1$ , vem, de (11)

$$E_1 = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[H^+]_1} \quad (12)$$

$$= E^{\circ} + 0.05916 \text{ psH} \quad (13)$$

Desta forma, o pH de uma solução é só função da fem E da pilha (4) e, na prática; Sorensen utilizou a expressão

$$\text{psH} = \frac{E - 0.3376}{0.059916} \quad (14)$$

para calcular os valores de pH (aqui chamados psH) de uma enorme quantidade de tampões (muitos dos quais depois serviam de tampões secundários).

Vejamos as deficiências dos pressupostos de Sorensen que conduziram à expressão (14) para o cálculo do psH

1 – Sorensen exprimiu os valores das constantes de equilíbrio em função de concentrações e não de actividades, entretanto desenvolvidas por aplicação da termodinâmica à química, como adiante focaremos.

2 – O processo não pode ser visto só sob o ponto de vista iónico, como em (7), mas tem de ser visto sob o ponto de vista molecular (8). Voltaremos a este assunto.

3 – Sorensen despreza os potenciais de junção na pilha (4). Não só não são nulos como, o que é pior, variam de caso para caso, e de maneira desconhecida.

4 – O grau de dissolução  $\alpha$  não é dado por  $\alpha = \Lambda / \Lambda^\infty$  isto é, o cálculo da  $[H^+]$  em solução de HCl estava errado.

5 – A eq. (14) pressupõe uma resposta nernstiniana, isto é, pressupõe que o coeficiente  $RT/F$  de (9) e (11) é aplicável em toda a extensão, o que nem sempre é verdade.

No fundo, a escala de psH não passa de uma escala *operacional*, isto é, baseada num método de medida (medidas de fem) de acordo com um conjunto estipulado de operações laboratoriais, e segundo a relação (14). Os valores de psH não tinham realmente o significado físico que Sorensen lhe estava a atribuir.

#### A actividade do hidrogenião, $a_{H^+}$

O desenvolvimento da termodinâmica química veio criar o conceito de actividade. Neste quadro, constantes de equilíbrio expressas em função de concentração, como (3), são válidas só no caso limite de soluções ideais. Fenomenologicamente estas definem-se como soluções que obedeçam à lei de Raoult, ou seja, soluções onde a pressão de vapor P é dada por

$$P = \sum x_i P_i^* \quad (15)$$

onde  $x_i$  são as fracções molares dos componentes i cujas pressões, quando puros, são  $P_i^*$ . Daqui se deduz que o potencial químico  $\mu_i$  é numa solução ideal,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (16)$$

Podem ser vistas como soluções onde as ligações  $A_i - A_j$  são todas iguais, ou seja, só para 2 componentes A e B, as ligações A - A seriam iguais às ligações B - B e A - B.

Para soluções reais, cria-se o conceito de actividade  $a_i$ , tal que

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (17)$$

e  $\gamma_i = a_i / x_i$  onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de actividade molal. Assim, na expressão (3)  $K_w$  seria dado por

$$K_w = a_{H^+} + X a_{OH^-} \quad (18)$$

À primeira vista parece que tudo se resolvia muito facilmente definindo agora o pH como

$$\text{pH} = \log \frac{1}{a_{H^+}} \quad (19)$$

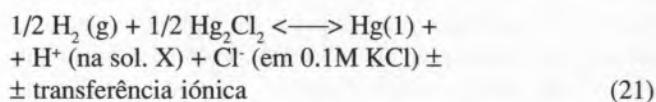
Só que não se consegue medir a actividade de uma só espécie iónica!

Em 1924 Sorensen e Linderstrom-Lang [3] propuseram

$$\text{paH} = -\log a_{H^+} = -\log m_{H^+} X \gamma_{H^+} \quad (20)$$

escala que teria de ser convencional (por não se poder medir  $a_{H^+}$ ), mas seria termodinamicamente coerente.

A reacção que se passa na pilha (4) já referida em (8) será mais apropriadamente descrita por



À pressão de 1 atmosfera, a fem E é dada por

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-} + E_j \quad (22)$$

ou seja

$$\text{paH} = \frac{F}{RT \ln 10} (E - E^\circ - E_j) + \log a_{Cl^-} \quad (23)$$

onde

$E_j$  = soma algébrica dos potenciais das fronteiras líquido-líquido

$E^\circ$  = fem de uma pilha hipotética do tipo (4), corrigida com o potencial da junção líquida, na qual os reagentes e produtos têm actividade unitária. Por outras palavras,  $E^\circ$  é idêntico ao  $E^{\circ}$  de Sorensen, mas agora a actividade unitária em vez de concentração unitária.

Note-se, pois, que agora temos aqui o problema da actividade de um só ião: o  $Cl^-$ . Mas pior: a quantidade  $a_{H^+}$  da eq. (22) é a actividade do  $H^+$  na solução  $X_1$ , enquanto  $a_{Cl^-}$  é a actividade do  $Cl^-$  na solução de KCl em contacto com o calomelanos. Logo,  $a_{H^+} a_{Cl^-}$  não é acessível a medições directas e  $E_j$  não pode ser obtido a partir da eq. (22) ou (23). Uma determinação exacta do paH requeriria o conhecimento, não somente dos potenciais de junção dos líquidos, mas também do coeficiente de actividade do  $Cl^-$  numa solução KCl 0.1 mol  $dm^{-3}$ . Não há meios completamente rigorosos de obter estas quantidades. Eis, pois, o problema.

Contudo, se supusermos que  $E_j$  varia ligeiramente de uma medida para a outra e o juntarmos às outras constantes da eq. (23), temos, a 25°C,

$$\text{paH} = \frac{E - (E^\circ + E_j)}{0.05916} \quad (24)$$

a forma da eq. (24) é análoga à (14) e torna-se evidente que psH e paH diferem só de uma constante aditiva. O valor  $E^{\circ} + E_j$  é aproximadamente 0.3356 volts. Assim, psH é muito próximo de  $-\log 1.1 a_H$  e então

$$paH = psH + 0.04 \quad (25)$$

A eq. (25) serve para converter o vasto volume de medidas de psH da literatura em paH.

Note-se que na realidade não pode haver diferença constante entre paH e pmH (ou pcH), pois estas quantidades diferem de  $\log \gamma_{H^+}$ , que é função da força iónica,  $I = 1/2 \sum c_i Z_i^2$ .

### Escalas termodinâmicas de pH

O valor de pH

Uma vez que a actividade de uma só espécie iónica não é experimentalmente mensurável, a quantidade

$$pH = -\log m_H X \gamma_{\pm} \quad (26)$$

é formalmente menos objectável que paH. Num sentido rigoroso, a definição é inadequada ou ambígua quando a solução não contém um electrólito 1:1, ou então mais do que um. Nessa altura, costuma tomar-se  $\gamma_{\pm}$  como o coeficiente médio de actividade de um electrólito 1:1 "médio" numa mistura de composição similar. Assim torna-se aparente que não há diferença real entre pH e paH, pois as convenções comuns identificam o  $\gamma_{\pm}$  com o  $\gamma$  de um electrólito 1:1 médio.

A quantidade  $p(a_H \gamma_{Cl})$

Tem havido tentativas de definir escalas de acidez livres das objecções do psH e do paH e contudo bem adaptadas às medidas experimentais. Guggenheim [4] e Hitchcock [5] defenderam as vantagens de

$$p(a_H \gamma_{Cl}) = -\log(m_H \gamma_H \gamma_{Cl}) \quad (27)$$

Ao contrário do paH, esta quantidade é fisicamente bem definida para todas as forças iónicas. Pode ser determinada exactamente a partir de medidas de pilhas sem junção líquida com eléctrodos reversíveis ao  $H^+$  e  $Cl^-$ . A mais reproduzível é

$$Pt | H_2 | sol. X + MCl | Ag Cl | Ag \quad (28)$$

O  $p(a_H \gamma_{Cl})$  é computado da fem E da pilha (28) pela expressão

$$p(a_H \gamma_{Cl}) = \frac{F}{RT \ln 10} X (e - E^{\circ}) + \log m_{Cl} \quad (29)$$

Contudo, o valor  $p(a_H \gamma_{Cl})$  não é ideal para exprimir o grau de acidez, e Bates [2a] mostra bem que  $p(a_H \gamma_{Cl})$  não é sensível a pequenas variações da acidez com a concentração. Vejamos o que diz Bates [2a] acerca do ponto de vista de Guggenheim:

«Guggenheim points out that all processes dependent on acid-base reactions are controlled by either  $c_H$  or  $c_H \gamma_{\pm}^2$ . His preference for these quantities over paH was clearly and forcefully stated in the following words:

«In particular, those engaged in 'pH measurements' are liable sometimes to attach great importance to the 'hydrogen ion activity' as opposed to the 'hydrogen ion concentration'. Such an attitude is however due to a misconception even more fundamental than the failure to realise that the former quantity is physically undefined. It is due in fact to an incomplete realisation of why hydrogen ion determinations are important. If the hydrogen ion content of an indicator solution or any other solution is important, it is presumably because the colour of the former or some equally important property of the latter depends on the state of some acid-base equilibrium, which in turn is controlled by hydrogen ion.»

If the property of the solution depends entirely on  $c_A / c_B$  in the acid-base system,



Guggenheim conclui, «... in the former case the determining factor is  $c_H$  and in the latter  $c_H \gamma_{\pm}^2$ ... but under no possible circumstances can it ever become  $c_H \gamma_H$ . Thus without assuming that the 'hydrogen ion activity'  $c_H \gamma_H$  is physically undefined, we have proved that, even if it were defined, it could never have the importance of either  $c_H$  or  $c_H \gamma_{\pm}^2$ ».

Determinação da concentração hidrogeniônica,  $[H^+]$  por medidas da fem

Infelizmente, nem  $m_H$  nem  $m_H \gamma_{\pm}^2$  em misturas desconhecidas de força iónica variável, podem ser directamente determinadas a partir da fem de pilhas do tipo [3]. Contudo, é possível obter valores próximos de  $c_H$  ou  $m_H$  a partir de medidas de outras pilhas.

Em pilhas do tipo



a fem é dada por

$$E_{pilha} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln m_H \gamma_H \frac{K_s}{a_{Tl}} \quad (32)$$

$$= E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_s}{m_{Tl}} - \frac{RT}{F} \ln m_H \frac{\gamma_H}{\gamma_{Tl}} \quad (33)$$

Conhecido o  $K_s$  e a solubilidade  $m_{Tl}$ , pode-se determinar  $m_H \gamma_H / \gamma_{Tl}$ . Esta quantidade é semelhante a  $m_H$ , isto é,  $\gamma_H / \gamma_{Tl} \approx 1$ , a baixas concentrações, pois o  $H^+$  e o  $Tl^+$  têm a mesma carga e as suas concentrações são pequenas comparadas com a concentração total dos sais.

### Escolha de um padrão de pH para soluções de referência

Essa escolha tem de ter em atenção

- aspectos teóricos
- aspectos práticos

Infelizmente, os mais satisfatórios no aspecto teórico não são praticamente convenientes, e os de maior conveniência experimental não têm significado simples e exacto.

Até à data, ainda não foi descoberto nenhum método experimental conveniente e versátil que suplantasse as determinações electrométricas da pilha de Sorensen (4), ou a sua sucessora com o eléctrodo de vidro e o de calomelanos saturado. Como afirma Guggenheim [4], pilhas destes tipos respondem a uma quantidade que, para se evidenciar a sua natureza indefinida, se podem representar por

$$m_H \gamma_{\pm} \quad (34)$$

onde  $\gamma_{\pm}$  é muito mais complicado que  $\gamma_{\pm}$ , pois depende dos números de transporte dos iões da pilha.

Nem  $\gamma_H$  nem  $\gamma_{\pm}$  podem ser calculados de  $\gamma_{\pm}$ , e qualquer standardização prática do paH ou pH será teoricamente insatisfatória. Contudo, o método experimental está tão firmemente estabelecido que a selecção de uma escala de pH é na realidade a procura de uma função da concentração hidrogeniónica mais consistente com a resposta da fem desta pilha particular, tão largamente usada. Esta visão inclui o pmH e o ( $a_H \gamma_{Cl}$ ) de posterior consideração.

As expressões de cálculo de psH e paH,

$$psH = \frac{E - 0.3376}{0.05916} \quad (14)$$

$$paH = \frac{E - (E^o + E_j)}{0.05916} \quad (24)$$

são muito semelhantes. É evidente que uma mudança de  $E^o + E_j$  é necessária e suficiente para mudar o pH de uma escala para a outra. Isto é, pela escolha de um valor apropriado para este potencial normal, o pH computado da mesma quantidade medida de fem pode ser conformado à escala psH ou paH.

O facto de a escala de Sorensen, psH, não ter significado fundamental, não evita que não seja útil para comparação de acidez. O paH não tem significado de realidade física, mas o seu papel nos equilíbrios químicos pode ser definido, se bem que convencionalmente. Esta unidade tem, pois, as virtudes do psH mais um limitado significado teórico.

A mudança de psH para paH envolve 2-3 mV, ou seja, 0.04 em pH. Assim, a referência vai para a área de  $E^o + E_j = 0.3353$  volts (0.1M calomelanos). Para escolher um ponto exacto nesta área, isto é, para definir uma escala de actividades, é necessário adoptar uma definição convencional de  $\gamma_i$  e designar um valor de pH a uma solução padrão. Então pode calcular-se um valor  $E^o + E_j$  a partir da fem assim lida. Não importa que a unidade de actividade seja definida a partir da equação

$$paH = -\log a_H = -\log m_H \gamma_H \quad (35)$$

ou

$$pH = -\log m_H \gamma_{\pm} \quad (36)$$

Os valores de pH estabelecidos por Hitchcock, vários outros investigadores, e pelo NBS, são consistentes com estas definições. Assim e em geral, a unidade para a escala fixada por soluções de referência (padrões de pH) será considerada como

$$-\log a_H \quad (37)$$

ou

$$-\log m_H \gamma_H \quad (38)$$

onde  $a_H$  é uma actividade convencional do  $H^+$ , de acordo com o procedimento do NBS.

Esta escala padrão é chamada escala convencional de actividades.

Com uma definição precisa de um paH convencional, torna-se possível estabelecer padrões para o pH e consequentemente computar o potencial padrão  $E^o + E_j$  da pilha usada para medidas práticas do pH. Este potencial permanece satisfatoriamente constante para soluções aquosas diluídas desde pH 3 a 11. Fora disso, a alta mobilidade do  $H^+$  e do  $OH^-$  alteram o potencial de junção líquido apreciavelmente.

#### Definição operacional de pH

Na secção anterior estávamos preocupados com o pH padrão das soluções de referência. Tem-se vindo a compreender, contudo, que uma definição fundamental de pH "prático" é de pouco valor. A grande diversidade de medidas de pH na indústria moderna, exige uma definição experimental, enquadrada em termos de operações e cálculos. Diz MacInnes [6]: «Em 99.9% dos casos, não é necessário considerar o significado do pH em termos da teoria das soluções, mas somente aceitar os números como uma escala prática de acidez».

Considerações destas levaram ao uso da definição operacional seguinte:

$$pH(X) = pH(s) + \frac{(E_x - E_s) F}{RT \ln 10} \quad (39)$$

$E_x$  e  $E_s$  são as fem de pilhas de pH [como a (4)] imersas na solução X e no padrão s.

Comparando a definição operacional (39) com a eq. (24),

$$paH = \frac{E - (E^o + E_j)}{0.059916} \quad (24)$$

vê-se que a condição necessária para que o pH medido caia na escala definida pelos padrões de actividade, é que  $E^o + E_j$  permaneça inalterável quando a solução padrão for substituída pela solução incógnita. Tal só sucede quando esta for diluída, de um soluto simples, e de acidez parecida com o padrão. Infelizmente, o que se pretende medir na indústria é bem diverso, e o valor que se lê não pode ser tomado como uma medida de actividade [ $H^+$ ].

Note-se também que a convenção  $E^o_{H_2/H^+} = 0.000$  diz respeito a cada temperatura. Consequentemente não pode haver comparação exacta entre 2 medidas de pH a temperaturas diferentes.

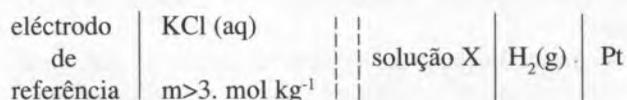
#### A actual definição de pH dada pela IUPAC

A recente publicação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) intitulada Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry [7], normalmente conhecida como "Green Book", dá a seguinte definição operacional de pH, retirada do documento, também da IUPAC, da Ref. [8].

### Definição operacional de pH [8]

A definição conceitual (nocional) de pH dada na tabela da referência [8] é na prática substituída pela definição operacional seguinte:

Para uma solução X mede-se a fem  $E(X)$  da pilha galvânica

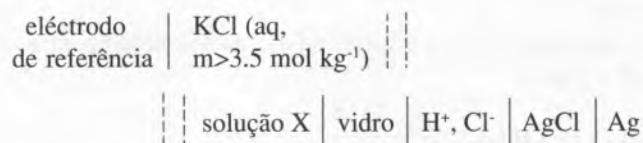


e analogamente a fem  $E(S)$  da pilha que só difere daquela pela substituição da solução X de pH desconhecido pela solução S do padrão pH(S). O pH desconhecido é então dado por

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_S - E_X)F / (RT \ln 10)$$

Assim definido, o pH não tem dimensões. Valores de pH(S) para várias soluções padrão e temperaturas estão dadas na referência [8]. O padrão fundamental de pH é uma solução aquosa de hidrogenofalato de potássio de molalidade exactamente  $0.05 \text{ mol kg}^{-1}$ : a  $25^\circ \text{C}$  ( $298.15 \text{ K}$ ) este tem um pH de 4.005.

Na prática, quase sempre se usa um eléctrodo de vidro substituindo o eléctrodo Pt/ $\text{H}_2$ . A pilha pode tomar então a forma



A solução à direita do eléctrodo de vidro é normalmente uma solução tampão de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  com  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  de NaCl. O eléctrodo de referência é normalmente o eléctrodo de calomelanos, prata/cloreto de prata, ou um eléctrodo de amalgama de tálio/cloreto taloso. A fem desta pilha depende só da  $A(\text{H}^+)$  na solução X da mesma, analogamente à pilha com o eléctrodo Pt/ $\text{H}_2$ , e assim procede-se do mesmo modo. A área restrita de soluções aquosas diluídas com quantidades de concentrações inferiores a  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , não sendo fortemente ácidas ou alcalinas ( $2 < \text{pH} < 12$ ) a definição acima dada é tal que

$$\text{pH} = -\log [\gamma_{\pm} c(\text{H}^+) / (\text{mol dm}^{-3})] \pm 0.02$$

$$= -\log [\gamma_{\pm} m(\text{H}^+) / (\text{mol kg}^{-1})] \pm 0.02$$

onde  $c(\text{H}^+)$  significa a quantidade de concentração do ião hidrogénio  $\text{H}^+$  e  $m(\text{H}^+)$  a correspondente molalidade, e  $\gamma_{\pm}$  significa o coeficiente de actividade médio iónico de um electrólito uni-univalente típico na solução numa base de concentração ou numa base de molalidade, conforme apro-

priado. Para mais informações acerca da definição de pH veja-se referência [8].

Como se vê, aquela definição é meramente operacional, isto é, baseada num dado método de medida. Com ela, o pH só está relacionado com a actividade do hidrogénio se a concentração, ou melhor, a força iónica, for menor que  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , isto é, soluções diluídas. Mesmo assim, tal é verdade com uma indefinição de  $\pm 0.02$  unidades de pH.

### Agradecimentos

O autor agradece o suporte financeiro do INIC ao projecto de que é responsável (Linha de Investigação n.º 5, em Electroquímica, do Centro de Química de Coimbra).

### Referências

- [1] S.P.L. Sorensen, *Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg* 8, 1 (1909), segundo ref. [2a].
- [2] a) R.G. Bates, *Electrometric pH Determinations*, John Wiley and Sons, New York (1954).
- b) A. Wilson, *pH Meters*, Kogan Page London (1970).
- c) V.E. Bower and R.G. Bates, *Standards for pH measurements from  $60^\circ$  to  $95^\circ \text{C}$* , *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 59, 261 (1957).
- d) British Standard 1647: 1961, *British Standard Specification for pH Scale* (prepared by A.K. Covington).
- e) R.G. Bates, *Revised Standard Values for pH Measurements from 0 to  $95^\circ \text{C}$* , *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 66A, 179 (1962).
- f) E. Hogfeldt, *On the Construction of Single-Ion Activity Functions and some Comments on the Formulation of Conventions to Describe Sea Water Equilibria*, Dahlem Workshop on the Nature of Seawater (1975).
- g) R.G. Bates, *pH Scales for Sea Water*, Dahlem Workshop on the Nature of Seawater (1975).
- h) A.K. Covington, *Revised British Standard (BS 3145) for laboratory pH meters*, *Laboratory Practice* 26, 467 (1977).
- i) H.P. Butikofer and A.K. Covington, *Redetermination of the Standard pH Values for Potassium Hydrogenphthalate Reference Buffer Solution from 0 to  $85^\circ \text{C}$* , *Analytica Chimica Acta* 108, 179 (1979).
- j) A.K. Covington, *Revised British Standard (BS 2586) for glass and reference electrodes for the measurement of pH*, *Laboratory Practice* 29, 501 (1980).
- k) IUPAC, *Harmonization for pH Scale Recommendations*, 1980 (prepared by A.K. Covington).
- l) A.K. Covington, P.D. Whalley and W. Davison, *Recommendations for the determination of pH in low ionic strength fresh waters*, *Pure Appl. Chem.* 57, 877 (1985).
- m) A.K. Covington, R.G. Bates and R.A. Durst, *Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology*, *Pure Appl. Chem.* 57, 531 (1985).
- n) A.K. Covington and M. Whitfield, *Recommendations for the determination of pH in sea water and estuarine waters*, *Pure Appl. Chem.* 60, 865 (1988).
- o) Y. Marcus, *Determination of pH in highly saline waters*, *Pure Appl. Chem.* 61, 1133 (1989).
- p) M.J.F. Rebelo, *Liquid junction potentials between pH buffer solutions*, *Portugaliae Electrochim. Acta* 8, 61 (1990).
- [3] S.P.L. Sorensen and K.L. Lang, *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg*, 15, n.º 6 (1924), segundo ref. [2a].
- [4] E.A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.* 34, 1758 (1930).
- [5] D.I. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 855 (1936).
- [6] D.A. MacInnes, D. Belcher and T. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1094 (1938).
- [7] IUPAC, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, 1988 (prepared by I. Mills).
- [8] IUPAC, *Definition for pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology*, *Pure Appl. Chem.* 57, 531 (1985), (prepared by A.K. Covington).

# Formação Universitária em Química Analítica \*

– ponto da situação; reflexões

M. Filomena G.F.C. Camões <sup>a</sup>

Observando a actual situação mundial em que, população e tecnologia crescem exponencialmente desde 1950, mudanças drásticas no cenário político europeu estimulam o aumento do consumo de recursos limitados, enquanto os países do Terceiro Mundo continuam a clamar pelo seu próprio direito ao desenvolvimento, a Química Analítica é indubitavelmente um forte pilar para o desenvolvimento seguro da Humanidade.



A Terra é um ecossistema complexo que depende da manutenção do equilíbrio biogeoquímico. Alterações globais resultam de acumulação de acontecimentos localizados. Enquanto em estados primários de desenvolvimento, as tecnologias podiam ser usadas com relativa segurança para melhorar o nível de vida do indivíduo, a sua intensificação apresenta agora ameaças, ao passar de uma situação de necessidade ou penúria para uma de abundância e excesso. É de prever o aumento significativo de efeitos já observados (acidificação, destruição de culturas, aquecimento da atmosfera, poluição de cursos de água, etc.), caso continuem a persistir tecnologias deficientes e os padrões de consumo se mantenham inalterados. Estes efeitos negativos estão ligados à explosão populacional, ao aumento do consumo de energia, à industrialização e à produção incontrolada de alimentos. O desenvolvimento galopante de tecnologias e padrões de consumo

requer o estabelecimento de sistemas de controlo de qualidade dos produtos e do ambiente.

As perturbações ambientais não conhecem fronteiras. O problema é portanto global e a sua resolução requer o controlo por Químicos Analistas qualificados e a prevenção à escala mundial através da tomada de medidas no âmbito da educação e da formação profissional.

Pondo em prática os seus objectivos e preocupações, a WPAC, tem vindo a acompanhar e aprofundar estes aspectos, em estudos preliminares oportunamente publicados.

Um inquérito dirigido às instituições universitárias europeias em 1983/84 revelou grandes diferenças nos respectivos currícula de Química Analítica, evidenciando muitos deles grandes influências justificadas por razões históricas. De entre 229 Universidades, 110 apresentavam um curriculum convencional, baseado no esquema clássico de Análise Química e fundamentalmente associado à Química Inorgânica ou à Química Física. Nas 119 Universidades com cadeiras específicas de Química Analítica, os métodos físicos modernos, a resolução de problemas nos domínios das ciências ambientais, dos materiais e da vida, eram alvo de uma abordagem mais vasta, resultando uma média de 630 horas obrigatórias, excluindo eventuais trabalhos de estágio.

Em recente inquérito de 1989/90 a 180 Universidades de 21 países europeus foram identificadas mais de metade das instituições com um curriculum tradicional e incompleto. No entanto, destas, apenas 13 consideraram a situação adequada ao futuro. A grande maioria defende a inclusão, num curriculum alargado de Química Analítica, de princípios básicos de Análise Química e Física, Métodos Modernos de Tratamento de Dados (Quimiometria), bem como o tratamento de situações exemplificativas em Ciências dos Materiais, Produção Alimentar, Sistemas Ambientais, Ciências Biomédicas e Farmacêuticas, Biotecnologia, Artes e Arqueologia.

Com base nos resultados do inquérito e nos pressupostos a seguir apresentados:

- Equivalência de currícula a nível europeu;
- Uma distribuição equilibrada entre a componente clássica-tradicional e a componente moderna;
- Uma formação teórica e prática adequada à realização de problemas analíticos e ao desenvolvimento de novas técnicas;
- Existência de centros de excelência reconhecidos, pelos

\*Apresentado e Discutido na Conferência Europeia de Química Analítica – Euroanalysis VII – Viena – Áustria, Agosto 26-31, 1990.

Relatório e Recomendações elaborados pelo Grupo de Trabalho sobre Formação em Química Analítica da Working Party on Analytical Chemistry – Federação Europeia de Sociedades de Química.

Composição do Grupo: R. Kellner (Chairman) - Universidade Técnica de Viena, Áustria; D. Th. Burns - Royal Society of Chemistry, G.B.; M. Filomena Camões - Sociedade Portuguesa de Química; M. Grasserbauer - Sociedade Austríaca de Química Analítica e Microquímica; H. Günzler - Sociedade Alemã de Química; A. Hulanicki - Sociedade Polaca de Química; H. Malissa - Sociedade Austríaca de Química; L. Niinistö - Associação de Sociedades de Química da Finlândia; B. Te Nijenhuis - Sociedade de Química da Holanda; E. Pungor - Sociedade Húngara de Química; E. Roth - Sociedade Francesa de Química; G. Zambonini - Sociedade Italiana de Química.

<sup>a</sup>Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.

seus especialistas em certas áreas, a fim de assegurarem a prossecução de estudos graduados e pós-graduados;

- Formação de qualidade em Química Analítica, a todos os níveis, como base essencial para os cada vez mais exigentes padrões de controlo de qualidade;

a WPAC elaborou recomendações para os futuros currícula universitários, no que respeita à Formação em Química Analítica. Estes deverão compreender 630 h obrigatórias, (semestres 1-8) 168 h de opções e um trabalho de Tese.

Num inquérito aos livros de texto recomendados, surgiram 82 títulos, dos quais se indicam os 12 mais citados. Embora estes revelem evolução para as novas tendências, é no entanto evidente a inexistência de livros de texto de âmbito lato, cobrindo Métodos Clássicos e Modernos, Resolução de Problemas e Esquemas Quimiométricos.

## RECOMENDAÇÕES PARA UM CURRÍCULO UNIVERSITÁRIO OBRIGATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA BÁSICA (A) E AVANÇADA (B)

### A – Química Analítica Básica (5 semestres)

#### 1. Introdução

- Objectivos da Química Analítica
- Importância para a Sociedade
- O Processo Analítico
- Amostragem
- Tratamento das Amostras
- Determinação
- Avaliação

#### 2. Análise Química \*\*

Base: Bons conhecimentos de Química Geral e conhecimentos gerais de Química-Física, Química Inorgânica, Bioquímica e Segurança no Laboratório.

##### 2.1. Operações Unitárias (desde os princípios fundamentais até ao sinal analítico)

- Reacções Ácido-Base
- Sistemas Redox
- Reacções Complexas
- Precipitação e Dissolução
- Extração
- Cromatografia I
- Catálise
- Cinética

Teoria e prática de reacções simples e múltiplas.

##### 2.2. Métodos e Suas Aplicações

- Titulimetria
- Gravimetria
- Electroanálise
- Separações

- Colorimetria
- Análise Térmica
- Análise Orgânica Elementar
- Sensores Químicos e Bioquímicos
- Análise Bioquímica
- Ensaio Imunológicos
- Teoria, prática e visitas de estudo.

#### 3. Análise Física \*\*

Base: O mesmo que para Análise Química + Física (Interação de fotões com a matéria) + Electrónica Elementar.

##### 3.1. Análise Elementar

- Fotometria
- UV/VIS - Espectrometria de Átomos Livres
- Espectrometria de Absorção Atómica
- Análise de Fluorescência de Raios X
- Análise de Activação

##### 3.2. Análise Específica de Compostos e Moléculas

- Espectrometria UV/VIS
- Espectrometria IR e Raman
- Espectrometria de Massa
- Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

##### 3.3. Análise Fina e de Superfícies

- Análise por Electro-Micro-Sonda (EPMA)
- Espectrometria de Massa de Iões Secundários (SIMS)
- Espectroscopia de Electrões Auger (AES)
- Espectroscopia de Fotoelectrão (XPS)

##### 3.4. Análise Estrutural

- Difracção de Raios X
- Aplicação de Métodos Físicos Combinados

#### 4. Análise Química Suportada por Computador – I(COBAC I) \*\*

Base: Análise Química, Análise Física e Matemática

##### 4.1. Quimiometria I

- Estatística e Testes de Comportamento
- Processamento de Sinal
- Optimização e Design Experimental
- Métodos Multivariantes
- Reconhecimento de Padrões
- Análise de «Clusters»
- Análise Factorial
- Garantia e Controlo de Qualidade

##### 4.2. «Hardware» e «Software» Computacional

##### 4.3. Interface entre Instrumentos Analíticos e Computadores

\*\* A classificação em Análise Química, Física e COBAC é convencional, tendo sido adoptada por razões práticas, cabendo a cada docente a responsabilidade de algum eventual rearranjo justificado.

## Lista de livros mais citados em Química Analítica

## WPAC / FECS

Formação em Química Analítica 1989/90 (Base: 180 Universidades)

	Total	Países
1. Willard, Merrit, Dean, Settle Instrumental Methods of Analysis Wadsworth, 1988	29	DK, F, H, IRE NL, P, E, S, A, SF, DDR, GB
2. Skoog, West, Holler Fundamentals of Analytical Chemistry Saunders, 1982	26	B, DK, IRE, I, P, E, GB
3. Skoog Principles of Instrumental Analysis Saunders, 1985	15	DK, F, E, S, CH, DDR, GB
4. Christian Analytical Chemistry Wiley, 1986	11	DK, I, E, S, A, DDR, D, GB
5. Ewing Instrumental Methods of Chem. Analysis Mc Graw-Hill, 1985	9	DK, F, I, PL, P, E, GB
6. Skoog, West Analytical Chemistry (Introduction) Saunders, 1986	7	CS, IRE, NL, E, GB
7. Bauer, Christian Instrumental Analysis Allyn-Bacon, 1985	7	I, GB
8. Holzbecher, Churacek Analyticky Chemie SNTL (Alfa Praha), Bratislava, 1987	7	CS
9. Fritz, Schenk Quantitative Analytical Chemistry Allyn-Bacon, 1987	6	DK, S, SF, D
10. Kunze Grundlagen der Quantitativen Analyse Thieme, 1986	6	A, DDR, D
11. Analytikum Leipzig, 1988	6	DDR, D
12. Garaj, Bustin, Hladky Analyticky Chemie Alfa, SNTL, Bratislava, Praha, 1987	6	CS

## B – Química Analítica Avançada (Semestres 6-10)

Não é feita qualquer recomendação especial para além da necessidade de, treino em metodologia especializada, de cursos avançados em Quimiometria (COBAC II) e em Resolução de Problemas.

Na realidade, os interesses particulares da investigação da Instituição Universitária, determinarão em larga escala o conteúdo de um curriculum avançado em Química Analítica bem como o Tema da respectiva Tese (10.º Semestre).

A resolução de problemas num determinado domínio seleccionado, usando uma aproximação sinóptica, deverá certamente ocupar lugar de destaque num curriculum avançado.

## C – Doutoramento

De acordo com um estudo recentemente levado a efeito, verificam-se situações díspares em termos de tempo necessário para a aquisição do Grau; observam-se variações entre 6 e 11 semestres. Uma das razões apresentadas para esta maior duração é a de que os estudantes candidatos a Doutoramento têm geralmente obrigações no que respeita a ensino em aulas práticas de laboratório, o que lhes retira tempo que poderia ser dedicado à investigação científica. Reconhece-se, no entanto, que numa Escola devidamente organizada, deveria ser possível a um estudante sem outras obrigações, concluir um trabalho de Doutoramento em 3 anos.

## D – Estudos Pós-Graduados

A globalização da indústria, comunicações e tráfego, origina a necessidade de dispor, à escala mundial, de dados analíticos ambientais, alimentares, de controlo de processos e de garantia de qualidade de produtos industriais.

A necessidade e procura de Químicos Analíticos tem aumentado quer em número quer em qualidade. A fim de satisfazer estas necessidades, 63 instituições defendem a existência de cursos de Pós-Graduação para especialização em Química Analítica (\*) – conducente a um Diploma em Química Analítica, a acrescentar aos novos currícula universitários. Sugerem ainda a organização de competições internacionais.

## E – Distribuição Possível da Escolaridade

Formação Básica (A)	434 h obrigatórias
Formação Avançada (B)	196 h obrigatórias

630 h ■

opcionais	168 h
Tese	420 h

588 h ■ ■

■ Aproximadamente 17% da escolaridade total de 3780 h (9 semestres)

■ ■ Aproximadamente 29% do total de 4200 horas lectivas (10 semestres).

(\*) Nota: O aspecto da formação e reciclagem é também considerado de grande importância ao nível do pessoal técnico que tem que assegurar a necessária qualidade em situações de rotina.



# Trabalho Experimental

– "kit" para o estudo do oxigénio

Mariana P. Pereira <sup>a</sup>

## Material em pequena escala?

Em vez de utilizar material convencional de laboratório é possível fazer preparações recorrendo a material em pequena escala (*MaPE*). A ideia não é totalmente nova: quer no estudo de reacções em Química Analítica nos meados do século, quer nalguns estudos de reacções em Química Orgânica em que se usa material de vidro «quick-fit» de pequena capacidade, pode considerar-se que se está a trabalhar com material em pequena escala. Mas só mais recentemente se pensou em utilizar este tipo de material com alunos do ensino básico e secundário (Carreto, 1983, 1985, 1989; Cossandey, 1989).

O *MaPE*, que possibilita a realização de trabalho experimental em salas sem equipamento especial, é fácil de armazenar, de montar e de lavar. Ao utilizar material em pequena escala a quantidade de produto químico a que é necessário recorrer é pequena. Consequentemente diminui tanto o custo das preparações como os riscos de trabalho laboratorial. O *MaPE* proporciona condições para maior envolvimento dos alunos:

tratando-se de material que está próximo daquilo que estão habituados a ver e a mexer, o *MaPE* permite-lhes uma familiaridade com equipamento e material, facilitando a aprendizagem de processos. O facto de serem os próprios alunos a efectuarem trabalho experimental pode despertar neles o interesse para a realização de pequenas pesquisas. A par do trabalho com o *MaPE* o professor pode expor na bancada uma montagem com material corrente – para mostrar aos alunos o material que se usa correntemente no laboratório – e, sempre que for julgado apropriado pode ainda apresentar o esquema de uma montagem industrial – para explorar questões que se põem com mudanças de escala e, caso seja julgado conveniente, poderá prosseguir referindo e discutindo implicações económicas, sociais e políticas.

O material em pequena escala consta de frascos de 20 cm<sup>3</sup>, 30 cm<sup>3</sup> e 50 cm<sup>3</sup>; balões pequenos; tubos de hemólise e suportes; seringas de 5 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup> e 20 cm<sup>3</sup> (Nuffield, 1967; Lockard, 1972). É ainda necessário prover tubos de vidro, tripés com rede e suportes (Carreto, 1985; Cossandey, 1989). A Figura 1 apresenta um esquema deste tipo de material.

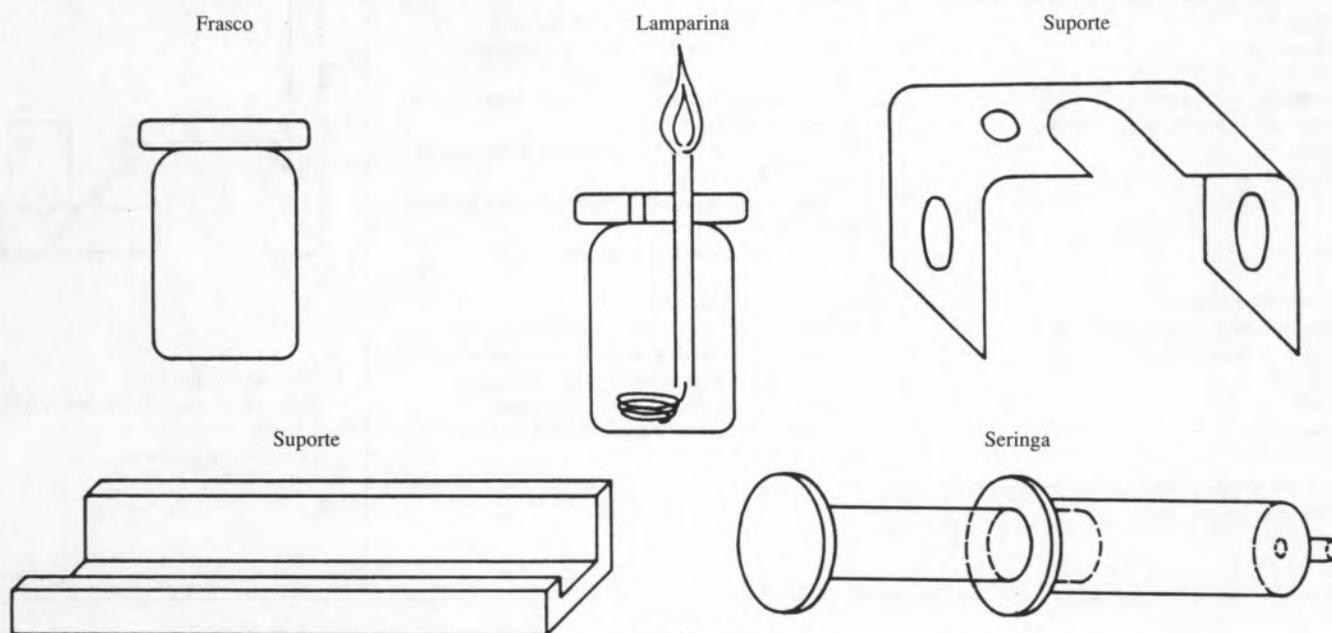


FIGURA 1

Considerando que é importante implementar uma componente experimental na escolaridade básica e secundária no ensino das ciências – em particular da Química – começou a desenvolver-se um conjunto de *kits* simples com material em pequena escala, acompanhados de fichas experimentais.

Apresenta-se, a seguir, o *kit* para a preparação e estudo do oxigénio.

<sup>a</sup> Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.  
Presentemente em: School of Chemical Sciences – University of East Anglia – Norwich.

### Kit para a preparação e estudo do oxigénio

O *kit* destina-se a efectuar a preparação e o estudo do oxigénio. Pode ser utilizado por alunos do 8.º ano e até do 6.º ano de escolaridade. É constituído por uma caixa de plástico transparente (ou translúcida) de dimensões aproximadamente iguais a 18x11x9 cm<sup>3</sup>, com tampa. A caixa destina-se a armazenar o material e a servir também de tina hidropneumática; neste caso tira-se previamente de dentro da caixa o material que se coloca arrumado em cima de papel absorvente.

A caixa contém 5 frascos de vidro de 30 cm<sup>3</sup>, uma lamparina (construída a partir de um frasco de vidro de 20 ou 30 cm<sup>3</sup> – ver Figura 1), uma seringa de 10 cm<sup>3</sup> (que serve para carregar o reagente líquido), 4 espátulas pequenas e 4 colheres de combustão pequenas (com identificação do reagente para que devem ser utilizadas), fósforos e papel absorvente. O frasco onde se prepara o oxigénio tem uma rolha com dois furos, feitos à medida, num dos quais se introduz a seringa e

no outro o tubo de polietileno. Para os restantes frascos as tampas são placas de cortiça de tamanho apropriado. Os reagentes são colocados em frascos de 10 cm<sup>3</sup>; para a preparação: peróxido de hidrogénio a 30 volumes, óxido de manganês(IV) (ou fígado moído com areia); para as combustões pequenas quantidade de enxofre, sódio, magnésio e carvão. O professor distribui as caixas, água e a ficha experimental. A experiência, que é simples de montar em cima da tampa da caixa, pode então ser efectuada em segurança.

Para uma turma de 30-34 alunos, a trabalharem em grupos de dois, o material que é necessário é fácil de conseguir e as caixas são fáceis de armazenar. A lavagem dos frascos de reacção e de combustão é efectuada pelos próprios alunos no final da experiência para dentro da caixa que é despejada num balde e, que em seguida, é lavada e enxugada num pano, arrumando-se, então o material na caixa.

A ficha relativa à experiência foi construída de acordo com as linhas apresentadas em artigo anterior (Pereira, 1990).

#### Fichas relativas a demonstrações e experiências utilizando material em pequena escala

Título: Preparação e estudo do oxigénio  
Proponente: Mariana P. Pereira  
Escola: Fac. Ciências - Univ. de Lisboa

Ano(s) a que se destina:  
8.º

Duração:  
30 min.

Demonstração pelo prof.  
Exper. pelos alunos na aula  
Exper. pelos alunos no lab.

x

Objectivo: Preparar oxigénio.  
Efectuar combustões em oxigénio

Pré-requisitos

#### Material

##### Kit para prep. e estudo do oxigénio

- 1 caixa de plástico de 18x11x9 cm<sup>3</sup> que contém o material abaixo indicado e que serve de tina
- 1 frasco de 30 cm<sup>3</sup> e rolha c/ 2 furos
- 1 tubo de polietileno
- 4 frascos de 30 cm<sup>3</sup> c/ placas de cortiça a servir de tampa
- 1 lamparina
- 1 seringa de 10 cm<sup>3</sup>
- 4 espátulas (pequenas)
- 4 colheres de combustão (pequenas)
- fósforos
- papel absorvente

#### Reagentes

- (em frascos de 10 cm<sup>3</sup>)
- peróxido de hidrogénio a 30 vol
  - óxido de manganês(IV)
  - enxofre
  - sódio
  - magnésio
  - carvão

#### Procedimento

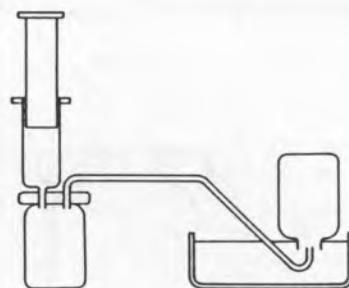
##### Preparação do oxigénio

- Efectuar a montagem: colocar a rolha com dois furos no frasco;
- Introduzir uma das extremidades do tubo de polietileno num dos orifícios e a outra na tina de plástico;
- Colocar óxido de manganês(IV) no frasco;
- Encher a seringa com peróxido de hidrogénio e introduzi-la no outro furo da rolha;
- Encher com água a tina e os 4 frascos de combustão e invertê-los na tina;
- Deixar cair um pouco de peróxido de hidrogénio sobre o dióxido de manganês;
- Deixar escapar as primeiras bolhas de gás e só depois encher os 4 frascos;
- Tapá-los com as tampas de cortiça.

##### Combustão em oxigénio

- Efectuar 3 combustões diferentes em oxigénio, colocando um pouco de reagente numa colher de combustão, iniciar a combustão na lamparina e introduzir a colher no frasco com oxigénio;
- Introduzir um fósforo incandescente num frasco com oxigénio.

#### Esquema / Diagrama



#### Precauções / Segurança

- Utilização de peróxido de hidrogénio a 30 vol;
- Utilização de lamparina

#### Bibliografia

Esta nova abordagem de utilização de material de laboratório deve ser introduzida em sessões de trabalho com os professores (Cròs, 1988), salientando-se, em particular, o modo e as vantagens de aplicação deste tipo de material que, obviamente, não corresponde a «caixas caseiras para brincar com a química». A utilização do *kit* acima apresentado, após ter sido demonstrada numa sessão do 2.º ano da profissio-

nalização (Malhoa Gomes e Pereira, 1990), foi testada por uma formanda. Para o estudo do oxigénio preparou *kits*, semelhantes ao que aqui se descreveu, para trabalho experimental na sala de aula. Os alunos, que realizaram as experiências em grupo, empenharam-se no trabalho de uma forma ordeira e responsável (Figueiredo, 1990), tendo sido atingidos os objectivos para o ensino-aprendizagem.

### Utilização generalizada

Para implementação de trabalho experimental de diversos graus de complexidade, recorrendo a utilização generalizada deste material, delineou-se um projecto que inclui uma componente que cobre um currículo formal, a par de uma outra para situações específicas de currículo não-formal. Este projecto, que poderá ser apresentado a quem estiver interessado, será objecto de descrição em artigo posterior.

### Referências

- Carreto, J. (1983). Rapport de l'atelier sur Materiel peu coûteux à l'enseignement secondaire. *Actes de la 7ème Conférence Internationale sur l'Enseignement de Chimie*. Montpellier: Université de Montpellier.
- Carreto, J. (1985). Presentation du petit matériel. *Atelier de fabrication et utilisation du petit matériel pour l'enseignement de la chimie*. pp. 35-36. Radès et Montpellier: CIFEC - UNESCO.
- Carreto, J. (1989). Matériel miniaturisé et enseignement experimental de la

chimie. *Actes de l'atelier méditerranéen sur l'enseignement experimental de la chimie à moindre coût*. pp. 47-53. Montpellier: CIFEC - UNESCO.

- Cossandey, M. (1989). Fabrication et emploi du petit matériel. *Actes de l'atelier méditerranéen sur l'enseignement experimental de la chimie à moindre coût*. pp. 103-108. Montpellier: CIFEC - UNESCO.
- Crôs, D. (1988). Rôle du Centre International Francophone pour l'Education en Chimie (CIFEC). Comunicação plenária no 11.º Encontro Anual da SPQ, Lisboa.
- Figueiredo, A. (1990). Dossier de estágio (profissionalização). Cascais: Escola Secundária de Cascais.
- Figueiredo, A.; Malhoa Gomes, M.M.; Pereira, M.P. (1991). Debate da questão do trabalho experimental na formação em serviço de professores de Química. Comunicação apresentada no I Congresso Nacional de Profissionalização Contínua de Professores. Aveiro: Universidade de Aveiro.
- Lockard, D. (1972). *Inexpensive Science Teaching Equipment Project - Vol. 2: Chemistry*. Maryland: University of Maryland.
- Malhoa Gomes, M.M.; Pereira, M.P. (1990). Material de baixo custo. Sessão de divulgação de novas abordagens didácticas apresentada no âmbito da Profissionalização em Serviço. Lisboa: Departamento de Educação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Nuffield (1967). *Nuffield Chemistry - Collected experiments*. London: Longmans/Penguin.
- Pereira, M.P. (1990). Trabalho experimental - a construção de fichas experimentais. *Boletim SPQ*, n.º 41 (Série II), 17-20.

## EQUILÍBRIO QUÍMICO

DIFICULDADES DE APRENDIZAGEM

E SUGESTÕES DIDÁCTICAS

2.ª edição  
revista e actualizada

**Mariana P. B. A. Pereira**

Professora Associada  
Departamento de Educação  
Faculdade de Ciências - Universidade de Lisboa

1900

Editado por

**Sociedade Portuguesa de Química,**  
**Avenida da República, 37 - 4.º**  
**P - 1000 Lisboa - Portugal**  
**Tel. (01) 793 46 37**

## Convite à Reflexão ...

### Do "estado nascente" à Ciência

Há uma tradição cultural do Ocidente que engloba em si a cultura hebraica, grega, cristã, para chegar até ao mundo moderno? Que há de comum entre Pitágoras, Sócrates, Nietzsche e Marx? Que há de comum entre a ciência grega e a inquisição medieval, entre a filosofia de Epicuro e o leninismo?

Posto nestes termos o problema parece totalmente privado de sentido. É certamente mais fácil dizer o que há de diferente e de incompatível. E, no entanto, existe algo de comum. Vemo-lo se confrontarmos a história do Ocidente com a da Índia e da China. Então, para lá das incríveis diferenças que apenas recordámos, conseguimos encontrar no Ocidente um ar de família, uma parecença, embora longínqua.

Os grandes cientistas budistas chegaram várias vezes às mesmas conclusões que os cientistas gregos. Nagarjuna expôs os mesmos paradoxos que tinham sido mostrados por Zenão de Eleia, mas com um significado oposto. Para Zenão o paradoxo servia para demonstrar que o ser é uno, imutável. Para Nagarjuna que nada se pode dizer do ser. Muitos budistas foram atomistas como Demócrito. Mas para Demócrito a teoria atômica servia para explicar as propriedades empíricas dos corpos: o frio, o calor, a humidade. Para os budistas servia para declarar a ilusão de tudo o anteriormente mostrado.

Esta é a diferença primeira, fundamental, entre o Oriente e o Ocidente: o "estado nascente" e o nirvana. O estado nascente leva-nos a crer no mundo, enche o nosso coração de paixão, de esperança, de ilusões e leva-nos a agir. O nirvana dá-nos a paz, mas também a apatia, a indiferença, e faz-nos duvidar das paixões, da esperança. No estado nascente a história é flecha virada para o futuro, para a perfeição. No nirvana a história é um regresso contínuo de dor e de ilusão. Apenas se pode fugir dela mergulhando no nada, na extinção da sede de viver.

Esta é a diferença fundamental, abissal, entre o Oriente e o Ocidente. Uma diferença que apareceu no século VI a.C. e que nunca foi colmatada. E aquilo que une as principais manifestações culturais do Ocidente é o facto de terem resultado do estado nascente, de serem por ele animadas. Isto aconteceu na filosofia e na política das cidades-estados gregas, mas aconteceu também no profetismo hebraico e,

por fim, nas grandes religiões reveladas: o judaísmo, o cristianismo, o islamismo.

Aquilo que caracterizou o Ocidente foi o facto de tomar a sério a ideia de perfeição e de procurar realizá-la no mundo. Uma ideia que não se pode procurar no mundo como é, mas que faz o seu aparecimento como iluminação, como fé, como revelação, como descoberta: luz que transcende a realidade empírica e faz entrever, para além dela, uma terra prometida, um conhecimento mais pleno da verdade, um sistema político mais justo.

O aparecimento da filosofia grega pode ser interpretado – segundo Popper – como a tentativa de substituir uma fé racional pela perdida fé mágica da sociedade tribal. Onde, no entanto, ele erra é ao considerar que a *nova tradição* de tipo filosófico pode ser reduzida a «contestar as teorias e os mitos e discutirlos criticamente». Iludindo assim as coisas ele fica mais admirado do que todos os filósofos que procuraram desta maneira reconstituir, restaurar a «sociedade fechada», de Heraclito a Pitágoras, de Tucídides a Platão. E maravilha-se, quase como se fosse um facto irracional, que eles «fundassem escolas ou seitas e ordens, ou seja, novas instituições sociais ou, antes, grupos concretos com uma vida e funções comuns e além do mais forjadas sobre a de uma tribo idealizada».

Na realidade são exactamente estas seitas, ordens ou comunidades a expressão da comunidade alternativa em relação à comunidade fundamentada no sangue: da tribo à confraria, à casta, ao clã. A *communitas nova* é o correspondente social da nova ciência. Popper é um racionalista moderno que vive sob a protecção do Estado de direito e das instituições académicas e não percebe como tenha sido possível inventar uma nova visão do mundo. Para nascer, a nova ciência devia derrotar a velha comunidade fundada no sangue e nos velhos deuses, e isso requeria uma área libertada e libertadora, um poder e uma responsabilidade. A comunidade científica (seita, ordem, o que se queira) é a forma social que se constitui, no estado nascente, em redor de uma nova verdade que destrói a crença anterior. Exactamente como na política, onde o novo grupo político deve afirmar-se na *ágora*, obtendo o consenso sobre o seu projecto. Há isomorfismo entre ciência e política racionais.

F. Alberoni, "Génesis"

# Tensoactivos na Indústria dos Detergentes

António Gonçalves da Silva<sup>a</sup>

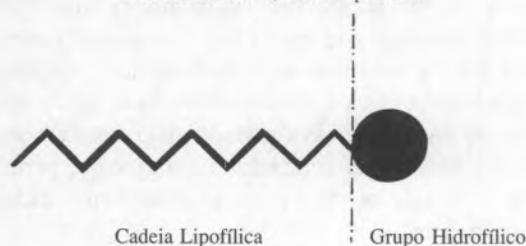
*Apresenta-se uma breve panorâmica da importância dos tensoactivos no sector das especialidades químicas. Evidencia-se ser a indústria dos detergentes a principal aplicação dos tensoactivos e justifica-se tal facto analisando o fenómeno da detergência nos tensoactivos. Descrevem-se finalmente os tensoactivos mais importantes na indústria dos detergentes, estudando de forma sucinta os processos de fabrico dos produtos de maior relevância.*

## Definição e classificação dos tensoactivos

Chama-se tensoactivo ou agente de superfície a qualquer substância que, uma vez dispersa ou dissolvida num líquido, seja capaz de modificar a tensão interfacial entre esse líquido e outro meio, pelo facto de as suas moléculas se irem localizar na interfase entre os dois meios considerados.

### MOLÉCULA DO TENSOACTIVO:

Parte Hidrofílica / Parte Lipofílica



### CLASSIFICAÇÃO DOS TENSOACTIVOS

Tensoactivos	Grupo lipofílico	Grupo hidrofílico
Aniónicos	Hidrocarboneto	Aniónico em sol. aquosa
Catiónicos		Catiónico em sol. aquosa
Anfotéricos		Parte aniónica e parte catiónica
Não-iónicos		Sem carácter iónico

Exemplos: Aniónicos: Sulfato; Sulfonato.  
Catiónicos: Amónio quaternário.  
Anfotéricos: Ácidos n-alkil- $\beta$  amino propiónicos.  
Não-iónicos: Poliéter.

Para que este efeito ocorra, as moléculas dos tensoactivos contêm duas partes diferentes quanto à natureza química:

- uma parte hidrofílica, que revela afinidade preferencial para os líquidos polares, como a água;
- uma parte lipofílica (ou hidrofóbica), que revela afinidade para líquidos não polares.

A parte lipofílica é naturalmente constituída por uma cadeia do tipo hidrocarboneto, que pode conter ou não anéis aromáticos e cujo peso molecular é em geral superior ao do octilo.

Quanto à parte hidrofílica poderá ser constituída, em solução aquosa, por um grupo iónico – como por exemplo o sulfato, o sulfonato ou o amónio quaternário – ou não iónico, como é o caso de uma cadeia poliéter.

A polaridade do grupo hidrofílico presente na cadeia do tensoactivo determina a base de classificação mais comum dos tensoactivos. Assim temos:

- tensoactivos aniónicos: constituídos por uma cadeia lipofílica, ligada a uma parte hidrofílica de natureza aniónica em solução aquosa;
- tensoactivos catiónicos: constituídos por uma cadeia lipofílica ligada a uma parte hidrofílica catiónica em solução aquosa;
- tensoactivos anfotéricos: que contêm na mesma molécula grupos hidrofílicos aniónicos e catiónicos ligados a uma cadeia lipofílica;
- tensoactivos não iónicos: cuja parte hidrofílica não tem, tal como a lipofílica, carácter iónico.

Uma outra classificação dos tensoactivos baseia-se no tipo de processo que lhes deu origem. Classificam-se assim em:

- tensoactivos químicos: quando resultam de um processo químico;
- tensoactivos bioquímicos, biológicos ou biotensoactivos: quando são produzidos por processos que utilizam a acção de micro-organismos.

## Aplicações dos tensoactivos

O tipo especial de molécula, característico dos tensoactivos, confere a estas substâncias propriedades físico químicas de grande interesse. Entre estas podem salientar-se:

- Poder molhante;
- Poder emulsionante (de líquidos não miscíveis);
- Poder espumante;
- Poder dispersante e suspensivo (de insolúveis);
- Poder detergente.

Ora, deste conjunto de propriedades resulta naturalmente que os tensoactivos se aplicam em campos tão diversos como:

<sup>a</sup> Engenheiro Químico (I.S.T.); Director de Produção e Desenvolvimento da SONADEL, Sociedade Nacional de Detergentes, S.A.R.L. - Apartado 2 - 2616 Alverca Codex, Portugal; Assistente do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

- detergentes e cosmética;
- indústria têxtil;
- plásticos e borrachas;
- tintas e vernizes;
- indústria agrícola e alimentar;
- indústrias extractivas;
- indústrias metalo mecânicas (e.g. lubrificantes).

#### PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS TENSOACTIVOS

- Poder Molhante



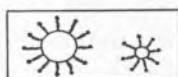
- Poder Emulsionante



- Poder Espumante



- Poder Dispersante e Suspensivo



- Poder Detergente

Segundo dados de 1982 o consumo de tensoactivos foi de  $13 \times 10^6$  TM, o que revela a enorme importância deste tipo de substâncias no quadro das especialidades químicas.

A distribuição de consumos de produtos químicos baseados em óleos e gorduras, com exclusão do sabão (que constitui o tensoactivo tradicional), foi estimada em 1984 como sendo a seguinte:

- Detergentes e cosmética	40%
- Plásticos, borrachas, têxteis e plastificantes	22%
- Tintas e vernizes	13%
- Indústria alimentar	11%
- Metal-mecânica	11%
- Outros	3%

Verifica-se, pois, ser na indústria dos detergentes e cosmética que os tensoactivos encontram a sua principal aplicação. Justifica-se assim que estudemos os tensoactivos mais importantes na indústria dos detergentes por coincidirem com os agentes de superfície de maior importância em termos absolutos. Antes, porém, convém proceder a uma descrição breve da acção dos tensoactivos como detergentes.

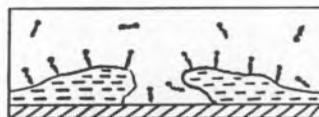
#### Os tensoactivos como detergentes

A detergência é um processo que consiste na remoção de sujidades das superfícies, passando-as para um meio, em geral líquido, que se designa por banho de lavagem, no qual tais sujidades ficam em suspensão, dissolvidas ou emulsionadas.

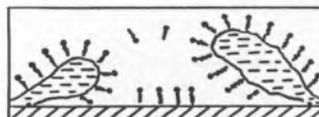
As substâncias, como os tensoactivos, que conseguem promover este processo, diz-se que possuem poder detergente e designam-se por detergentes.

É fácil relacionar as características moleculares dos tensoactivos com o processo complexo que constitui a detergência.

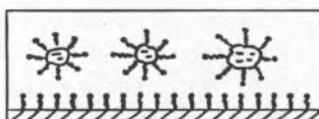
#### FASES DA DETERGÊNCIA



- Molhagem da superfície suja com o banho de lavagem



- Remoção da sujidade da superfície



- Integração estável das partículas de sujidade no banho de lavagem

A molhagem da superfície a limpar é um processo cuja necessidade resulta de a água não ser frequentemente um agente de molhagem eficiente. Este efeito deve-se principalmente ao facto de a tensão interfacial da água em relação ao substrato poder ser elevada, o que vai dificultar a molhagem. A existência de sujidade hidrofóbica (como é o caso das gorduras) à superfície do substrato, vai dificultar ainda mais a molhagem.

A inclusão de um tensoactivo no banho, permite que, na interfase, o tensoactivo oriente a sua extremidade molecular lipofílica para o substrato sujo (hidrofóbico), enquanto a extremidade hidrofílica se encontra orientada para o interior do banho aquoso. Dadas as afinidades díspares da molécula do tensoactivo a tensão interfacial diminui, o que permite o aumento da área da interfase e, conseqüentemente, a eficiência da molhagem.

A remoção da sujidade, segundo passo do processo de detergência, consegue-se agora por agitação do banho de lavagem e do substrato: as forças intermoleculares entre o tensoactivo e a sujidade, por um lado, e entre o tensoactivo e a água do banho, levam a que o tensoactivo arraste consigo partículas de sujidade para o interior do banho de lavagem. Finalmente a partícula de sujidade, mesmo sendo hidrofóbica, poderá ser mantida de forma estável dentro do banho de lavagem no interior de uma micela cujas paredes são constituídas por moléculas de tensoactivo com as extremidades lipofílicas orientadas para o interior e as hidrofílicas orientadas para o meio exterior aquoso.

As gorduras assim emulsionadas, bem como as sujidades sólidas insolúveis dispersas e suspensas, poderão ser facilmente removidas com o enxaguamento.

Como acabamos de ver, a constituição molecular dos tensoactivos confere-lhes as propriedades ideais para a sua utilização como detergentes. Justifica-se assim ser neste sector que os tensoactivos encontram a sua principal aplicação, havendo mesmo uma certa tendência para confundir as designações activo e detergente.

### Os tensoactivos na indústria dos detergentes

Dos detergentes conhecidos, os mais antigos são os sabões, cujo uso remonta seguramente a mais de 1000 anos. Sabões são sais de ácidos gordos, normalmente sódicos, sendo, pois, tensoactivos aniónicos em que o grupo hidrofílico é o anião carboxilato.

Não nos debruçaremos nesta comunicação sobre o sabão dado que o seu uso na moderna indústria dos detergentes é muito restrito face a outros tensoactivos. Seria, porém, injusto não o referir, até para realçar o facto curioso de os tensoactivos mais usados actualmente serem, tal como o sabão, tensoactivos aniónicos e em que o catião é, na maior parte dos casos, o  $\text{Na}^+$  tal como sucede no sabão.

#### Tensoactivos aniónicos

Os tensoactivos aniónicos mais usados são sulfonatos (grupo hidrofílico  $-\text{SO}_3^-$ ) ou sulfatos (grupo hidrofílico  $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ ), sendo os mais importantes dos tipos:

- alquilbenzeno sulfonato de sódio (LASNa)
- lauril eter sulfato de sódio (LESNa)

Usam-se ainda outros sulfatos como o lauril sulfato de trietanolamina ou de sódio e outros sulfonatos como o tolueno sulfonato de sódio, ou o cumeno sulfonato de sódio, mas a sua importância não é tão grande.

Vamo-nos debruçar apenas sobre a produção do LASNa e LESNa, dado serem os tensoactivos de maior importância.

#### Alquilbenzeno sulfonato de sódio

Estes produtos, de fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\phi-\text{SO}_3\text{Na}^+$ , surgiram nos EUA no início dos anos 30, utilizando como cadeia alifática uma fracção do querosene, a qual foi posteriormente substituída pelo tetrâmero de propileno (dodecano).

O sulfonato sódico obtido a partir deste dodecilbenzeno (também conhecido por tetrapropilbenzeno - TPB), devido às suas boas propriedades como detergente e à grande facilidade de produção progrediu rapidamente no mercado dos tensoactivos, cobrindo a partir de 1950 mais de 50% das necessidades mundiais.

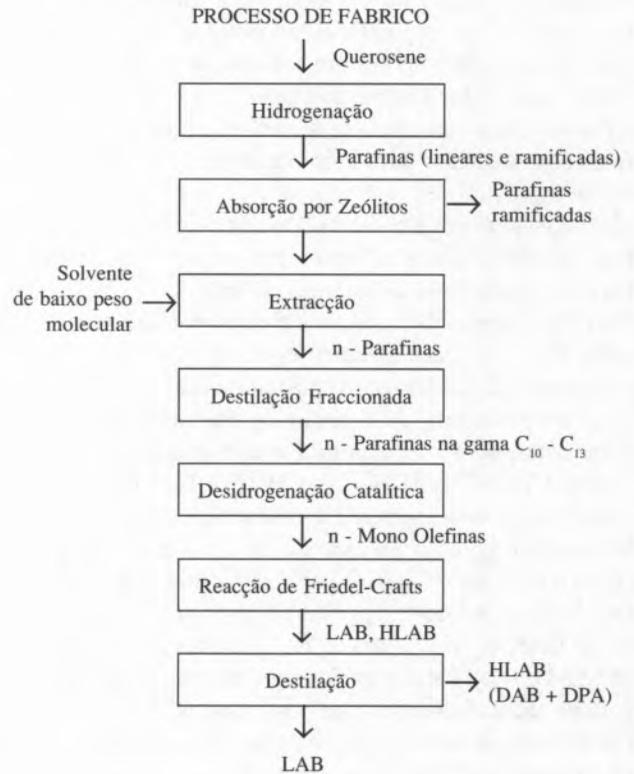
Nos anos 60 começaram, porém, a detectar-se problemas de poluição, consistindo normalmente na acumulação de espumas nos cursos de água que captavam os esgotos domésticos. Este fenómeno era naturalmente devido ao facto de o produto não ser decomposto pelas bactérias presentes nos efluentes: o produto não era biodegradável.

Veio posteriormente a concluir-se que a razão para a não biodegradabilidade estava na presença de moléculas de sulfonato cuja cadeia alifática ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$ ) era ramificada. De facto, quando em vez do TPB se usa um alquilbenzeno de cadeia alifática linear (LAB) o sulfonato é biodegradável.

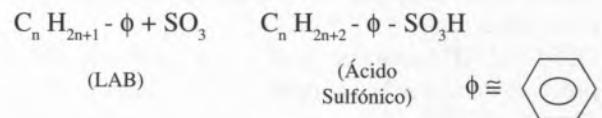
A exigência de utilizar alquilbenzenos lineares (LAB) biodegradáveis para a produção de sulfonatos obrigou ao desenvolvimento de processos de produção sofisticados que garantissem tal objectivo.

Num dos processos modernamente utilizados, tal objectivo é conseguido como se descreve a seguir:

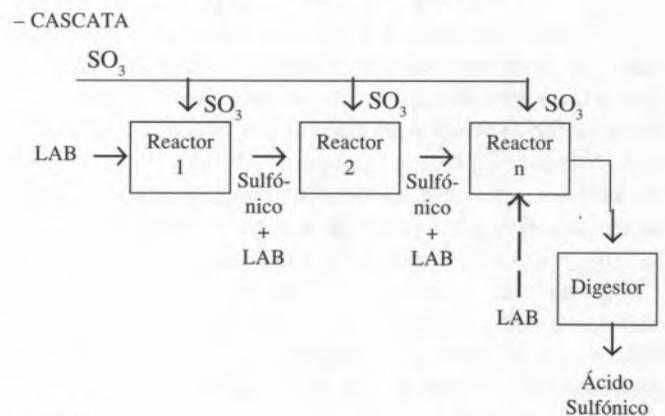
- Parte-se do querosene, o qual é constituído por olefinas e parafinas, lineares e ramificadas e contém ainda azoto e



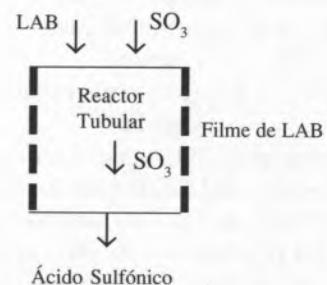
#### SULFONAÇÃO: ESQUEMA REACCIONAL



#### PROCESSO DE SULFONAÇÃO



#### - FILME



enxofre. A primeira operação é uma hidrogenação que elimina as olefinas, bem como o azoto e o enxofre.

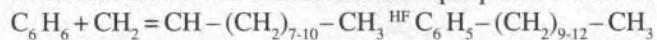
– Segue-se a separação nas n-parafinas através da adsorção por zeólitos. As n-parafinas adsorvidas são em seguida extraídas do substrato por um solvente de baixo peso molecular, o qual é facilmente destilado.

– Por destilação fraccionada, separa-se a fracção das n-parafinas com interesse para a produção do LAB, em geral na gama  $C_{10}-C_{13}$ .

– Atingiu-se assim o passo crítico que consiste em provocar uma desidrogenação selectiva em uma só ligação da n-parafina, obtendo-se as n-mono-olefinas.

Esta desidrogenação selectiva é conseguida por adsorção sobre um catalisador metálico especial.

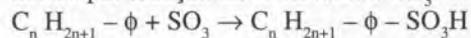
– A alquilação do Benzeno pelas mono-olefinas é feita pela variante conhecida da reacção de Friedel-Crafts, usando como catalisador o HF anidro. Por exemplo para a 1-olefina:



– Separam-se finalmente o HF (decantação seguida de destilação), bem como o excesso de benzeno e o LAB pesado (HLAB ou «Heavy LAB») por destilação. O HLAB é constituído essencialmente por dois subprodutos: dialquilbenzeno ou DAE ( $C_n H_{2n+1} - \phi - C_n H_{2n+1}$ ) e difenilalcano ou DPA ( $\phi - C_n H_{2n} - \phi$ ). Estas espécies cuja separação por destilação é muito fácil, dado o seu alto peso molecular em relação ao LAB, resultam da dialquilação do benzeno, no caso do DAB, ou da desidrogenação de duas ligações da n-parafina no caso do DPA.

Pelo processo anterior, usado por um dos maiores produtores de LAB, obtém-se produto de alta qualidade quer quanto à pureza, quer em termos de biodegradabilidade do sulfonato resultante.

Obtido o LAB é agora necessário proceder à sua sulfonação, processo que conduz à produção de ácido sulfónico de fórmula geral  $C_n H_{2n+1} - \phi - SO_3^- H^+$ . O ácido sulfónico é obtido por reacção do LAB com o  $SO_3$ :

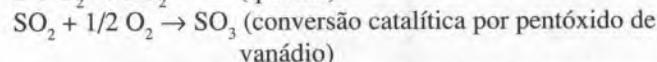
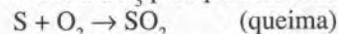


O  $SO_3$  pode ser usado tal qual, ou dissolvido em ácido sulfúrico, formando o oleum sulfúrico. No caso de a sulfonação se fazer com oleum é necessário proceder à separação do ácido sulfúrico residual por decantação. No caso de se usar o  $SO_3$ , obtém-se o produto final puro.

Além disso, o teor em ácido sulfónico que é tipicamente da ordem dos 97% para a produção a partir de  $SO_3$  não ultrapassa, em geral, os 87% quando se usa o oleum.

Compreende-se assim que a evolução seja no sentido de sulfonar a partir do  $SO_3$  e não do oleum, apesar de haver bastantes produtores de detergentes que ainda dispõem de instalações de sulfonação a partir do oleum.

A sulfonação usando o  $SO_3$  pode ser feita usando como matéria prima  $SO_3$  líquido, ou partindo do enxofre e produzindo o  $SO_3$  pelo processo habitual:



A armazenagem de  $SO_3$  a granel está a ser alvo de alguma polémica no seio da CEE, devido aos perigos inerentes para as populações limítrofes. Este assunto é um dos que veio para a ribalta, em consequência da preocupação que se instalou, sobretudo depois dos acidentes de Seveso e Bhopal.

A tendência deverá ser, pois, no sentido de usar o enxofre como matéria prima, produzindo o  $SO_3$  no processo de sulfonação.

Para a sulfonação propriamente dita, existem diversos processos, de entre os quais se salientam os modernos processos contínuos em cascata e filme, cujos princípios básicos se resumem em seguida:

– Cascata:

Processo em que a sulfonação se realiza num conjunto de reactores em série (cascata). O  $SO_3$  gasoso entra em paralelo nos reactores, com a fracção maior entrando no primeiro reactor e a menor no último. Quanto ao LAB é alimentado no primeiro reactor e flui através da cascata. No entanto, podem ser alimentadas pequenas quantidades de LAB ao último reactor.

A mistura íntima entre o  $SO_3$  e o LAB nos reactores é feita por turbinas de alta velocidade, as quais também garantem que não há zonas de sobreaquecimento. O projecto dos reactores inclui um sistema de arrefecimento que remove o calor da reacção libertado, controlando a temperatura.

Após os reactores existe um vaso denominado digestor onde a reacção se completa. O produto do digestor pode ser automaticamente analisado, determinando-se o «óleo livre» que mede o conteúdo em LAB não reagido: se este valor for elevado, ocorre um corte automático no fluxo de LAB alimentado ao último reactor; caso contrário este fluxo é acrescido.

– Filme:

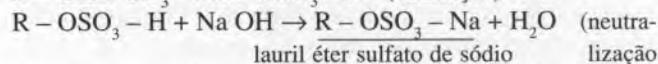
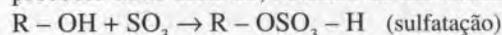
Neste processo a reacção ocorre num reactor multitubular, ao qual são alimentados o LAB e o  $SO_3$ . O LAB cai deslizando sobre as paredes dos tubos, formando um filme, enquanto que o  $SO_3$  circula pelos mesmos tubos em co corrente. A espessura do filme vai aumentando à medida que a reacção decorre e, na base do reactor, obtém-se o ácido sulfónico.

O arrefecimento é feito por água que circula na parte exterior dos tubos.

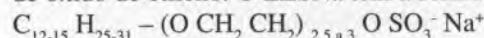
Após a produção do ácido sulfónico segue-se a neutralização, a qual se processa, em geral, com soda cáustica a 50%, obtendo-se o linear alquil benzeno sulfonato de sódio (LASNa) sob a forma de uma pasta branca, com uma concentração em geral da ordem dos 40-45%.

Lauril éter sulfato de sódio (LESNa)

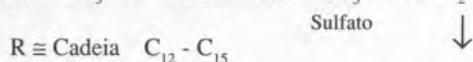
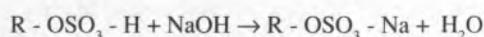
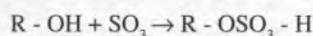
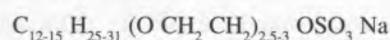
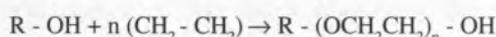
Se em vez de se usar o LAB, pode submeter-se um álcool ao processo atrás descrito, obtendo-se um sulfato:



O lauril éter sulfato de sódio (LESNa) é o produto que se obtém se se usar como matéria prima um álcool laurico (mistura de alcoois de  $C_{12}$  a  $C_{15}$ ), etoxilado com 2,5 a 3 moles de óxido de etileno. O LESNa tem a fórmula molecular:

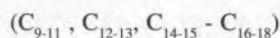


O fabrico do álcool laurico etoxilado será analisado no capítulo dos tensoactivos não iónicos.

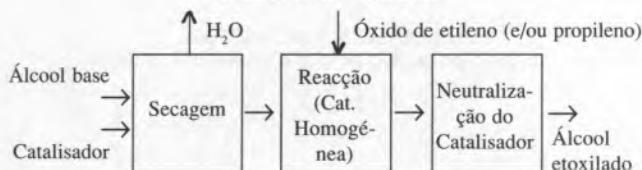
**SULFATAÇÃO: ESQUEMAS REACCIONAIS****LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO: (LES Na)****TENSOACTIVOS NÃO-IÓNICOS****POLIETER ALCOOIS: ESQUEMA REACCIONAL**

Álcool Polieter álcool ou  
Álcool etoxilado

R  $\equiv$  alquilfenóis ou cadeias lineares



n  $\equiv$  2 a 30

**PROCESSO DE FABRICO**

Quanto à produção do LESNa é em tudo idêntica à produção do LASNa, podendo usar-se a mesma instalação para ambos os produtos.

**Tensoactivos não iónicos**

Nos tensoactivos não iónicos podemos considerar dois tipos de produtos:

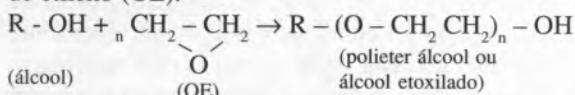
– Poliéter alcoois

– Alcanolamidas de ácidos gordos

As alcanolamidas de ácidos gordos são produtos da reacção de uma alcanolamina com um ácido gordo, salientando-se de entre estes produtos a dietanolamida do óleo de coco, usada na indústria dos detergentes.

Os tensoactivos não iónicos do tipo poliéter álcool tem, porém, muito maior importância na indústria dos detergentes, pelo que os privilegiaremos nesta comunicação.

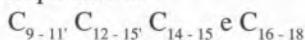
Os poliéter alcoois resultam da reacção de um álcool, alifático ou aromático, com um óxido de alquilenos, em geral o óxido de etileno (OE).



Entre os alcoois mais vulgarmente usados, cuja cadeia (R) vai constituir a parte lipofílica do tensoactivo, contam-se:

– alquilfenóis, principalmente o nonilfenol

– alcoois gordos lineares de cadeia variável, sendo os mais importantes:



Quanto ao número de moles de OE é muito variável, oscilando entre n=2 e n=30. Como é evidente, à medida que n aumenta, aumenta a parte hidrofílica da molécula constituída pela cadeia poliéter. Deste modo, com o aumento de n aumentará a solubilidade em meio aquoso do tensoactivo.

Entre os poliéter alcoois há produtos um pouco diferentes dos que acabamos de descrever. Assim:

– há produtos que são poliéter diois e não mono alcoois

– há produtos em que parte do óxido de alquilenos pode ser constituído por óxido de propileno ( $CH_2 - \overset{O}{\underset{|}{CH}} - CH_3$ ).

Em qualquer caso a reacção de produção é essencialmente semelhante à descrita, bastando partir de um diol (por exemplo um polipropileno glicol) para obter poliéter diois, e utilizar óxido de propileno em vez de óxido de etileno para obter propoxilados.

A produção dos tensoactivos não iónicos tem alguns aspectos delicados, nomeadamente:

– o álcool de base terá de ser previamente seco até teores muito baixos de humidade. Se tal não suceder, formar-se-ão poliglicóis por reacção da água com o óxido de alquilenos.

– Os óxidos de alquilenos são líquidos voláteis muito inflamáveis e que formam misturas explosivas com o ar. Em particular o óxido de etileno forma misturas explosivas com o ar para qualquer concentração de óxido superior a 3%. Este facto obriga a que estes produtos sejam feitos em instalações totalmente antideflagrantes e dotadas de meios de armazenagem e processamento adequados aos óxidos de alquilenos.

– A reacção do álcool com um óxido de alquilenos é fortemente exotérmica, e os óxidos são produtos voláteis. É, pois, essencial a existência de meios que permitam um apertado controle de temperatura e pressão, mesmo em condições de grande libertação de calor de reacção.

– Finalmente é necessário controlar rigorosamente a quantidade de álcool presente no reactor bem como a quantidade de óxido de alquilenos que se lhe adiciona, por forma a garantir que o produto final tem na molécula o número desejado de grupos éter.

Os tensoactivos não iónicos são fabricados em geral por um processo descontínuo, permitindo modificar-se de carga para carga os alcoois de base e as quantidades de óxido adicionadas, em instalações que satisfazem as condições atrás apontadas.

O processo de fabrico resume-se essencialmente à adição controlada de óxido ao álcool de base previamente seco. A reacção processa-se em presença de um catalisador básico desenvolvido na mistura reaccional, o qual é no final neutralizado.

**Tensoactivos catiónicos e anfotéricos**

Estes tensoactivos têm uma aplicação muito restrita na indústria dos detergentes, pelo que não nos iremos debruçar sobre eles em detalhe. Assim, limitar-nos-emos a uma breve descrição da composição química de tensoactivos deste tipo usando para tal dois exemplos típicos.

Os tensoactivos catiónicos são regra geral compostos de



## ENZIMAS VS. TENSOACTIVOS E LIXÍVIAS

Sujidade	Agente de remoção	Observações
Óleos e gorduras	Lípases	Processo biológico; mais caro
	Tensoactivos químicos	Processo químico; mais barato
Corantes e tintas	Oxidases	Processo biológico; mais caro
	Lixívias	Processo químico; mais barato

através da agitação mecânica. Refira-se, a propósito, que a alta viscosidade da matriz líquida obriga a que os agitadores usados nos fermentadores tenham potências muito elevadas. O processo de combustão dos nutrientes faz subir a temperatura do reactor, o qual tem que ser arrefecido com água por forma a que a temperatura permaneça nos valores óptimos para a fermentação. Também o pH é controlado por adição de um ácido ou de uma lixívia básica mantendo-se no valor desejado.

Após conclusão da fermentação, que pode levar alguns dias (2 a 3 dias para uma protease), obtém-se uma mistura cujo teor em produto final pode ser muito baixo (para uma protease pode ser da ordem dos 2%).

O enzima é agora extraído por uma série de operações que envolvem a filtração da mistura líquida seguida da precipitação do enzima pela adição de sais inorgânicos e/ou solventes orgânicos. O precipitado é filtrado, centrifugado e por fim seco.

O enzima poderá ainda ser encapsulado, através da formação de um slurry com um tensoactivo não iónico (do tipo poliéter álcool) posteriormente injectado e seco em torre de secagem. Pelo processo que se acaba de descrever podem produzir-se outros enzimas, como por exemplo:

–  $\alpha$  - amilases: adequados para a remoção de nódos de amido

– lipases: adequados para nódos de óleos e gorduras

– oxidases: adequados para a remoção de nódos de corantes e tintas

Como é evidente, as lipases concorrem directamente com os tensoactivos químicos, enquanto as oxidases competem com as lixívias. Em ambos os casos a comparação em termos económicos é muito desfavorável para os enzimas, que são produtos de alto custo quando comparados com os componentes tradicionais dos detergentes comerciais.

Usando um processo de fermentação semelhante ao descrito atrás, podem produzir-se não só enzimas mas, também outras moléculas com propriedades tensoactivas que se designam geralmente por bio-tensoactivos.

Também para os bio-tensoactivos o factor preço é muito desfavorável, os quais se estima que custem três vezes mais que os tensoactivos químicos mais caros.

Este facto impediu, até agora, que alguns atraentes resultados já obtidos tenham tido tradução prática relevante. No entanto, há um interesse manifesto por este campo, que pode ser apreciado através do número de patentes já existentes que se listam no quadro seguinte:

Bio-tensoactivo	Microorganismo	Empresas
Lípido Trehalose	Rhodococcus	Wintershall 1984
«Liposurfactant»	Methylomonas	Hoechst 1984
«Emulsan»	Arthrobacter Acinetobacter	Biotechnologie AG 1981 Petroleum Ferm NV 1982
Lípido Sophorose	Torulopsis	Kao Soap 1979-1983
«Biosurfactant»	Corynebacterium Arthrobacter e outros	Canadian PD Ltd. 1976 Canadian PD Ltd. 1981
«Biosurfactant»	Penicillium	Inoue Japax 1978
«Biosurfactant»	Candida	VEB Schwedt 1979
Esteres de ácido gordo de frutose	Arthrobacter	Kyowa Hakko 1975
«Biosurfactant»	Candida e outros	Wintershall 1975, 1980
Surfactin	Bacillus	Takeda 1972
Lípido Trehalose	Arthrobacter	Kyowa Hakko 1970, 1972
«Biosurfactants»	Thiobacillus e outros	Philips Petroleum 1959, 1965

A par com alguns destes bio-tensoactivos com real interesse, outros há que possuem graves inconvenientes, como por exemplo efeitos laterais tóxicos (por exemplo o «Surfactin» é um forte agente hemolítico).

A aplicação em que os bio-tensoactivos tem tido maior sucesso não é em detergentes, mas sim como emulsionantes de óleos em água. Assim, por exemplo os «Emulsan», comercializados nos EUA desde 1981, tiveram como uma das suas primeiras aplicações a limpeza dos porões das barcaças do Mississipi. Outra aplicação interessante dos bio-tensoactivos consiste na recuperação de petróleo «secundário» e «terciário» contido nos capilares das rochas dos poços de petróleo, através da produção in situ de bio-tensoactivos emulsionantes.

Apesar de a situação actual não ser ainda muito favorável, é possível que, no futuro, os bio-tensoactivos também encontrem aplicação na área dos detergentes, competindo ou complementando tensoactivos químicos.

## Referências

- [1] - J. M. FIGUEIRA DE MATOS e M. A. V. DE CAMPOS VIDAL, Rev. Port. Quim., 5, pág. 158 (1963).
- [2] - ELAINE MOORE, Detergentes, ed. Information Division, Unilever Limited, U. K. (1967).
- [3] - A. DAVIDSOHN e B. M. MILWIDSKY, «Synthetic Detergents», 4th edition, Leonard Hill Books, London (1967).
- [4] - KENOBEL - Nobel Industries Sweden, Catálogo «We make life softer».
- [5] - J. FALBE e R. D. SCHMID, «Biotechnology and the Surfactants and Detergents Industry», Comunicaciones presentadas a las XVII Jornadas del Comité Español de la Detergencia, Madrid 1986, ed. A.I.D., Barcelona (1985).
- [6] - GIST BROCADES, «Production of Maxatase», artigo incluído nos catálogos.
- [7] - V. MOSES e MELANIE J. BROWN, «Biosurfactants for enhanced oil recovery», Comunicaciones presentadas a las XVII Jornadas del Comité Español de la Detergencia, Madrid 1986, ed. A.I.D., Barcelona (1985).

## Agradecimento

O autor agradece ao Sr. Eng.º Emídio Martins dos Santos a colaboração prestada na revisão desta Comunicação e os comentários pertinentes que contribuíram significativamente para corrigir e melhorar a qualidade do trabalho apresentado.

## Convite à Reflexão ...

### O sentido do futuro

O ideal de eternidade que a física era portadora parece impor um frente-a-frente trágico entre o homem, cuja liberdade supõe e afirma o tempo, e um mundo passivo, domável e transparente ao conhecimento humano. O desenvolvimento das ciências contribuiu desta maneira para mobilizar em oposições inultrapassáveis as tensões que marcam, desde a sua origem, a cultura ocidental, o que também conduziu ao esgotamento do diálogo, tão fecundo em ideias e problemas até ao fim do século XVIII, entre ciências e filosofias.

A retoma desse diálogo parece-nos essencial. É impressionante verificar a que ponto é hoje frequente os cientistas voltarem-se para as filosofias orientais quando procuram meios de reflexão sobre o significado existencial da sua actividade. Assim, Schrödinger, um dos maiores físicos do século XX, expôs uma «concepção do mundo» inspirada essencialmente pelos *Vedas*. Os conceitos e os conhecimentos criados pela ciência não tinham, afirma ele, qualquer relação com uma «concepção filosófica do mundo». Outros, como David Bohm, procuram, pelo contrário, mostrar que, para além da linguagem dualista que as ciências herdaram da tradição ocidental, o seu desenvolvimento, em particular o da física quântica, nos conduz à descoberta dos caminhos do misticismo oriental. Do nosso ponto de vista, não

nos parece que as ciências modernas estejam predestinadas a manter relações unicamente com a tradição ocidental.

Todavia, não se trata para nós de propor uma «visão científica do mundo» que poderia unificar ciência e filosofia, suprimir as diferenças e as tensões. Uma «visão científica do mundo», qualquer que seja o conteúdo, é por definição fechada, portadora de certezas, privilegiando as respostas em contraposição às questões que as suscitaram. Não é uma «visão do mundo» que queríamos partilhar, mas sim uma visão da ciência. Da mesma forma que a arte e a filosofia, a ciência é, antes de toda a experimentação, criadora de questões e significados. Tal como a filosofia, ela não poderá dizer-nos o que «é» o tempo, mas, tal como a filosofia, a ciência tem como problema o tempo, a criação de uma coerência entre a nossa experiência mais íntima, que é a do tempo, e as nossas formas de descrever o mundo e nós próprios, que emergimos deste mundo.

Esta visão da ciência tem, é claro, um alcance utópico, traduz a necessidade que sentimos de nos libertar da imagem, hoje ainda dominante, de uma racionalidade científica neutra, destinada a destruir o que não consegue compreender e contra a qual deveriam ser defendidas as questões e as paixões que dão o sentido à vida humana.

Y. Proggine e I. Stengers,  
"Entre o tempo e a eternidade"

# A Atmosfera da Terra

– sua origem, evolução e características actuais

Joaquim J. Moura Ramos <sup>a</sup>

Luís Leitão <sup>b</sup>

*Descrevem-se e interpretam-se as características da atmosfera terrestre actual. Analisa-se a forma como a pressão atmosférica varia com a altitude, variação esta que é descrita pela equação barométrica. Distingue-se diferentes regiões da atmosfera consoante a forma como nelas varia a temperatura com a altitude. Estas variações são interpretadas como resultado da observação da luz solar de diferentes comprimentos de onda a diferentes altitudes. A presença de ozono na estratosfera resulta do facto de a sua produção implicar colisões ternárias e, portanto, exigir pressões não muito baixas e necessitar, por outro lado, de átomos de oxigénio, o que não acontece nas camadas inferiores da atmosfera devido à absorção de elevada energia pelas camadas superiores. A composição química da atmosfera é homogénea na troposfera, na estratosfera e na mesosfera devido ao carácter dominante dos mecanismos de transporte vertical do ar. Acima da altitude de 101 km (homopausa) a atmosfera torna-se heterogénea. Enunciam-se alguns argumentos que levam a admitir que a atmosfera terrestre se formou como resultado de processos de desgasificação do nosso planeta que tiveram lugar nos período que se seguiram à sua formação. Esses argumentos baseiam-se na análise comparativa da abundância dos gases raros no Sol, em Vénus, na Terra e em Marte. O facto de existirem indícios geológicos que excluem a possibilidade de presença de ferro metálico no manto e na crosta da Terra quando ocorreram os processos de desgasificação sugere que a atmosfera da Terra seria fracamente redutora e essencialmente constituída por azoto, dióxido de carbono e vapor de água. Por outro lado, a análise das rochas antigas sugere a ausência de oxigénio na atmosfera primitiva. O aparecimento deste estará associado ao aparecimento da vida na Terra e em particular ao desenvolvimento da fotossíntese. Com o aumento da concentração em oxigénio deu-se a formação da camada de ozono na estratosfera como resultado de reacções fotoquímicas e este facto veio criar novas condições ambientais à superfície da Terra que possibilitaram novos desenvolvimentos na evolução da vida. Finalmente, analisam-se alguns aspectos da química dos constituintes atmosféricos. Sublinha-se o papel do azoto como diluente do oxigénio atmosférico e inibidor da sua acção oxidante. Referem-se mecanismos possíveis para a destruição do ozono estratosférico e o papel do dióxido de carbono como regularizador térmico através da sua contribuição para o efeito de estufa. Salienta-se o papel de alguns constituintes menores da atmosfera (CO, SO<sub>2</sub>, óxidos de azoto) na criação de situações de poluição como o smog fotoquímico e as chuvas ácidas.*

## Introdução

Vista do espaço interplanetário, a Terra é uma bela esfera azul salpicada de farrapos brancos. Foram os astronautas das missões Apollo quem teve o privilégio de sentir pela primeira vez a emoção resultante da visão desse espectáculo deslumbrante: a imagem da Terra vista do espaço. E não espanta que eles não tenham encontrado outra coisa para dizer a não ser que a Terra era o objecto mais convidativo que eles podiam ver em todo o céu. Com efeito, a imagem da Terra vista da Lua é muito diferente daquela que temos da Lua a partir da Terra, e a diferença reside na atmosfera terrestre. Podemos ter a sensação de que a atmosfera é ilimitada mas, se bem que os gases atmosféricos existam até centenas de quilómetros da superfície, a pressão decai rapidamente desde 760 mm Hg ao nível do mar até 1 mm Hg a 50 km de altitude. Noventa por cento da massa da atmosfera encontra-se abaixo da altitude de 16 km, e como o raio da Terra é de 6370 km, a nossa atmosfera não passa de uma estreita camada envolvente, como a fina casca de uma laranja.

E tal como a casca protege o fruto, também a atmosfera protege a vida no seu interior. Se não existisse a atmosfera, a superfície da Terra seria bombardeada por uma radiação letal – raios cósmicos, luz ultravioleta de alta energia. Para além disso essa diáfana camada de gases é responsável pela manutenção do ambiente térmico ameno necessário à vida. Sem ela a superfície da Terra seria alternadamente agredida pelo Sol escaldante do meio dia e pelo frio gélido da noite. Na Lua, devido à ausência de atmosfera, a temperatura pode subir até cerca dos 100 °C durante o dia lunar e descer durante a noite aos -150 °C. A atmosfera terrestre não só protege a vida como zela pela sua manutenção. Muitos organismos vivos precisam do oxigénio atmosférico para respirar e as plantas usam o azoto e o dióxido de carbono para produzir compostos que nos servem de alimento.

A nós, seres transitivos com um curto tempo de vida, poder-nos-á parecer que a composição atmosférica é estável, que não varia no tempo. No entanto, a realidade é bem diferente. A quantidade de ozono, por exemplo, apresenta alterações sazonais e poderá registar variações a mais longo prazo se não forem para tal tomadas medidas ambientais que se impõem. Mas, para além disso, a Terra já se formou há cerca

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico.

<sup>b</sup> Professor Efectivo, Escola Secundária Emídio Navarro.

de 4.5 milhares de milhões de anos ( $4.5 \times 10^9$  ano) e a sua superfície, tal como a sua atmosfera, sofreu modificações profundas até à sua situação presente. A atmosfera actual da Terra é radicalmente diferente da que se pensa ter sido a atmosfera após a formação do planeta.

Tentaremos neste capítulo analisar as principais características da atmosfera actual e descrever os traços principais da sua evolução até ao seu estado presente; veremos que o domínio dos conhecimentos básicos de química nos permitirá compreender aspectos importantes desta camada de gás que nos envolve.

## A atmosfera actual

### A massa da atmosfera

A atmosfera é constituída por um fluido compressível, o ar, preso à Terra pela força gravítica. Sabemos que um gás, a uma dada pressão  $p$ , tende espontaneamente a expandir-se, a não ser que essa tendência seja contrariada por uma força que se oponha. Essa força é exercida pelas paredes do recipiente se o gás estiver num contentor. No caso da atmosfera, é a força gravítica que se opõe à sua expansão e consequente diluição no espaço interestelar. Num dado ponto da atmosfera a pressão iguala a força gravitacional descendente que se exerce em todo o ar contido numa coluna vertical de secção recta unitária situada acima do ponto considerado. Esta igualdade traduz o equilíbrio que impede o gás atmosférico de se expandir, expansão esta que levaria ao desaparecimento da atmosfera. Como a força gravitacional é igual ao produto da massa pela aceleração da gravidade, podemos calcular a massa do ar contido na coluna referida e a partir daí calcular a massa da atmosfera.

A pressão média ao nível do mar é de  $1.012 \times 10^5$  Pascal (1.012 milibar). A aceleração da gravidade tem um valor médio ao nível do mar de  $9.80 \text{ m s}^{-2}$ . A massa,  $m$ , da coluna de ar de secção recta  $1 \text{ m}^2$  é pois dada por

$$m = \frac{1.012 \times 10^5}{9.80} = 1.03 \times 10^4 \text{ kg}$$

A área da superfície da Terra é de  $5.10 \times 10^{14} \text{ m}^2$  pelo que a massa total,  $M$ , da atmosfera é dada por

$$M = 1.03 \times 10^4 \times 5.10 \times 10^{14} = 5.27 \times 10^{18} \text{ kg}$$

Este cálculo pode ser feito com um pouco mais de rigor se considerarmos que a superfície da Terra tem zonas com altitudes diferentes. Tendo isso em conta, a pressão média à superfície do planeta é de 984 milibar e o valor da massa da atmosfera assim obtido é de  $M = 5.136 \pm 0.007 \times 10^{18} \text{ kg}$ .

### A equação barométrica

A pressão atmosférica diminui com a altitude porque o peso da coluna de ar acima do ponto considerado diminui. Podemos calcular a variação da pressão com a altitude considerando a condição atrás referida de equilíbrio hidrostático entre a pressão e a força gravitacional exercida sobre o gás

no ponto considerado. A pressão varia com a altitude da seguinte maneira (teorema fundamental da hidrostática):

$$\Delta p = -\rho(z) g(z) \Delta z \quad (1)$$

em que  $\rho(z)$  é a densidade da atmosfera à altura  $z$  e  $g(z)$  a aceleração da gravidade a essa altura. O sinal - resulta de  $p$  diminuir com  $z$ . Para dois pontos a alturas muito próximas teremos  $dp = -\rho(z) g(z) dz$  pelo que a variação da pressão com a altitude será dada por

$$\frac{dp}{dz} = -\rho(z) g(z) \quad (2)$$

Considerando que o gás atmosférico se comporta como um gás perfeito temos  $p = NRT$  em que  $N$  é a densidade molar do gás (número de moles por unidade de volume) que é dada por  $\rho/M$  em que  $M$  é a massa molar média do ar,  $R$  a constante dos gases perfeitos e  $T$  a temperatura absoluta. Podemos então escrever

$$\frac{dp}{dz} = -\left(\frac{Mg}{RT}\right) p = -\frac{p}{H} \quad (3)$$

em que a quantidade  $H = RT/Mg$  tem as dimensões de um comprimento e é designada por *escala de altura*. Temos então

$$\frac{dp}{p} = -\frac{1}{H} dz \quad (4)$$

A aceleração gravitacional,  $g$ , varia inversamente com o quadrado da distância ao centro da Terra. Dado que a espessura da atmosfera é muito pequena comparada com o raio da Terra, podemos considerar que  $g$  é constante com a altitude. Então, se  $g$  é constante e numa atmosfera isotérmica,  $H$  é constante pelo que a integração da eq. (4) conduz a

$$\ln \frac{p(z)}{p(z_0)} = -\int_{z_0}^z \frac{1}{H} dz = -\frac{1}{H} (z - z_0) \quad (5)$$

ou

$$p(z) = p(z_0) \exp \left[ -\frac{(z - z_0)}{H} \right] \quad (6)$$

que é a chamada *equação barométrica*. Ela mostra que a pressão atmosférica numa atmosfera isotérmica decresce exponencialmente com a altitude e que numa atmosfera não isotérmica a velocidade com que  $p$  varia com a altitude é grande se a temperatura for baixa e relativamente pequena se a temperatura for elevada. Se  $H$  for função da altitude, a integração da equação (1) terá de ser feita analítica ou numericamente mas, mesmo assim, a variação da pressão com a altitude será ainda aproximadamente exponencial. Esta conclusão reforça a afirmação que foi feita na introdução segundo a qual a pressão varia muito rapidamente com a altitude e que, portanto, a atmosfera é uma camada gasosa de pequena espessura.

### A estrutura térmica da atmosfera

A atmosfera divide-se em regiões em que a temperatura ora cresce ora decresce com a altitude (ver Figura 1). Até ao princípio deste século pensava-se que a temperatura decres-

cia sempre com a altitude até atingir o zero absoluto nos limites do espaço intersideral. Com efeito, perto da superfície a temperatura decresce com a altitude como todos sabemos. Mas em 1902 o meteorologista francês de Bort descobriu, depois de inúmeras investigações com balões, que a cerca de 10 km de altitude a temperatura se tornava constante e aproximadamente igual a 220 K. Chama-se *troposfera* à região inferior da atmosfera (cerca de 10 km) em que a temperatura diminui com a altitude e chama-se *tropopausa* à região seguinte em que ela se torna constante. A maiores altitudes a temperatura cresce para atingir um máximo de 280 K a cerca de 50 km. Esta região é designada por *estratosfera*. Acima de 50 km a temperatura volta a decrescer com a altitude. Esta região é a *mesosfera* e a transição entre a estratosfera e a mesosfera em que a temperatura permanece constante é a *estratopausa*. A cerca de 80 km a temperatura deixa de decrescer e passa novamente a aumentar. Esta região é a *termosfera* e a zona de transição entre a mesosfera e a termosfera é a *mesopausa*.

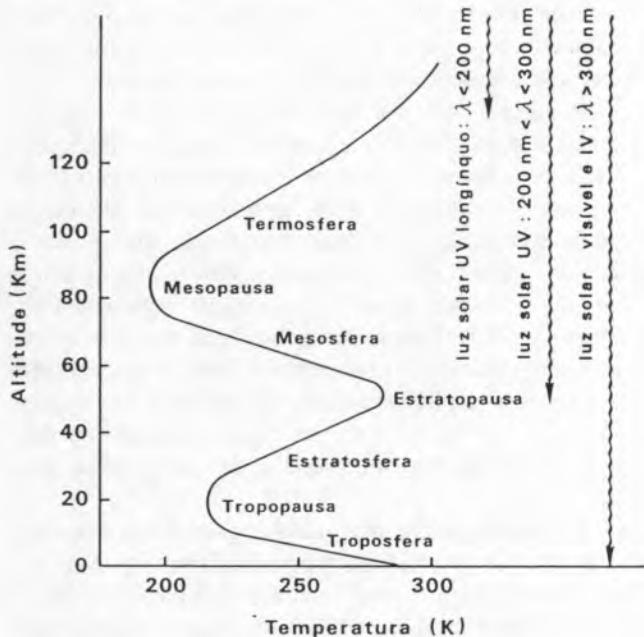


FIGURA 1

As regiões da atmosfera. As temperaturas elevadas em algumas regiões resultam da absorção da luz solar de determinados comprimentos de onda.

A existência destes aumentos e diminuições alternadas de temperatura são consequência do aquecimento provocado pela absorção da luz de diferentes comprimentos de onda a diferentes altitudes (ver Figura 1). A maior parte da energia que incide sobre a Terra proveniente do espaço é a luz solar nas zonas do visível e do infravermelho próximo (ver espectro da luz solar na Figura 2). Os gases atmosféricos são transparentes a esse tipo de radiação pelo que ela só é absorvida quando atinge a superfície; a maior parte da luz solar é absorvida pela superfície aquecendo-a. Este calor é irradiado para as camadas inferiores da atmosfera tornando-as mais quentes e este efeito vai sendo menos sentido em camadas atmosféricas sucessivamente mais afastadas da superfície: daí o arrefecimento da troposfera à medida que a altitude aumenta.

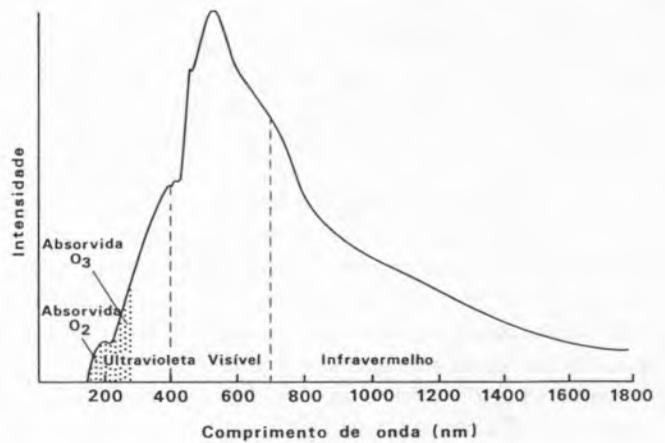
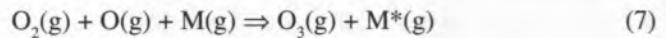


FIGURA 2

O espectro da luz solar. A radiação de comprimento de onda inferior a 200 nm é absorvida pelo  $O_2$  na termosfera. A radiação ultravioleta entre 200 nm e 300 nm é absorvida pelo  $O_3$  na estratosfera.

A radiação ultravioleta tem comprimentos de onda que vão dos 400 nm (4000 Å), logo abaixo da extremidade violeta do espectro visível, até comprimentos de onda muito baixos (20 nm). Esta radiação não chega toda à superfície porque parte dela é absorvida pelos gases atmosféricos. A radiação com comprimentos de onda  $200 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$  é absorvida pelo ozono,  $O_3$ , e o máximo de absorção ocorre a 50 km que é o limite superior da estratosfera. Mas porque razão o ozono se encontra sobretudo a esta altitude? Para compreendermos isto temos de saber que o ozono se forma através da reacção



Em que  $O_2(g)$  é o oxigénio molecular atmosférico,  $O(g)$  é o oxigénio atómico que, como veremos, se forma nas camadas superiores da atmosfera devido à dissociação do  $O_2$  pela radiação mais energética proveniente do Sol e  $M(g)$  é uma molécula qualquer ( $N_2$  ou  $O_2$  por exemplo) que tem como função captar a energia libertada dando origem à molécula excitada  $M^*(g)$ . Se essa energia não for captada, a molécula de ozono dissocia-se imediatamente em  $O_2$  e  $O$ . Para que o ozono se forme é pois necessária uma colisão reactiva envolvendo três espécies (colisão ternária). A frequência de colisões binárias num gás decresce com a pressão, ou seja, é tanto menor quanto mais rarefeito for o gás. As colisões ternárias são menos frequentes que as binárias e a sua frequência também diminui quando a pressão diminui. O gás da termosfera é muito rarefeito (como vimos através da equação barométrica, a pressão diminui fortemente com a altitude) e a probabilidade de, nessas condições, ocorrerem colisões ternárias é muito reduzida. Só quando a concentração das moléculas (a pressão) se torna suficientemente elevada às altitudes mais baixas da estratosfera é que o ozono se pode formar em quantidades significativas. Abaixo da estratosfera, por outro lado, a concentração de átomos de oxigénio já é muito baixa dado que a radiação solar de alta energia (ultravioleta longínquo) que as produz a partir da dissociação de  $O_2$  já aí não chega pois for absorvida nas camadas superiores da termosfera e da estratosfera. Na baixa estratosfera e na troposfera não há portanto formação significativa de ozono. É a energia depositada na atmosfera pela radiação

solar do ultravioleta próximo (200 nm a 300 nm) que causa um máximo de temperatura na estratopausa. À medida que se desce em altitude a quantidade dessa radiação vai sendo cada vez menor devido à absorção pelo ozono, pelo que a temperatura baixa. O ozono da estratosfera absorve toda a radiação solar ultravioleta entre 200 nm e 300 nm e no entanto a quantidade de ozono aí presente é muito reduzida. É corrente exprimir a quantidade de ozono na estratosfera em termos da espessura da camada de ozono que cobriria a Terra se ele estivesse sob a forma de um gás puro a 0° C e a 1 atm. Essa espessura de ozono varia com a latitude e com as estações do ano mas em média é de apenas cerca de 3 mm.

A temperatura da termosfera, tal como acontecia com a estratosfera, também aumenta com a altitude. Isso deve-se ao facto de a radiação mais energética proveniente do Sol (a do ultravioleta longínquo com  $\lambda < 200$  nm) ser absorvida pelo oxigénio molecular,  $O_2$ , que é dissociado de acordo com a equação



Esta dissociação do oxigénio tem dois efeitos. Em primeiro lugar conduz a uma concentração relativamente elevada de átomos de oxigénio (que vão, como vimos, ter papel importante na formação do ozono estratosférico). Com efeito, acima de 100 km de altitude a concentração de átomos de oxigénio é superior à concentração de moléculas  $O_2$ . Em segundo lugar a energia fornecida pela radiação aos átomos de oxigénio traduz-se em calor. À medida que a luz solar passa para camadas inferiores da termosfera menos radiação ultravioleta está disponível e menor é o efeito de aquecimento. A consequência disto é o mínimo de temperatura observada na mesopausa. Em conclusão, toda a radiação solar  $\lambda < 300$  nm é absorvida antes de atingir a superfície da Terra. E isso tem uma importância vital para as formas de vida expostas à radiação solar porque a radiação ultravioleta de alta energia destrói, entre outras coisas, o ADN, o código genético da vida.

#### A composição da atmosfera

Os gases atmosféricos estão submetidos a solicitações de vários tipos que fazem com que a atmosfera não seja necessariamente uma mistura gasosa homogénea em todas as suas regiões, isto é que a composição da atmosfera varie com a altitude. Vamos agora tentar descrever as diferentes solicitações a que os constituintes atmosféricos estão sujeitos e tentar compreender, de um ponto de vista qualitativo, como varia com a altitude a composição da atmosfera.

Uma das solicitações é como vimos a do campo gravítico que actua mais fortemente sobre as moléculas mais pesadas. A equação barométrica pode ser escrita para cada constituinte do ar assumindo a forma

$$p_i(z) = p_i(z_0) \exp \left[ -\int_{z_0}^z \frac{1}{H_i} dz \right] \quad (9)$$

em que  $p_i$  é a pressão parcial do constituinte  $i$ ,  $H_i = RT/M_i g$  e  $M_i$  a massa molecular do constituinte. A partir desta equação vemos que para os constituintes mais pesados ( $M_i$  maior) a pressão parcial varia mais rapidamente com a

altitude ao passo que o contrário se verifica para os constituintes mais leves. Este factor tende pois a fazer com que os constituintes mais pesados se tornem menos abundantes que os mais leves a elevada altitude, Imaginemos agora uma atmosfera completamente homogénea em que cessavam todas as turbulências e que ficava apenas sujeita à acção da gravidade. Ao longo do tempo a força gravítica redistribuiria os constituintes da atmosfera da forma atrás descrita, com os constituintes mais pesados essencialmente nas regiões mais baixas da atmosfera e os mais leves mais uniformemente espalhados em altitude. Haveria pois uma difusão dos constituintes até que se realizasse uma distribuição que obedecesse à equação (9). Nestas condições, diz-se que a atmosfera estaria num estado de *equilíbrio difuso*. Este processo de difusão sob a acção do campo gravítico demora um certo tempo, isto é, tem um tempo característico chamado *tempo de difusão* que à superfície toma o valor  $3 \times 10^{12}$  s ( $10^5$  ano) o que mostra que se trata de um processo lento.

Outra solicitação a que estão submetidos os constituintes da atmosfera está relacionada com as instabilidades desta que têm a ver com a variação da temperatura com a altitude. Imaginemos uma porção de ar que, devido a uma perturbação aleatória, é transportada para uma altitude superior. Se a referida parcela de ar for mais densa que a atmosfera circundante à nova altitude, ela terá tendência a voltar à posição inicial e dizemos então que a atmosfera é *estável*, isto é, que o movimento vertical das camadas de gás está inibido e que as moléculas individuais do gás são transportadas lentamente de uma altitude para outra. Pelo contrário, se o ar da porção deslocada for menos denso que a atmosfera circundante, ele terá tendência a subir ainda mais. A atmosfera é então *instável*, o movimento vertical das camadas de ar ocorre espontaneamente (fenómenos designados por *convexão livre*) e existe um rápido processo de mistura dos constituintes atmosféricos de uma altitude para outra.

Quando a nossa porção imaginária de gás sobe na atmosfera ela assume, em cada instante, a pressão da atmosfera circundante. Pelo contrário, a temperatura no seio da porção de gás pode ser diferente da temperatura do meio circundante na medida em que a transferência de calor entre porções de gás é um processo lento devido à baixa condutibilidade térmica genérica dos gases (estes processos podem, em primeira aproximação, ser considerados adiabáticos). Ora, segundo a equação de estado dos gases perfeitos, a densidade varia inversamente com a temperatura (a pressão constante) pelo que a densidade da porção de gás será maior ou menor que a do meio circundante consoante a temperatura da porção for menor ou maior que a daquele. Por isso a estabilidade da atmosfera depende da forma como a temperatura varia com a altitude.

Ao subir na atmosfera, a porção imaginária de gás desloca-se para camadas de menor pressão e portanto expande-se e arrefece. Se nessa região atmosférica a temperatura aumentar com a altitude, a diferença de densidade entre a porção considerada e o meio circundante será acentuada e a porção de gás tenderá a descer novamente: essa região atmosférica será *estável*. Pelo contrário se a temperatura da atmosfera diminuir com a altitude mais rapidamente do que a temperatura da porção imaginária de gás, então a densidade desta

será menor que a do meio circundante e haverá convexão livre.

Na troposfera a temperatura decresce acentuadamente com a altitude pelo que o ar circula verticalmente com relativa liberdade. Isso significa que os poluentes gasosos produzidos à superfície da Terra se dispersam facilmente para os níveis mais altos da troposfera. Por vezes, em situações climáticas muito específicas, ocorre um fenómeno chamado *inversão* em que a temperatura aumenta localmente com a altitude. Nesta situação o movimento vertical do ar é fortemente inibido e os poluentes são retidos junto à superfície. São estas situações que geram as crises mais graves de poluição atmosférica.

Na estratosfera e na termosfera a temperatura aumenta com a altitude pelo que estas regiões são estáveis. A mistura do ar de uma camada com o de uma outra é lenta. Na mesosfera a mistura vertical é relativamente rápida.

Estes mecanismos de mistura, de transporte vertical do ar, têm, como o mecanismo de difusão, um tempo característico próprio chamado *tempo de mistura*. O tempo de mistura é curto na troposfera e na mesosfera e relativamente longo na estratosfera e na termosfera. Como o tempo de difusão na troposfera é muito superior ao tempo de mistura podemos concluir que os mecanismos de mistura são mais importantes do que os de separação gravitacional na determinação da variação da composição com a altitude na troposfera. Por outro lado, apesar de o tempo de difusão ser proporcional à densidade da atmosfera e portanto decrescer exponencialmente com a altitude na estratosfera e na mesosfera, os mecanismos de separação gravitacional continuam a ser desprezáveis face aos mecanismos de mistura. Nestas regiões da atmosfera o ar é essencialmente homogéneo ou seja a composição não varia significativamente com a altitude. Na termosfera o tempo de mistura é longo porque a temperatura aumenta com a altitude e o tempo de difusão é relativa-

mente curto devido à baixa densidade. Estes dois tempos tornam-se iguais a uma altitude de 101km. Acima deste nível chamado *homopausa* a difusão torna-se mais importante que a mistura pelo que a abundância dos diferentes constituintes apresenta uma variação diferente com a altitude. Abaixo da homopausa temos a *homosfera*, acima temos a *heterosfera*. Dado que a troposfera é relativamente homogénea e uma vez que contém 80% da massa da atmosfera podemos considerar que a composição à superfície reflecte razoavelmente a composição global da atmosfera. Esta composição está apresentada na Tabela 1.

## A evolução da atmosfera

### A origem das atmosferas planetárias

Para compreender a origem das atmosferas planetárias é necessário ter uma ideia do processo que conduziu à formação dos próprios planetas. Até hoje não conhecemos outros sistemas planetários para além do nosso Sistema Solar, mas pensa-se que eles serão abundantes no Universo e que o seu processo de formação resulta da contracção, seguida, de colapso de uma nuvem de matéria interestelar. Com efeito, a matéria no espaço interestelar encontra-se distribuída por diversos tipos de «objectos astronómicos», um dos quais são as chamadas nuvens de gás e poeira, que são entidades que se estendem por distâncias imensas e cuja forma e densidade pode ser afectada por ocorrências diversas (como a explosão ou a formação de uma estrela na sua vizinhança, a «colisão» com outras nuvens de matéria, e outros) <sup>1</sup>. A hipótese de que o Sistema Solar se terá formado a partir da contracção de uma nuvem de matéria, a nébula solar, já foi formulada há mais de três séculos por Descartes (1644) tendo sido posteriormente desenvolvida por Kant e Laplace. Um dos métodos mais eficazes para tentar reconstituir a história da sua formação consiste em estudar os seus constituintes mais primitivos, isto é, aqueles que menos alterações sofreram ao longo da sua história. É o caso dos asteróides, corpos rochosos ou metálicos que descrevem órbitas em torno do Sol semelhantes às dos planetas e que se concentram entre Marte e Júpiter, e também dos cometas, conglomerados de gelo com fraca densidade que descrevem órbitas a grande distância do Sol. É igualmente o caso de Mercúrio, Lua e de alguns satélites dos planetas gigantes que, por serem destituídos de atmosfera, possuem uma superfície que não foi alterada por chuvas e ventos guardando assim as marcas de tempos muito remotos. Os resultados das diferentes missões espaciais permitiram a recolha de informações que vieram reforçar e tornar mais credível a hipótese nebular. De acordo com esta hipótese uma nuvem de matéria interestelar, a nébula solar, terá sofrido um processo de contracção ao qual se seguiu um processo de colapso sob a acção do seu próprio campo gravítico. Na fase final do processo de colapso a nébula solar primitiva terá assumido, como resultado dos processos dinâmicos que nela ocorreriam, uma forma discóide com movimento próprio de rotação, mais denso no centro e com um

TABELA 1 – Composição da atmosfera

	Massa molecular	% volúmica (em ar seco)	Massa total (g)
H <sub>2</sub> O	18.01534	variável	(0.017±0.001)x10 <sup>21</sup>
Ar seco	28.9644	100.0	(5.119±0.008)x10 <sup>21</sup>
N <sub>2</sub>	28.0134	78.084±0.004	(3.866±0.006)x10 <sup>21</sup>
O <sub>2</sub>	31.9988	20.948±0.002	(1.185±0.002)x10 <sup>21</sup>
Ar	39.948	0.934±0.001	(6.59±0.01)x10 <sup>19</sup>
CO <sub>2</sub>	44.00995	0.0315±0.0010	(2.45±0.08)x10 <sup>18</sup>
Ne	20.183	(1.816±0.004)x10 <sup>-3</sup>	(6.48±0.02)x10 <sup>16</sup>
He	4.0026	(5.24±0.05)x10 <sup>-4</sup>	(3.71±0.04)x10 <sup>15</sup>
Kr	83.80	(1.14±0.01)x10 <sup>-4</sup>	(1.69±0.02)x10 <sup>16</sup>
Xe	131.30	(8.7±0.1)x10 <sup>-6</sup>	(2.02±0.02)x10 <sup>15</sup>
CH <sub>4</sub>	16.04303	~1.5x10 <sup>-4</sup>	~4.3x10 <sup>15</sup>
H <sub>2</sub>	2.01594	~5x10 <sup>-5</sup>	~1.8x10 <sup>14</sup>
N <sub>2</sub> O	44.0128	~3x10 <sup>-5</sup>	~2.3x10 <sup>15</sup>
CO	28.0106	~1.2x10 <sup>-5</sup>	~5.9x10 <sup>14</sup>
NH <sub>3</sub>	17.0306	~1x10 <sup>-6</sup>	~3x10 <sup>13</sup>
NO <sub>2</sub>	46.0055	~1x10 <sup>-7</sup>	~8.1x10 <sup>12</sup>
SO <sub>2</sub>	64.063	~2x10 <sup>-8</sup>	~2.3x10 <sup>12</sup>
H <sub>2</sub> S	34.080	~2x10 <sup>-8</sup>	~1.2x10 <sup>12</sup>
O <sub>3</sub>	47.9982	variável	~3.3x10 <sup>15</sup>

<sup>1</sup> As nuvens de matéria interestelar contêm moléculas e átomos no estado gasoso e também grãos de matéria, a chamada poeira interestelar, que consiste em pequenos agregados de material refractário que contém, à superfície, substâncias voláteis adsorvidas.

acentuado gradiente de temperaturas: temperaturas elevadas no centro e baixas na periferia. As turbulências da nébula protossolar em fase de colapso geram instabilidades gravitacionais que estão na origem da formação do Sol e dos planetas gigantes (Júpiter e Saturno). A composição em hidrogénio e hélio é idêntica para estes três astros (por sua vez idêntica à composição do Universo) o que sugere uma formação simultânea. Ao longo do processo de colapso a temperatura aumenta no centro (compressão da nébula) e o gradiente de temperatura acentua-se. Na região interna da nébula a temperatura é suficientemente elevada para apenas permitir a condensação e a acreção dos materiais mais refractários. Os órgãos formados sobretudo por material refractário agregam-se para dar origem a pequenos objectos que capturam, por efeito gravitacional, os objectos mais pequenos à sua volta dando origem aos planetas internos, rochosos. A região mais exterior da nébula solar, mais fria, dá origem à formação dos planetas externos.

Quanto ao centro da nébula protossolar, a pressão e a temperatura são elevadas e vão aumentando com o processo de contracção. Ao serem atingidos determinados valores «críticos» desencadeiam-se as reacções nucleares (o chamado ciclo próton-próton ou seja a combustão do hidrogénio para dar hélio) e o Sol torna-se uma estrela. Nesta primeira fase o Sol adquiriu uma luminosidade muito intensa e expeliu para o espaço enormes quantidades de matéria e de energia sob a forma daquilo que se designa por vento solar<sup>2</sup>, e que terá dissipado de toda a parte interna do sistema Solar o que ainda restaria do gás da nébula protossolar. Em particular qualquer atmosfera primária<sup>3</sup> dos planetas internos já formados ou em vias de formação terá sido então dissipada pelo sopro deste vento solar. A observação astronómica de estrelas jovens do tipo do Sol indica que esta fase, designada por *T Tauri*, é violenta e rápida (dura cerca de  $10^7 - 10^8$  ano) mas não sabemos ainda exactamente em que fase da formação dos planetas ela ocorreu.

Este cenário para a origem do Sistema Solar é aquele que melhor permite explicar a estrutura e propriedades físico-químicas dos diferentes planetas. O problema que agora nos interessa é o de saber como se formaram as atmosferas dos planetas. Em primeiro lugar convém recordar que só pode ter atmosfera um objecto que possua um campo gravítico suficientemente intenso para a reter. Mercúrio, a Lua e a maioria dos satélites conhecidos não têm atmosfera (ou melhor têm atmosferas muito rarefeitas) devido à sua pequena massa. Io, satélite de Júpiter, e Titão, satélite de Saturno, possuem, tal como os restantes planetas, atmosfera. Qual a origem dos gases atmosféricos? Existem quatro fontes capazes de fornecer gases às atmosferas planetárias. Uma delas é o vento solar, mas a contribuição desta fonte para a constituição da atmosfera dos planetas é geralmente considerada de menor

<sup>2</sup> O vento solar é um fluxo de matéria e energia que é emitido pelo Sol (um fluxo desta natureza é também emitido pelas outras estrelas) e que se faz sentir até aos confins do Sistema Solar. Este fluxo terá sido particularmente intenso nos primeiros milhares de anos após a formação do Sol mas ainda se faz sentir actualmente.

<sup>3</sup> Designa-se por primária uma atmosfera formada por gás capturado da nébula no próprio processo de acreção do planeta. Pelo contrário, uma atmosfera secundária é uma atmosfera constituída após a formação do planeta, quer por libertação de gases do seu interior (actividade vulcânica e geotérmica), quer por contribuições externas ao próprio planeta.

importância. Às restantes três fontes correspondem outras tantas teorias, modelos ou hipóteses acerca da formação das atmosferas consoante a ênfase dada a cada uma delas:

1) a hipótese da libertação gasosa a partir do interior do planeta. Segundo esta hipótese os planetas formaram-se por agregação dos grãos de poeira da nébula, grãos esses que continham ainda alguma matéria volátil que terá sido posteriormente libertada em processos de aquecimento associados à evolução do planeta;

2) a hipótese da fonte externa segundo a qual a atmosfera resultaria do bombardeamento do planeta por objectos exteriores ricos em substâncias voláteis (cometas e meteoritos). Este bombardeamento teria sido particularmente intenso nas primeiras centenas de milhar de anos após a formação do planeta e dele restam marcas evidentes nas superfícies de Mercúrio e da Lua;

3) a hipótese da atmosfera primária segundo a qual a atmosfera se teria formado por captura hidrodinâmica do gás da nébula primitiva.

#### *A atmosfera da Terra como atmosfera secundária*

Várias observações levam a considerar que a atmosfera da Terra é uma atmosfera secundária (formada a partir da libertação de gases do seu interior) e não uma atmosfera primordial, resíduo do gás da nébula solar retido quando do processo de acreção do planeta. Uma dessas observações resulta da comparação da abundância dos diferentes elementos na Terra e no Sistema Solar, comparação essa apresentada na Tabela 2. As abundâncias são expressas nessa tabela relativamente ao silício (em n.º de átomos por 10000 átomos de silício) mas esse critério de normalização é arbitrário dado que aquilo que interessa analisar são as abundâncias relativas ou seja o quociente das abundâncias.

Da Tabela 2 conclui-se que não existe nenhum elemento que seja mais abundante na Terra do que no Sistema Solar (não

TABELA 2 – Abundância de alguns elementos na Terra e no sistema Solar (abundância definida como razão entre o número de átomos e 10000 átomos de silício)

	N.º atómico	Terra (a)	Sistema Solar (b)	Factor de deficiência log (b/a)
H	1	84	$3.5 \times 10^8$	6.6
He	2	$3.5 \times 10^{-7}$	$3.5 \times 10^7$	14
C	6	71	80000	4.0
N	7	0.21	160000	5.9
O	8	35000	220000	0.8
F	9	2.7	90	1.5
Ne	10	$1.2 \times 10^{-6}$	50000	10.6
Na	11	460	462	0
Mg	12	8900	8870	0
Al	13	940	882	0
Si	14	10000	10000	0
P	15	100	130	0.1
S	16	1000	3500	0.5
Cl	17	32	170	0.7
Ar	18	$5.9 \times 10^{-4}$	1200	6.3
Kr	36	$6 \times 10^{-8}$	0.87	7.2
Xe	54	$5 \times 10^{-9}$	0.015	6.5

há valores de log b/a negativos ou de b/a inferiores a 1). Por outro lado a tabela revela a existência de um grupo de elementos que são tão abundantes na Terra como no Sistema Solar. Esses elementos de que fazem parte o Si, Mg e Al são chamados elementos *refractários* pois formam compostos que só se volatilizam a temperaturas muito elevadas. Outros elementos, de que fazem parte o carbono e o hidrogénio, formam compostos que são geralmente gasosos a temperaturas relativamente baixas e são chamados elementos *voláteis*. A tabela mostra que a abundância destes elementos é menor na Terra do que no Sistema Solar, isto é, que existe uma depleção deste elementos na Terra. Esta depleção é particularmente acentuada no caso dos gases raros He, Ne, Kr e Xe que são elementos que condensam apenas a muito baixa temperatura e que não têm grande tendência a formar compostos. A depleção dos gases raros na Terra sugere que não houve retenção significativa de gases pelo planeta quando da sua formação ou seja a Terra é constituída essencialmente por materiais que eram líquidos ou sólidos às temperaturas que prevaleciam na Terra na época da sua formação. A atmosfera do nosso planeta nunca foi pois, provavelmente, um resíduo remanescente do gás da nébula a partir da qual se condensaram o Sol e os planetas.

O estudo da abundância dos gases nas atmosferas planetárias constitui uma forma interessante de tirar conclusões acerca da sua origem. De facto, os gases raros são, como sabemos, substâncias quimicamente inertes e, por outro lado, são constituídos por átomos demasiado pesados para se escaparem do topo da atmosfera para o espaço exterior. Para além disso, são dificilmente incorporados nas rochas superficiais e nos sedimentos pelo que são gases que permanecem na atmosfera ao longo do tempo sem sofrerem alteração significativa. São por isso constituintes particularmente apropriados para o estudo da origem da atmosfera. Vamos considerar o neon, o argon e o xenon, mas no que se refere ao argon apenas consideraremos os isótopos  $^{36}\text{Ar}$  e  $^{38}\text{Ar}$  dado que o isótopo  $^{40}\text{Ar}$  (que é o mais abundante) resulta do decaimento radioactivo do isótopo 40 do potássio não se tratando portanto de um constituinte primordial. Os dados existentes sobre Vénus provêm das missões soviéticas Venera 11 e 12 e da missão americana Pioneer Venus (1978), os dados relativos a Marte provêm das missões Viking (1976) e estão apresentados na Tabela 3.

Destes dados podemos concluir que a abundância absoluta de gases raros primordiais diminui na sequência Vénus, Terra, Marte. À primeira vista este resultado poderia surgir como uma confirmação da hipótese da atmosfera primária na medida em que a captura de gases seria mais eficaz a menores distâncias do Sol, regiões em que a nébula era mais densa (maior pressão). No entanto, se assim fosse, as abundâncias relativas deveriam ser idênticas às do Sol porque planetas e Sol se formaram a partir da mesma nébula. Os dados da Tabela 3 mostram claramente que tal não acontece. Se a atmosfera tivesse resultado do bombardeamento meteorítico e cometário seria de esperar que as abundâncias relativas fossem idênticas para os três planetas uma vez que a fonte seria a mesma. De facto verifica-se que os valores das razões  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$  são idênticas para os três planetas. No entanto, seria neste caso de esperar que as abundâncias absolutas em Vénus e na Terra fossem semelhantes dado que as probabili-

TABELA 3 – Abundâncias absolutas\* de gases raros primordiais e abundâncias relativas

	Ne	$^{36}\text{Ar}+^{38}\text{Ar}$	Kr	$^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$	$^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$
Vénus	$\sim 4 \times 10^{-10}$	$\sim 3 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-10}$	$\sim 0.5$	0.02
Terra	$1 \times 10^{-11}$	$4.6 \times 10^{-11}$	$2.9 \times 10^{-12}$	0.5	0.036
Marte	$4 \times 10^{-14}$	$2.2 \times 10^{-13}$	$\sim 2 \times 10^{-14}$	0.5	0.03
Sol	$1.7 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$9.7 \times 10^{-8}$	31	0.00027

\*Abundância absoluta definida pelo quociente entre a massa total do gás e a massa do astro no seu conjunto.

dades de impacto de corpos exteriores com estes dois planetas terão sido semelhantes (Vénus é um pouco menor que a Terra mas está mais próximo do Sol). A Tabela 3 mostra que tal não se observa. Resta a hipótese segundo a qual a atmosfera se formou por libertação de gases do interior do planeta. Neste contexto, a diminuição das abundâncias absolutas de Vénus para a Terra e desta para Marte resultaria do facto de os grãos de matéria cuja agregação originou estes planetas serem mais ricos em matéria volátil nas regiões interiores da nébula onde a pressão das substâncias voláteis era superior. Esta hipótese é presentemente a mais aceite para explicar a origem das atmosferas planetárias.

#### *A composição dos gases libertados e a atmosfera primitiva da Terra*

A composição dos gases libertados pela Terra terá sido determinada pela composição química das camadas exteriores da Terra (actualmente ocupadas pelo manto superior e pela crosta). Em particular o carácter oxidante ou redutor desses gases terá dependido do estado de oxidação do manto superior. O estado de oxidação do manto pode ser, em linhas gerais, caracterizado pela presença ou ausência de ferro metálico (livre). Actualmente o manto superior não contém ferro metálico encontrando-se este totalmente segregado no núcleo e é por isso que os gases libertados pelos vulcões actuais são apenas fracamente redutores contendo mais vapor de água do que hidrogénio e mais dióxido de carbono do que monóxido de carbono. No entanto, se o ferro metálico estivesse mais uniformemente distribuído pela Terra no período em que a desgasificação ocorreu mais intensamente, os gases libertados conteriam muito hidrogénio e a atmosfera original teria sido fortemente redutora.

Existem vários indícios que levam a considerar que nunca houve ferro metálico no manto superior e que, portanto, os gases libertados nunca foram fortemente redutores. Com efeito, se a Terra fosse inicialmente homogénea, ela teria sido fria pois as rochas quentes podem fluir e os processos de difusão são facilitados. Essa Terra fria teria sofrido um aquecimento gradual como resultado do decaimento dos elementos radioactivos até que o seu interior se tornasse suficientemente macio para que o ferro iniciasse a sua difusão para o manto. A energia gravitacional libertada nesse processo levaria a um aquecimento adicional, a uma fusão mais extensa e a uma diferenciação mais rápida do núcleo. É possível que a segregação do manto tenha sido um acontecimento catastrófico conduzindo à total fusão da Terra e à

destruição das rochas superficiais. Mas este processo, a ter ocorrido, terá tido lugar muito cedo na história da Terra. Cálculos certamente muito aproximados baseados na estimativa da energia gravitacional disponível e do conteúdo energético inicial da Terra permitem estabelecer em 200 000 anos o limite máximo para tal ocorrência. Recorde-se aqui que a idade da Terra está estimada em 4.5 milhares de milhões de anos ( $4.5 \times 10^9$  anos) e que as rochas sedimentares mais antigas conhecidas à superfície da Terra, as formações de ferro em camadas do maciço de Isua na Gronelândia, estão datadas em 3.8 mil milhões de anos. Outras observações como a análise do estado de oxidação (reflectido na razão  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ) das rochas do manto superior (rochas ultramáficas e basaltos) sugerem que essas rochas nunca estiveram em contacto com ferro metálico.

Todos estes indícios levam a considerar que a Terra não se formou de forma homogénea, que a segregação do núcleo ocorreu na fase de crescimento do planeta e não depois, que nunca houve ferro metálico no manto superior e que, portanto, os gases libertados pelas camadas exteriores da Terra continham pouco hidrogénio e a atmosfera primitiva nunca terá sido fortemente redutora. Após a diferenciação do manto, a superfície da Terra seria mais quente do que actualmente, com fontes de energia mais intensas resultantes do decaimento de alguns elementos e das fases finais de acreção do planeta. A actividade tectónica e vulcânica seria então mais intensa e a libertação de gases terá diminuído ao longo do tempo. Estima-se que o processo de desgasificação terá sido essencialmente confinado ao primeiro milhar de milhões de anos da História da Terra.

#### *A atmosfera antes da vida*

Os gases mais abundantemente libertados da superfície da Terra seriam pois o vapor de água, o dióxido de carbono e o azoto. O mesmo terá acontecido nos planetas mais próximos de nós, Vénus e Marte. No entanto, as diferentes distâncias ao Sol (diferentes temperaturas superficiais) levou a uma evolução diferente das atmosferas destes planetas.

No entanto, a composição da atmosfera não é um reflexo directo da composição dos gases vulcânicos devido aos fenómenos de condensação e precipitação, às reacções destes gases com os materiais da superfície, às reacções fotoquímicas (induzidas pela radiação solar). E também devido ao escape dos gases mais leves que se libertam da atmosfera devido à fraca atracção gravítica que sobre eles é exercida. Por exemplo, o hidrogénio é um gás que também é libertado pelos vulcões mas, dado que tem moléculas muito leves, elas têm uma energia cinética elevada ou uma velocidade média elevada. Recordemos que a teoria cinética dos gases nos permite calcular a velocidade média das partículas de um gás através da expressão

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (10)$$

em que  $M$  é a massa molar. Nas camadas superiores da atmosfera (termosfera), em que a temperatura pode atingir 800 a 2000 K, as moléculas mais leves têm velocidades médias elevadas. Ora para que um objecto, seja ele uma molécula ou uma nave espacial, se escape ao campo gravita-

cional da Terra, é necessário que ele atinja nas camadas superiores da atmosfera uma velocidade de cerca de 11  $\text{km s}^{-1}$ . Esta velocidade é a chamada *velocidade de escape*. Ora a velocidade média do hélio ( $M = 4 \text{ g mol}^{-1}$ ) a 2000 K é de 3.5  $\text{km s}^{-1}$  e a do hidrogénio molecular cerca de 5  $\text{km s}^{-1}$ . Estas velocidades são inferiores à velocidade de escape mas lembremos que se trata de velocidades médias. Se recordarmos a distribuição de Maxwell das velocidades de um gás compreenderemos facilmente que muitas moléculas de  $\text{H}_2$  e átomos de He terão velocidades superiores e, portanto, condições para se escaparem à atracção gravítica. Isto explica a ausência do He (um dos elementos mais abundantes no Universo) na atmosfera da Terra. A pequena quantidade de  $\text{H}_2$  resulta de um equilíbrio entre a produção vulcânica e a tendência para o escape. No que diz respeito ao vapor de água, este é retido pelo campo gravítico e foi portanto sendo acumulado na atmosfera. Quando se atingiu a pressão de saturação, o vapor começou a condensar e um período de chuvas cobriu o planeta dando progressivamente origem aos oceanos. O dióxido de carbono também se foi acumulando na atmosfera, mas o aparecimento de água líquida à superfície do planeta veio introduzir um mecanismo para o retirar da atmosfera. Com efeito, o dióxido de carbono dissolve-se na água o que lhe permite reagir com as rochas para formar os carbonatos das rochas sedimentares. Assim, o dióxido de carbono foi em grande parte retirado da atmosfera para se encontrar nas rochas sedimentares. As rochas da Gronelândia (com 3.8 mil milhões de anos) são rochas sedimentares que apresentam camadas de carbonatos e de óxidos de ferro. A formação dessas rochas implica que na época os oceanos já estariam formados. Com a passagem do vapor de água para os oceanos e do dióxido de carbono para os carbonatos, o azoto foi-se acumulando e tornou-se o constituinte mais abundante.

Quanto ao oxigénio, que é um constituinte abundante na atmosfera actual, ele não estaria presente na atmosfera primitiva. Primeiro porque não é um gás expelido pelos vulcões e depois porque mesmo que existisse em pequenas quantidades ele seria destruído fotoquimicamente. Recordemos que as radiações solares de maior energia, em particular as do ultra-violeta longínquo, não atingem actualmente a superfície da Terra porque são absorvidas pela atmosfera e em particular pelo ozono da estratosfera. Na Terra primitiva não havia ozono na estratosfera pelo que o fluxo de radiação solar que atingia a superfície da Terra continha fotões de elevada energia susceptíveis de destruir determinadas moléculas como as de oxigénio.

Além disso existem indícios geológicos que reforçam esta ideia da ausência de oxigénio na atmosfera prebiótica e que se baseiam na grande reactividade do oxigénio molecular. Com efeito, o ferro que encontra nas rochas sedimentares com idade superior a 2 mil milhões de anos é ferro ferroso ou seja Fe (II). É o caso dos depósitos desimentares de urânio-ouro da África do Sul que contêm pirite (dissulfureto de ferro,  $\text{FeS}_2$ ). O ferro (II) destas pirites seria rapidamente oxidado a Fe (III) pelo oxigénio molecular e não é, portanto, provável que estes sedimentos se tenham formado numa atmosfera oxidante. Outro exemplo é o das chamadas «*banded iron formations*» (formações de ferro estratificadas) de que são exemplo as rochas de Isua na Gronelândia que já

referimos. Trata-se de formações sedimentares que contêm camadas alternadas de minerais de ferro e carbonatos. Estas rochas, que resultam da precipitação, a partir dos oceanos, dos minerais que as constituem, apresentam sempre o ferro no seu estado de oxidação (II) e portanto foram formadas em épocas em que a atmosfera da Terra não continha oxigénio. O facto de nos registos geológicos não aparecerem formações deste tipo mais jovens que 2 mil milhões de anos resulta provavelmente do facto de, há 2 mil milhões de anos para cá, a quantidade crescente de oxigénio da atmosfera ter levado à oxidação do ferro (II) a ferro (III), impedindo assim a formação deste tipo de rochas.

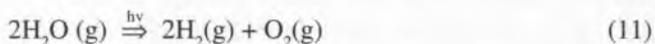
As diferentes condições existentes em Vénus e Marte conduziram a atmosferas diferentes apesar de os gases libertados terem sido provavelmente os mesmos. As temperaturas mais elevadas de Vénus impediram a formação dos oceanos e mantiveram o vapor de água e o dióxido de carbono na atmosfera. As moléculas de água foram rapidamente destruídas pela radiação solar intensa dando origem a uma atmosfera predominantemente constituída por dióxido de carbono. As baixas temperaturas de Marte solidificaram a água e o dióxido de carbono. O azoto escapou-se para o espaço exterior devido ao fraco campo gravítico do planeta (velocidade de escape baixa). O que ficou foi uma muito ténue atmosfera. As temperaturas da Terra permitiram que o CO<sub>2</sub> passasse para as rochas evitando assim uma atmosfera tão densa como a de Vénus e preservaram ao mesmo tempo a presença de água líquida na superfície. A atmosfera fracamente redutora, a água líquida à superfície, as temperaturas amenas, foram condições que possibilitaram o aparecimento de vida na Terra. A evolução posterior da atmosfera foi dominada pela existência dos processos biológicos.

#### A formação do oxigénio atmosférico

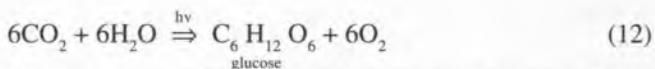
A evolução da atmosfera é frequentemente dividida em etapas das quais salientamos três. A *etapa química* é aquela que descrevemos atrás em que a atmosfera da Terra cresceu, até ter aproximadamente a massa que tem hoje, a partir da libertação de gases do seu interior. É a fase pré-biológica em que a composição da atmosfera é governada por processos físicos e químicos que determinaram as condições ambientais nas quais a vida surgiu. A partir do momento em que surgiram os primeiros organismos vivos, os factores biológicos passam a ser aqueles que determinam a composição atmosférica. É a *etapa microbiana*, em que os organismos desenvolvem gradualmente as suas capacidades metabólicas e a composição da atmosfera evolui como resposta à introdução desses sucessivos tipos de metabolismo. Os tipos de metabolismo dos organismos mais primitivos terão passado por processos de fermentação, respiração anaeróbica, e respiração aeróbica, culminando com o desenvolvimento da fotossíntese das plantas verdes e com o conseqüente aumento da quantidade de oxigénio atmosférico.

A partir da etapa microbiana, os processos metabólicos não sofreram alterações significativas mas o mesmo não aconteceu com o clima e a distribuição dos continentes, o que modificou as condições de equilíbrio entre os processos de formação e de consumo dos constituintes atmosféricos. Nesta etapa a a atmosfera, evolui não como resultado de factores

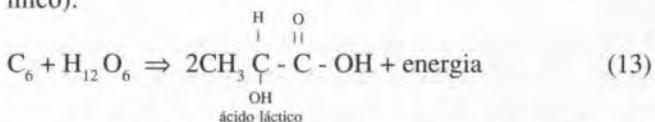
biológicos, mas devido a factores geológicos que alteram a distribuição dos organismos activos. É a *etapa geológica*. Não nos interessa aqui analisar em pormenor o que poderá ter acontecido em cada uma destas etapas. Limitar-nos-emos a tentar explicar em traços largos como poderá ter ocorrido a passagem da atmosfera secundária da Terra, moderadamente redutora, à atmosfera fortemente oxidante que temos hoje. A análise das rochas mais antigas e outras evidências geológicas parecem indicar que o oxigénio começou a aparecer na atmosfera há cerca de 2 mil milhões de anos. Parte deste oxigénio poderia resultar da fotólise (dissociação de uma molécula pela luz) do vapor de água:



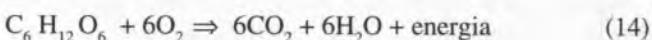
O hidrogénio formado teria tendência, como vimos, a escapar-se para o espaço exterior e o oxigénio acumular-se-ia na atmosfera. No entanto, este processo não seria suficientemente eficaz para produzir a quantidade de oxigénio que existe actualmente na atmosfera. Por isso, e na ausência de outras fontes de oxigénio plausíveis, pensa-se que a maior parte do oxigénio atmosférico tem uma origem biológica e resulta do aparecimento de determinado tipo de algas que se supõe terem sido os primeiros organismos a utilizar a fotossíntese no seu metabolismo. A fotossíntese é um conjunto de reacções químicas em que as plantas verdes utilizam a energia da luz solar para transformar o dióxido de carbono e a água em moléculas como a glucose que depois são utilizadas pela planta como alimento (como fonte de energia). A transformação pode ser resumida da seguinte maneira:



O oxigénio molecular é libertado como produto secundário e a energia armazenada na glucose é utilizada pelo organismo quebrando esta molécula em moléculas mais pequenas (recordar que uma reacção de dissociação é um processo exotérmico):



Este processo fotossintético esteve na origem do lançamento na atmosfera de grandes quantidades de oxigénio e teve importância no desenvolvimento ulterior da vida sobre o planeta. Antes da existência de oxigénio atmosférico havia fortes constrangimentos à evolução da vida dada a violência da radiação solar que atingia a superfície do nosso planeta. Com o aparecimento do oxigénio forma-se a camada de ozono que torna o ambiente da Terra muito mais ameno para os organismos primitivos. Por outro lado, o aumento a pressão parcial de oxigénio na atmosfera veio tornar possível o desenvolvimento de formas de vida com um metabolismo baseado em processos de respiração altamente eficazes do ponto de vista energético. A respiração é um processo químico através do qual os organismos oxidam completamente a glucose e que não é mais do que o processo inverso da fotossíntese:



Os organismos fotossintéticos libertam oxigénio e transformam o carbono inorgânico ( $\text{CO}_2$ ) em carbono orgânico (glucose). Os organismos que respiram consomem oxigénio da atmosfera e transformam o carbono orgânico em carbono inorgânico. Por outras palavras, as reacções (12) e (14) compensam-se, o que poderia sugerir que não existe um fornecimento efectivo de oxigénio à atmosfera. No entanto isso não é verdade na medida em que parte do carbono orgânico é retido nos sedimentos no fundo dos lagos e mares e nos jazigos fósseis. Esse carbono foi produzido por organismos fotossintéticos (eq. (12)) que libertaram o oxigénio correspondente mas, dado ele estar retido nos sedimentos (não faz parte de organismos vivos), já não pode participar, através da eq. (14), no consumo do oxigénio correspondente. A quantidade deste carbono orgânico retido nos sedimentos é equivalente ao fornecimento efectivo de oxigénio para a atmosfera. Podemos assim fazer uma estimativa da quantidade total de oxigénio que foi lançado na atmosfera. A massa total das rochas sedimentares está estimada em  $2 \times 10^{24}$  g e contém uma quantidade de carbono orgânico de cerca de 0,4%. O carbono orgânico retido nos sedimentos é pois de  $8 \times 10^{21}$  g. A partir da reacção (12) vemos que cada átomo de carbono da glucose corresponde a uma molécula de  $\text{O}_2$  libertada. Portanto terá havido um fornecimento de  $2 \times 10^{22}$  g de  $\text{O}_2$  à atmosfera. A maior parte deste oxigénio ( $1.9 \times 10^{22}$  g) terá sido consumido na oxidação dos minerais inorgânicos pelo que a quantidade de oxigénio que resta na atmosfera seria de cerca de  $10^{21}$  g.

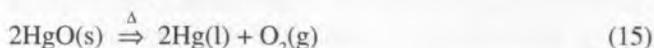
### Alguns aspectos da química dos constituintes do ar

#### O oxigénio

O oxigénio é um elemento abundante em todos os planetas internos e nos seus satélites, mas só na Terra é que ele existe em grande quantidade na atmosfera sob a forma molecular,  $\text{O}_2$ . Isso resulta de duas peculiaridades do nosso planeta: a grande quantidade de água nos oceanos e a abundância da vida.

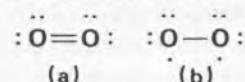
Na Terra o oxigénio é de todos os elementos o mais abundante e constitui 48% da sua camada exterior (crosta terrestre, atmosfera e águas superficiais). Apesar de existir em grande quantidade na atmosfera (20% do seu volume) sob uma forma não combinada, a maior parte do oxigénio existe sob a forma de compostos, sobretudo na crosta terrestre em que está nos óxidos de silício e alumínio (silicatos). Apesar da sua grande abundância no planeta actual, o oxigénio não existia na Terra primitiva; a sua presença deve-se a processos posteriores de fotólise da água (destruição da sua molécula pela radiação) e sobretudo ao desenvolvimento dos processos de fotossíntese. O facto de o oxigénio existir predominantemente sob a forma de compostos resulta do facto de a maioria dos elementos formar óxidos estáveis. Felizmente para a vida, o oxigénio molecular,  $\text{O}_2$ , reage lentamente a temperaturas moderadas devido à elevada energia da ligação oxigénio-oxigénio. Se tal não acontecesse, a combustão de todo o material orgânico ocorreria rapidamente e os organismos vivos não poderiam sobreviver. Mas uma reacção de combustão, uma vez iniciada, liberta uma grande quantidade de calor e isso aumenta a velocidade da reacção (as reacções

são muitas vezes mais rápidas a alta temperatura). Um incêndio numa floresta é um bom exemplo do que acontece quando a reacção do  $\text{O}_2$  com a matéria orgânica se inicia. O oxigénio foi descoberto em 1774 pelo químico sueco K. W. Scheele e pelo químico inglês J. Priestley. Qualquer deles produziu o gás  $\text{O}_2$  por aquecimento de óxidos, particularmente do óxido de mercúrio



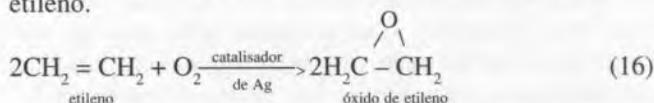
A sua produção em grande escala faz-se hoje por destilação do ar líquido. O ar é filtrado para o limpar de partículas de poeira, sendo então comprimido e arrefecido de forma que o vapor de água e o  $\text{CO}_2$  congelam e separam-se. O ar comprimido e arrefecido deixa-se então expandir o que provoca o seu arrefecimento (77 K) e liquefacção. Seguidamente o ar líquido é destilado. O azoto e o argon são mais voláteis pelo que saem pelo topo da coluna de destilação antes do oxigénio. Este condensa a 90 K constituindo um líquido magnético azul pálido. O gás é incolor e inodoro. A cor azul do líquido resulta das interacções intermoleculares ou seja da cooperação entre pares de moléculas na absorção da luz.

A estrutura molecular do oxigénio não é convenientemente descrita pela representação de Lewis. Nenhuma das fórmulas



dá conta das propriedades do oxigénio. De acordo com a fórmula (a) o oxigénio teria uma dupla ligação e seria diamagnético. No entanto o oxigénio molecular é paramagnético. A fórmula (b) revela o paramagnetismo mas descreve a ligação como simples o que não se coaduna com o comprimento da ligação na molécula de  $\text{O}_2$  que é de 1.21 Å (o comprimento da ligação O-O no peróxido de hidrogénio é de 1.49 Å) sugerindo uma ligação múltipla. Como se sabe a Teoria das Orbitais Moleculares prevê convenientemente o paramagnetismo do oxigénio e a ordem de ligação. Uma das aplicações das propriedades magnéticas do oxigénio consiste na medida da concentração deste gás em atmosferas artificiais como é o caso das incubadoras usadas para crianças prematuras.

A maior parte do oxigénio produzido industrialmente (cerca de 2/3) é usado na produção do aço. O aço que sai de um alto forno contém 3 a 4% de carbono e é macio e quebradiço. Para torná-lo mais resistente é preciso eliminar parte desse carbono o que se faz por oxidação controlada com  $\text{O}_2$ . Outra utilização importante do oxigénio reside na indústria química, em particular na preparação do óxido de etileno a partir do etileno.



O óxido de etileno serve para sintetizar muitos produtos químicos entre os quais o etilenoglicol,  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ , que é usado como anti-congelante nos automóveis e na síntese de fibras e filmes de poliéster.

O ozono,  $\text{O}_3$ , é uma forma alotrópica do oxigénio (é uma forma estrutural diferente do mesmo elemento). A sua estrutura electrónica pode ser descrita a partir de duas fórmulas de ressonância



que conferem à ligação oxigênio-oxigênio do ozono um carácter parcial de ligação dupla. Este carácter ressalta da comparação do comprimento das ligações no peróxido de hidrogénio (ligação simples, 1.49 Å), ozono (1.28 Å) e oxigénio molecular (ligação dupla, 1.21 Å). O ângulo da ligação O-O-O- é de 117° o que é próximo do previsto para uma hidridação  $sp^2$ .

O ozono puro é um gás azul pálido que condensa a -180° C para formar um líquido azul escuro instável e explosivo. O sólido também é instável e tem uma cor violeta forte. Em fracas concentrações como as que ocorrem na troposfera (0.05 partes por milhão) o ozono tem um cheiro agradável e refrescante. Este cheiro sente-se particularmente em dias de muito Sol ou depois das trovoadas pois o ozono forma-se quando ocorre uma descarga eléctrica em atmosfera de oxigénio. É este aliás o método laboratorial para produzir ozono:



Em dias de elevada poluição atmosférica ou junto de equipamento eléctrico a concentração de ozono pode atingir valores mais elevados (0.15 ppm ou mais) e, nessas condições, tem um cheiro irritante, produz dores de cabeça e é venenoso. Nos aviões comerciais que voam a altitudes da ordem dos 15 km o ozono existente na cabina provocaria tosse e dores no peito e por isso se usam filtros apropriados por onde passa o ar e que decompõem o ozono em oxigénio normal. O ozono também é produzido quando a luz ultravioleta das lâmpadas de esterilização irradia o oxigénio atmosférico. As propriedades germicidas destas lâmpadas são em parte devidas ao ozono. Dado que é muito reactivo (forte agente oxidante), o ozono ataca muitas substâncias orgânicas. Por exemplo, as duplas ligações carbono-carbono da borracha são atacadas provocando a sua degradação. As propriedades branqueantes e germicidas do ozono levam a encarar a possibilidade de ele vir a substituir o cloro na desinfecção das águas.

Mas certamente que o papel mais importante do ozono é a sua presença na estratosfera onde absorve a radiação solar de alta energia que seria letal para os seres vivos caso atingisse a superfície da Terra. Muito se tem falado nos últimos anos no papel nefasto que a actividade humana pode ter na destruição do ozono estratosférico. Estes temores têm de facto razão de ser na medida em que a molécula de ozono é instável decompondo-se facilmente para dar oxigénio,  $O_2$ . Este processo que é lento em condições normais, pode ser acelerado por determinadas substâncias (catalisadores) fazendo com que a velocidade de decomposição se torne maior do que a velocidade com que o ozono se forma na estratosfera a partir de moléculas e de átomos de oxigénio. Entre as substâncias que se sabe catalisarem a decomposição do ozono contam-se o óxido nítrico e o cloro atómico. O óxido nítrico pode formar-se a partir do azoto e oxigénio atmosféricos quando submetidos a temperaturas elevadas. Tais condições existem nos gases de exaustão dos aviões supersónicos e daí a polémica gerada há anos quando do lançamento do avião

comercial supersónico Concorde. O cloro atómico reage com o ozono através das reacções:



A reacção global é então



o que mostra que os átomos de cloro não são consumidos mas funcionam como catalisadores. Os clorofluorometanos tais como  $CClF_3$  e  $CCl_2F_2$  são fontes possíveis para a presença de átomos de cloro na estratosfera. Estas substâncias, usadas em refrigeração e em aerosóis, são quimicamente inertes mas são decompostas pela radiação ultravioleta de alta energia (185-227 nm) libertando átomos de cloro. Se estes compostos se difundirem da troposfera para a estratosfera eles serão aí decompostos e catalisarão a decomposição do ozono. Pouco se sabe ainda sobre os pormenores da destruição do ozono na estratosfera. Os cálculos teóricos realizados conduzem a resultados divergentes devido às incertezas dos modelos usados. A fotoquímica dos óxidos de azoto e de cloro ainda está insuficientemente conhecida e, por outro lado, existem poucos dados sobre as concentrações relativas na estratosfera.

### O azoto

O azoto foi descoberto em 1772 pelo químico e botânico escocês Daniel Rutherford. Na sua forma molecular,  $N_2$ , é o principal constituinte da atmosfera (78% do volume) pelo que mais de três quartos do ar que aspiramos é azoto. A sua origem foi, tal como para os outros constituintes da atmosfera à excepção do oxigénio, o processo de desgasificação das rochas que ocorreu em fases primitivas da história do nosso planeta. Mas como as suas moléculas são demasiado pesadas (e portanto lentas) para se terem escapado à atracção da Terra e, por outro lado, são pouco reactivas para se combinarem em grande escala com outras substâncias, o azoto permaneceu na atmosfera e tornou-se o seu constituinte maioritário.

Tal como o oxigénio, o azoto forma moléculas diatómicas; mas na molécula de  $N_2$  os átomos estão ligados por uma ligação tripla  $N \equiv N$ , que é das ligações mais fortes que se conhecem. Isto faz com que a molécula de  $N_2$  possa sobreviver por exemplo a colisões fortes com outras moléculas, colisões estas que no caso do oxigénio teriam conduzido a uma reacção química. Esta relativa falta de reactividade do azoto faz com que ele funcione na atmosfera como um diluente do perigoso oxigénio. Se não houvesse azoto na atmosfera, já há muito tempo que um relâmpago teria queimado toda a vegetação da Terra. Porém, a inércia do azoto não deve ser confundida com a inércia dos gases raros. A inércia destes resulta da configuração electrónica dos seus átomos individuais que não lhes confere a tendência para se combinarem com outros átomos. No caso do azoto, a inércia é uma propriedade da molécula e não dos átomos e resulta da dificuldade em quebrar a ligação tripla. Uma vez esta quebrada, no entanto, o azoto é muito reactivo e forma inúmeros

compostos. A utilização mais corrente do azoto molecular deriva da sua fraca reactividade e da sua grande acessibilidade. É usado na indústria electrónica e nos laboratórios de química como atmosfera protectora quando se controem componentes ou se realizam reacções que seriam negativamente afectadas pelo oxigénio atmosférico.

Os compostos de azoto são muito usados como fertilizantes e como explosivos. Antes da 1.<sup>a</sup> Guerra Mundial a principal fonte comercial de produtos azotados eram os depósitos de nitratos (nitrato do Chile,  $\text{NaNO}_3$ , por exemplo). Foi então que o químico alemão Fritz Haber descobriu as condições nas quais o azoto era obrigado a reagir com o hidrogénio para dar amoníaco,  $\text{NH}_3$ :



São condições de elevada temperatura (400-600 °C) e de elevada pressão (200-400 atm) e a reacção é acelerada por um catalisador de ferro. Haber recebeu em 1918 o prémio Nobel da Química pelo seu trabalho sobre a síntese do amoníaco.

O azoto na forma de compostos é um importante constituinte dos seres vivos. A maioria das moléculas das células contém átomos de azoto; é o caso das proteínas e dos ácidos nucleicos. O azoto é essencial para o crescimento das plantas e das sementes. Alguns organismos têm a capacidade de usar directamente o azoto atmosférico para produzir compostos azotados. É o caso das bactérias fixadoras de azoto muitas das quais se desenvolvem em nodosidades das raízes de plantas leguminosas (feijão, ervilhas, trevo, etc.). O agente responsável pela fixação do azoto (transformação do  $\text{N}_2$  em compostos) nestes organismos é um enzima chamado nitrogenase que é constituído por duas moléculas de proteínas. Os químicos industriais estão fortemente interessados em conhecer o mecanismo de acção da nitrogenase dado que, se ele pudesse ser imitado, forneceria um meio simples de retirar azoto da atmosfera e de o redistribuir como fertilizante.

Outra fonte de compostos de azoto são as trovoadas. As descargas levam o  $\text{N}_2$  a reagir com  $\text{O}_2$  para formar óxido nítrico que é arrastado para o solo pelas chuvas.

### O dióxido de carbono

O dióxido de carbono foi um gás abundantemente libertado na fase de desgasificação da Terra. No entanto, teve um destino muito diferente do do azoto porque foi na sua maioria incorporado nas rochas carbonatadas (calcário e grés). Actualmente o  $\text{CO}_2$  é apenas o quarto constituinte da atmosfera terrestre (seca) mas é o constituinte mais abundante das atmosferas de Vénus e Marte. Na Terra primitiva as fortes precipitações que deram origem à formação dos oceanos arrastaram consigo a maior parte do dióxido de carbono, que é bastante solúvel na água. Em Vénus essa forte precipitação nunca ocorreu devido à elevada temperatura da superfície e, em Marte, ela foi insuficiente pelo que nesses planetas o  $\text{CO}_2$  ficou na atmosfera. Cálculos obviamente muito aproximados mostram que a soma da masa de  $\text{CO}_2$  presente nas rochas com

o  $\text{CO}_2$  dissolvido nos oceanos e o presente na atmosfera terrestre dá uma quantidade aproximadamente equivalente à que existe na atmosfera de Vénus.

O dióxido de carbono é o gás que expiramos porque ele é o produto final do consumo das substâncias orgânicas que ingerimos como alimentos. A combustão de um composto orgânico (e aqui inclui-se a combustão extremamente lenta e sofisticada que ocorre nas células a que chamamos «metabolismo») realiza-se com produção de  $\text{CO}_2$ , que constitui o termo do processo, por vezes complexo, de combinação do carbono com o oxigénio. Por isso se diz que o dióxido de carbono é a forma morta do carbono. No entanto o  $\text{CO}_2$  não é inerte, dado que as plantas verdes utilizam a energia da luz solar para o retirar da atmosfera e o combinar com o hidrogénio (obtido a partir da água) para produzir os seus hidratos de carbono no processo conhecido por fotossíntese. A energia libertada na produção de  $\text{CO}_2$  num músculo serve para levantar um peso. No cérebro serve para formular uma ideia. O dióxido de carbono é também o produto final do consumo dos hidratos de carbono durante os processos de fermentação e é por isso que o encontramos na espuma da cerveja e nas bolhas do champagne (ele liberta-se do líquido quando se abre a garrafa e a pressão diminui). Na água o dióxido de carbono, juntamente com aromas diversos, é usado para fabricar bebidas variadas. Ao dissolver-se na água ele forma um ácido fraco, o ácido carbónico, que pica na língua e actua como bactericida suave. Também se pensa que o ácido carbónico acelera o fluxo do estômago para o intestino (alka seltzer) o que explica provavelmente o efeito enebriante rápido do champagne.

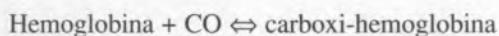
O dióxido de carbono na atmosfera tem um papel importante como regulador térmico, como moderador da temperatura superficial. Esse papel também é desempenhado pelas nuvens. A superfície superior das nuvens é fortemente reflectora, isto é, reflecte para o espaço grande parte da radiação solar incidente (cerca de 90%). Isto poderia levar a um arrefecimento da superfície se as nuvens não desempenhassem por outro lado um papel oposto. Com efeito, a luz solar que atinge a superfície da Terra aquece-a e esta energia calorífica é radiada pela Terra sob a forma de radiação infra-vermelha. As nuvens absorvem esta radiação não a deixando escapar e re-irradiam-na em parte para a Terra constituindo assim uma espécie de «armadilha» térmica. A energia assim retida aquece a atmosfera num processo designado por *efeito de estufa*. O dióxido de carbono atmosférico também contribui para o efeito de estufa porque as suas moléculas absorvem fortemente no infravermelho mas são transparentes (não absorvem) à radiação solar que atinge a superfície da Terra.

O teor em  $\text{CO}_2$  da atmosfera tem aumentado nas últimas décadas devido, segundo se pensa, à combustão dos combustíveis fósseis. Desde 1890, data em que se iniciou um consumo significativo destes combustíveis, a concentração de  $\text{CO}_2$  terá aumentado de 290 ppm para 330 ppm e a taxa de aumento tem crescido progressivamente. Cálculos climatológicos prevêem um aumento de 3 °C na temperatura à superfície do planeta se a concentração de  $\text{CO}_2$  duplicasse. É no entanto necessário encarar com reserva estes resultados, dado que os modelos em que se baseiam dependem de inúmeras variáveis, o que torna difícil a previsão.

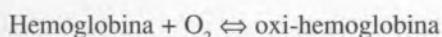
### Constituintes menores e poluição atmosférica

Alguns constituintes atmosféricos estão presentes apenas em concentrações muito baixas. É o caso, entre outros, do monóxido de carbono, do dióxido de enxofre, do óxido nítrico. Por exemplo, as erupções vulcânicas atiram para a atmosfera dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , e monóxido de carbono,  $\text{CO}$ . Os incêndios florestais fornecem monóxido de carbono e outros compostos. As decomposições bacteriológicas dão origem a metano, amoníaco e óxido nítrico. Por outro lado, alguns microrganismos removem da atmosfera alguns destes constituintes, como é o caso do monóxido de carbono que é consumido por determinados fungos que vivem no solo onde crescem plantas gramíneas.

Estes constituintes menores tornam-se poluentes quando são produzidos, por fontes naturais ou «civilizadas», a uma velocidade maior do que aquela a que são consumidos pelos processos naturais ou quando, devido a determinadas condições meteorológicas, se concentram numa dada região. O monóxido de carbono é um poluente nas áreas urbanas que é produzido pelos escapes dos automóveis e que, por isso, está presente em concentração elevada nas horas de ponta. É um gás tóxico porque se liga fortemente à hemoglobina dos glóbulos vermelhos dando origem à carboxi-hemoglobina:



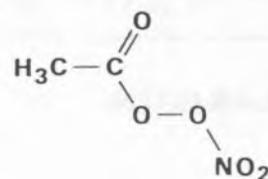
inibindo assim a sua função de transportador do oxigénio dos pulmões para as células do corpo. Numa situação normal o sangue vai aos pulmões buscar o oxigénio que, ligando-se à hemoglobina, é depois transportado para as diferentes partes do organismo sob a forma de oxi-hemoglobina



O monóxido de carbono liga-se mais fortemente à hemoglobina que o oxigénio impedindo assim a sua função.

Outro problema de poluição é o chamado *smog fotoquímico* que acontece por vezes nas grandes cidades. Trata-se de um nevoeiro irritante provocado por processos fotoquímicos (induzidos pela radiação) que ocorrem quando o ar contém determinados poluentes nomeadamente óxidos de azoto,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , e hidrocarbonetos que são produzidos pelos escapes dos automóveis. Os primeiros formam-se a partir do  $\text{N}_2$  e do  $\text{O}_2$  atmosféricos por aquecimento no sistema de escape os segundos resultam da combustão incompleta da gasolina nos motores. O dióxido de azoto é um gás de cor alaranjada forte que, com as partículas de poeira do ar, é responsável pela cor do smog. Os processos fotoquímicos que aí ocorrem conduzem à formação de moléculas diversas como o peróxido de hidrogénio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e fragmentos desta molécula como  $\text{HO}_2$  e  $\text{HO}$ . O carácter muito reactivo destas espécies leva-as a atacar os hidrocarbonetos, dando origem a outros compostos

como o nitrato de peroxi-acetilo (ou PAN),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{N}$ , cuja estrutura é



Este composto é um derivado do peróxido de hidrogénio em que um dos hidrogénios foi substituído pelo grupo  $\text{CH}_3\text{CO}$ - e outro por  $-\text{NO}_2$ . Trata-se de um gás lacrimogénio que é largamente responsável pelos prejuízos que o smog causa à vegetação (combustão parcial devido ao seu forte carácter oxidante). Para combater o smog adapta-se ao sistema de escape dos automóveis um dispositivo, chamado conversor catalítico, que transforma os óxidos de azoto em azoto molecular e os hidrocarbonetos em dióxido de carbono e vapor de água. Para tal usam-se catalisadores como o óxido de platina ou o óxido de cobre (II). Os automóveis que dispõem de um conversor catalítico não podem consumir gasolina com chumbo porque a combustão desta produz compostos de chumbo voláteis que tornam o catalisador inactivo.

Outro problema de poluição são as chamadas chuvas ácidas. Um dos seus componentes é o ácido nítrico que se forma quando o dióxido de azoto se dissolve na água das chuvas. Outro constituinte das chuvas ácidas é o ácido sulfúrico que se forma quando o dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , se transforma em trióxido de enxofre,  $\text{SO}_3$ , nas gotas de água transportadas pelo ar. O dióxido de enxofre é um gás incolor, tóxico, com cheiro sufocante, que se forma durante a combustão ao ar do enxofre ou de substâncias cujas moléculas contêm átomos de enxofre. É também expelido pelos vulcões e produzido em instalações fabris para extracção de metais a partir de minérios de ferro ou cobre (pirite,  $\text{FeS}_2$ , ou sulfureto de cobre,  $\text{CuS}$ ). O dióxido de enxofre é usado como conservante em alimentos e bebidas devido à sua facilidade em combinar-se com o oxigénio, oxigénio este que de outra forma atacaria o artigo a conservar. As moléculas responsáveis pela cor e pelo aroma dos frutos secos e dos sumos de fruta sobrevivem melhor na presença de  $\text{SO}_2$ . Esta substância também é usada para impedir a oxidação dos vinhos. O dióxido de enxofre é produzido em grandes quantidades na indústria do ácido sulfúrico (combustão do enxofre). Uma vez formado, o  $\text{SO}_2$  é levado a reagir com um átomo de oxigénio, com a ajuda de um catalisador, para formar o trióxido de enxofre,  $\text{SO}_3$ , que reage rapidamente com a água para dar ácido sulfúrico. A transformação do dióxido em trióxido também ocorre sem catalisador mas mais lentamente; é nessas condições que se forma o ácido sulfúrico das chuvas ácidas.



**instrumentos de laboratório e científicos lda**

**LISBOA ~ PORTO ~ PONTA DELGADA**

AA - ICP - FT-IR - UV - VIS - GC - HPLC  
TERMO ANÁLISE - BIOQUÍMICA - UV - NIR

**PERKIN ELMER**

ESPECTROMETRIA DE MASSA

 **Finnigan  
MAT**

**Alltech**

ACESSÓRIOS

CROMATOGRAFIA

**REPRESENTANTE EXCLUSIVO**



**CRISON**

PH - CONDUCTIVIMETROS - TITULADORES

BALANÇAS ELECTRONICAS

**COBOS**  
precisión

AGITADORES - KJELDAHL - DIGEST. VAPODEST

 **Gerhara**

ATAGO ~ ASTELL ~ ELMA ~ FISHER SCIENTIFIC ~ J.U.M.

HANSATECH ~ INGOLD ~ T. D. F. ~ ORBECO / HELLIGE

# Degradação de Ligas Metálicas usadas em Cirurgia Ortopédica

L.M. Abrantes<sup>a</sup>M.H. Maurício<sup>a</sup>

## Introdução

Biomateriais é a designação genérica para os materiais com aplicações médicas, veterinárias ou farmacêuticas. Consequentemente, de uma ou outra forma vão interagir com sistemas biológicos. A combinação das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas permite distingui-los de outros materiais e torná-los adequados à utilização efectiva num meio fisiológico que é, simultaneamente, hostil e sensível à presença de corpos estranhos [1].

A gama de situações clínicas em que são utilizados é vasta, e.g., substituição das articulações do joelho e da anca, coração artificial, pacemakers, próteses maxilofaciais, estimuladores neurológicos, próteses para fixação de fracturas [2]. Assim, e dadas as exigências específicas de cada caso, os materiais aplicáveis podem ser:

- i) Metais
- ii) Polímeros
- iii) Cerâmicas e Vidros

## Metais

Ao longo dos anos, em implantologia, a prática clínica seleccionou Aços Inoxidáveis, ligas de Cobalto, Titânio puro e suas ligas em função das suas propriedades mecânicas, facilidade de manuseamento e resistência à corrosão em meio biológico [3].

Esta última característica assume particular importância, pois o ataque progressivo do material pode conduzir à destruição da prótese e, eventualmente, a cumulativos efeitos tóxicos [4].

## Polímeros

A composição química destes materiais é variável, devido à presença de aditivos, designadamente catalisadores, estabilizadores, antioxidantes, modificadores de propriedades mecânicas, e pigmentos de coloração. Uma vez o implante colocado, esses compostos podem libertar-se no organismo, resultando deterioração das propriedades e, possivelmente, uma resposta adversa dos tecidos [5].

Nos últimos 30 anos os polímeros ganharam importância significativa em cirurgia ortopédica, originando interesse crescente na investigação de novos compostos [6]. Teoricamente, os polímeros são mais vantajosos que os metais por melhor comportamento no meio fisiológico. De um modo geral, a degradação de um material polimérico está associada

a um mecanismo de quebra de ligações, com formação de radicais que provocam a propagação do processo destrutivo da cadeia molecular. Porém, tal só ocorre em condições específicas – elevadas temperaturas, radiação electromagnética, por exemplo – que, como é óbvio, não existem no meio implantado. Assim, os polímeros apresentam a requerida estabilidade para aplicação médica [7]. Na prática os metais são, frequentemente, preferidos por apresentarem melhores propriedades mecânicas.

A substituição de articulações do joelho e da anca por implantes metal-polímero tornou-se, entretanto, prática comum em ortopedia [8]. Esta combinação permite obter coeficientes de atrito mais baixos que no caso de implantes metal-metal, assim como uma redução do desgaste por fricção e menor toxicidade dos produtos libertados [6]. Outra aplicação instituída dos polímeros é como agentes fixantes (exemplo típico: enchimento do canal de um osso tubular ao qual se fixa um implante).

Em termos de propriedades mecânicas dos materiais, a fixação de fracturas é extremamente exigente. O recurso tradicional a implantes metálicos obriga a remoção posterior. Actualmente, procura privilegiar-se materiais biodegradáveis que evitem sujeitar o paciente a segunda intervenção cirúrgica.

Resumindo, pode considerar-se que um conjunto notável de propriedades dos materiais poliméricos, biocompatibilidade, propriedades mecânicas modificadas e coeficientes de fricção, os tornaram recomendáveis para determinadas aplicações, justificando o interesse na investigação de novos polímeros biodegradáveis e compósitos com cerâmica ou fibra de Carbono [6].

## Cerâmicas e vidros

Este grupo de materiais contém elementos metálicos (e.g. Al, Ca) e não metálicos (e.g. C, O) como principais constituintes [5].

Podem dividir-se em três grupos [9], função da capacidade de se manterem mais ou menos inertes na presença de fluidos biológicos. Assim, existem materiais inatacáveis, solúveis e os que possuem uma reactividade superficial limitada ou controlada. Neste última categoria enquadra-se a alumina ( $Al_2O_3$ ) e algumas hidroxilapatites, especialmente a densa, mineral que ocorre normalmente nos ossos e dentes e que já é possível obter por via sintética [10, 11].

<sup>a</sup>CECUL (INIC), Departamento de Química, FCL, Rua da Escola Politécnica, 1294 Lisboa Codex.

Obviamente, as cerâmicas inertes são utilizadas quando é exigida uma longa permanência no organismo. Cerâmicas totalmente degradáveis são preferencialmente usadas para aplicações de curto prazo, em especial quando o implante serve de matriz para a regeneração de um novo tecido [2]. As cerâmicas com reactividade superficial controlada resultam da necessidade de adquirir um certo grau de ligação do implante com os tecidos vizinhos. Esta característica é atingida pela libertação de certos componentes. Considerando o exemplo de um material constituído por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , entre outros, a reacção que tem lugar envolve a libertação preferencial de Ca e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , resultando a formação de novo tecido ósseo na superfície do implante [2].

### Corrosão de implantes metálicos

Uma vez colocados no organismo, os implantes vão encontrar-se num ambiente hostil. Para além de uma agressão física no local de colocação (forças de tracção, torção e compressão que podem atingir várias vezes o peso do corpo ao nível de determinadas articulações), os implantes estão sujeitos a um ataque químico pelo meio biológico que os rodeia [12]. Assim, após implantação, o material é colocado em contacto íntimo com diferentes tecidos do organismo, ossos, músculos e tendões. Esses tecidos encontram-se rodeados por fluidos de composição complexa (contêm, geralmente, um grande número de sais minerais, proteínas, hidratos de carbono e lípidos). No caso mais frequente de contacto com fluido extracelular existem grandes concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e traços de outros iões, para além de gases dissolvidos, como  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  [12]. Estes agentes constituem um meio extremamente corrosivo, especialmente para os implantes metálicos. Os fluidos referidos possuem um  $\text{pH} \cong 7.4$ , neutro ou levemente alcalino. No entanto, quando o implante é inserido no organismo pode desenvolver-se um meio ácido secundário à cirurgia que, geralmente, regride após alguns dias. Se não se restabelecer a neutralidade, o que pode ser causado pela presença de hematomas em contacto com o implante, a situação de um meio ácido pode manter-se durante algumas semanas, constituindo factor acrescido à ocorrência de corrosão do material [12].

Naturalmente, as ligas são escolhidas com base em determinadas propriedades. Relativamente à resistência à corrosão das ligas mais adequadas para aplicação em ortopedia – Aço Inoxidável, de Cobalto e de Titânio – podem distinguir-se dois tipos de comportamento [13]. Associado à destruição da camada de passivação existe a corrosão generalizada; como é previsível [14], essa situação ocorre com o Aço Inoxidável, mais raramente nas ligas de Cobalto e não se observa nas de Titânio. O outro tipo consiste na passagem lenta de iões metálicos para os tecidos circundantes, seja por difusão através da camada passivante ou devido a dissolução desta. Enquanto que a franca libertação de iões metálicos provoca uma rápida resposta dos tecidos [15], em condições mais lentas a situação não é tão óbvia. No entanto, não deixa de ser clinicamente importante, especialmente quando elementos com funções relevantes no organismo atingem concentrações de toxicidade [16]. São exemplo o Crómio, com um papel determinante no metabolismo do açúcar, e o Cobalto, com funções na síntese da vitamina B12 [3].

Apesar de haver alguma discussão sobre o comportamento clínico das diferentes ligas, não existem estudos sistemáticos de velocidades de corrosão e sua correlação com a actividade fisiológica, aliás extremamente difícil de estabelecer. Com efeito, os elementos constitutivos do material apresentam comportamentos distintos, sendo necessário realizar estudos prévios relativos aos metais puros, com o objectivo de tirar conclusões válidas extrapoláveis para a situação real de uma liga complexa [16].

As ligas de Titânio e o metal puro são pouco susceptíveis de se deteriorarem por corrosão, possuindo uma camada de passivação bastante estável. No caso das ligas à base de Cobalto há, igualmente, uma certa resistência à corrosão, embora com camadas de passivação menos estáveis. Como se referiu, os Aços Inoxidáveis são, entre estes materiais, os menos resistentes à corrosão [12]. Existe, portanto, uma libertação de iões metálicos em dada concentração. Recentemente verificou-se que a imersão de Aço Inoxidável numa solução de albumina diminui a sua resistência à corrosão, observando-se a mesma situação para o Crómio e o Níquel na presença de soluções contendo proteínas [17]. Estes factos demonstram a complexidade do fenómeno, salientando que os estudos realizados «*in vitro*» reflectem sempre, com alguma imperfeição, a situação real [12].

Para limitar ao mínimo a extensão de corrosão do implante, é fundamental o controlo preciso do seu processo de fabrico. Este deve ter como objectivo diminuir o mais possível os defeitos de origem mecânica e metalúrgica (controlo das propriedades específicas do material) susceptíveis de acelerar a ruptura pelo efeito conjugado do meio biológico e das tensões mecânicas. Igualmente importante é a geometria do implante: certos tipos de corrosão podem ter origem puramente mecânica [5] (estado de superfície, fricção, interstícios provocando um arejamento diferencial).

### Protecção contra a corrosão

A protecção de um metal contra a corrosão pode ser feita de duas formas [18]:

i) por imposição de uma barreira isolante entre o material e o meio

ii) por alteração das suas propriedades superficiais

No primeiro caso, é utilizada a alumina para formar uma camada à superfície do metal. Este material foi escolhido devido à sua tolerância biológica perfeita. Ensaios de comportamento de diferentes tipos de ligas sujeitos a este tratamento permitiram verificar que existe uma melhoria significativa no que concerne à resistência à corrosão [18].

Relativamente a ii), e apesar de existirem diversas formas de modificar as propriedades superficiais de um material, a técnica da implantação iónica revela-se como a mais prometedora em termos de eficácia e versatilidade [19]. Este processo consiste em criar iões de um determinado elemento, acelerá-los e focá-los num feixe que bombardeia o material a implantar, formando-se uma camada de determinada profundidade. A técnica pode ser aplicada a uma grande variedade de materiais, incluindo metais, cerâmicas e plásticos [20]. Qualquer elemento pode ser introduzido numa qualquer superfície independentemente de limitações termodinâmicas, e, além disso, o processo pode ser realizado à tempera-

tura ambiente, evitando assim a degradação do material. É possível controlar com precisão o número total de iões implantados, e, de forma independente, a espessura de penetração [20].

Grande número de propriedades de um material pode ser modificada usando esta técnica: resistência à corrosão, ao desgaste por fricção, à oxidação e à fadiga, além de propriedades físicas como índice de refração, parâmetros magnéticos e supercondutividade [19].

A aplicação desta técnica para melhorar as propriedades de implantes metálicos é já uma realidade [19] instituída industrialmente. Ensaios efectuados com uma liga de Titânio, Ti-6Al-4V (de excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão, mas fracas dureza e resistência ao desgaste por fricção) utilizada em implantes de substituição da articulação da anca, permitiram concluir da melhoria ao desgaste de fricção em cerca de 1000 vezes após implantação de Azoto. Ensaios semelhantes efectuados com uma liga de Crómio e Cobalto permitiram reduzir significativamente a libertação de iões resultantes de corrosão metálica [19].

A avaliação da eficiência de qualquer método de protecção contra a biodegradação deve ser feita com testes normalizados e técnicas fiáveis para possibilitar uma classificação do comportamento dos biomateriais metálicos [21, 22].

Neste trabalho apresentam-se resultados de ensaios de caracterização electroquímica de materiais metálicos; avalia-se, também, o efeito da implantação iónica de Azoto.

### Aspectos experimentais

Os ensaios electroquímicos foram realizados de acordo com a normalização estabelecida pela AFNOR<sup>1</sup> [21] para teste de implantes dentários.

Foram utilizadas técnicas potenciostáticas que permitem medir a densidade de corrente,  $i$ , que atravessa a interface material-solução quando submetida a um potencial  $E$ . Podem distinguir-se dois métodos:

i) Cronoamperometria cíclica, em que se faz variar linearmente o potencial, sendo o processo descrito qualitativamente pelas curvas  $i(E)$  - voltamogramas.

ii) Cronoamperometria a potencial constante, em que o registo da curva de  $I$  em função do tempo traduz os aspectos quantitativos do processo.

Utilizou-se uma célula electroquímica equipada com um sistema de agitação para homogeneizar o electrólito na vizinhança do eléctrodo de trabalho, e uma dupla parede para circulação de líquido termostatzante ( $37 \pm 0.5$  °C). O eléctrodo de trabalho é feito do material do implante a testar, o eléctrodo de referência é o eléctrodo saturado de calomelanos, ESC (conectado à célula através de uma ponte salina), e o contra-eléctrodo é constituído por uma folha de Ouro.

O eléctrodo de trabalho é montado num suporte que permite imergir no electrólito unicamente numa face, por contacto capilar com o electrólito, sendo este uma solução isotónica de NaCl (soro fisiológico artificial).

Estudaram-se Aço Inoxidável e uma liga de Cobalto, cujas superfícies tiveram, para cada ensaio, acabamento de quali-

dade metalográfica, i.e., polimento com abrasivos sucessivamente mais finos e final de  $0.015 \mu\text{m}$ .

Os ensaios a potencial constante permitiram produzir resíduos de biodegradação, cuja concentração foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atómica (EAA), permitindo dosear com segurança valores da ordem de  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

A implantação iónica de Azoto foi realizada a uma tensão da fonte de iões de 5 KV e uma tensão de aceleração do feixe de 35 KV. Durante o processo a pressão foi mantida a  $2.96 \times 10^{-7}$  atm.

Para o Aço Inoxidável o tempo de implantação foi de 55 minutos, o que corresponde a uma dose de implantação de  $22 \times 10^{16}$  iões/ $\text{cm}^2$ . A liga de Cobalto foi sujeita a implantação durante 60 segundos, sendo a dose implantada estimada em  $0.4 \times 10^{16}$  iões/ $\text{cm}^2$ .

### A caracterização electroquímica dos materiais

Esta caracterização, utilizando a cronoamperometria cíclica, envolve o traçado de voltamogramas que indicam as zonas de reactividade (anódica e catódica), a zona de passivação (onde a corrente tem um valor nulo) e a presença do fenómeno de histerese (dificuldade na reconstituição de uma camada de passivação).

O comportamento dos Aços Inoxidáveis estudados revela-se dependente de dois parâmetros: a composição do material e o tipo de acabamento superficial efectuado, como se pode observar nas Figuras 1 e 2.

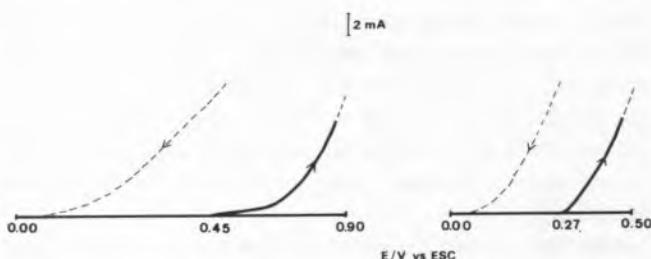


FIGURA 1  
Cronoamperometria cíclica de dois Aços de diferente composição  
(Área geométrica - (a) :  $0.64 \text{ cm}^2$ ; (b) :  $1.33 \text{ cm}^2$ )

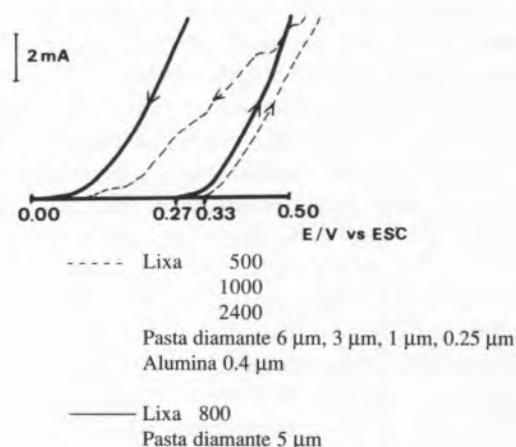


FIGURA 2  
Cronoamperometria cíclica de Aço sujeito a dois acabamentos distintos  
(Área geométrica :  $1.33 \text{ cm}^2$ )

<sup>1</sup> Association Française de Normalization.

Relativamente ao primeiro parâmetro, verifica-se uma diferença nítida nos voltamogramas, quanto à forma, ou seja à histerese apresentada, e ao patamar de passivação, em dois Aços de diferente composição. Quando o mesmo material é sujeito a acabamentos superficiais distintos, observa-se situação idêntica.

Para melhor compreender o fenómeno de histerese, realizaram-se sucessivos varrimentos com aumento do intervalo de potencial, tendo-se obtido os voltamogramas presentes na Figura 3.

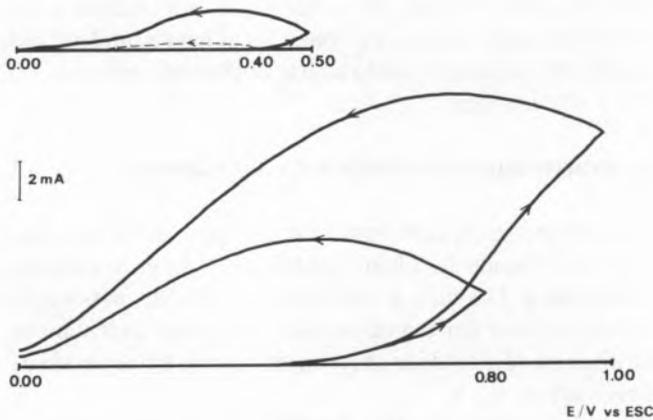


FIGURA 3

Cronoamperometria cíclica de Aço Inox para vários intervalos de potencial aplicado (Área geométrica : 1.33 cm<sup>2</sup>)

Verifica-se que, para o mesmo valor de potencial, a corrente anódica é tanto maior, quanto maior o intervalo de potencial do varrimento, ocorrendo uma destruição mais acentuada da camada de passivação. Particularmente acentuada é a histerese observada em todos os varrimentos, indicando a degradação continuada do material, mesmo após o potencial ser reconduzido ao domínio onde inicialmente se observava passividade.

Ao manter o material a um determinado valor de potencial por cronoamperometria a potencial constante, o processo de envelhecimento pode ser acelerado e simular-se assim em tempo reduzido um longo período de contacto com o meio biológico. Verifica-se que a quantidade de iões metálicos libertados, quando o material se encontra a um potencial a que corresponde uma corrente não nula, mas de pequena intensidade, pode ser significativa: ao manter o Aço Inox a um potencial cerca de 50 mV superior ao valor limite para a corrente anódica, observou-se uma coloração intensa do electrólito, indicativa de elevada quantidade de iões ferro em solução, ao mesmo tempo que a superfície se encontrava altamente degradada pela existência de picadas, o que está de acordo com resultados obtidos por outros autores [12].

O ensaio de implantação iónica de Azoto neste material produz uma melhoria em termos do patamar de passivação, embora evidencie o fenómeno de histerese (Figura 4).

O voltamograma representando o comportamento electroquímico da liga de Cobalto encontra-se na Figura 5. Facilmente se verifica a diferença relativamente ao comportamento do Aço Inox: para além de uma menor corrente anódica, o fenómeno de histerese não se observa nesta liga.

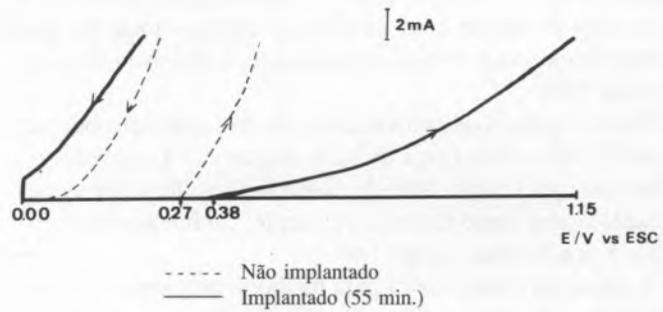


FIGURA 4

Cronoamperometria cíclica de Aço Inox (Área geométrica : 1.33 cm<sup>2</sup>)

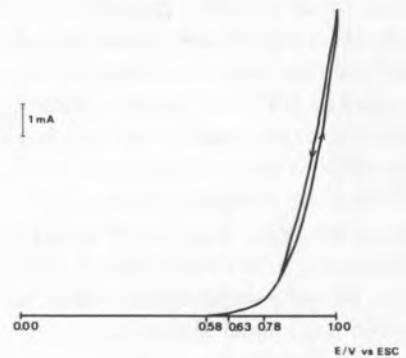


FIGURA 5

Cronoamperometria cíclica da liga de Cobalto (Área geométrica : 1.89 cm<sup>2</sup>)

Utilizando a cronoamperometria a potencial constante, realizaram-se ensaios de degradação, em que os valores de potencial foram seleccionados do voltamograma da Figura 5. Os resíduos obtidos foram analisados, registando-se a concentração em Cobalto na Tabela 1:

Tab. 1 - Concentração de Cobalto no electrólito após electrólises a potencial constante

Condições de electrólise	Concentração de Co/ppm
6 h/630 mV	0.61
	1.30 *
1 h/780 mV	1.40
	3.23 *

\* Com agitação

Evidencia-se a importância da agitação do electrólito pela proximidade dos valores obtidos no ensaio realizado a 630 mV (6 horas) com agitação e no ensaio a 780 mV (1 hora) sem agitação.

O efeito da implantação iónica de Azoto está ilustrado na Figura 6. Há um aumento do patamar de passivação do material após tratamento, embora a extensão da corrente anódica se mantenha.

Ensaio a potencial constante que levaram a extractos cuja composição em iões Crómio e Cobalto se encontra na Tabela 2, permitem melhor avaliação do tratamento e concluir que

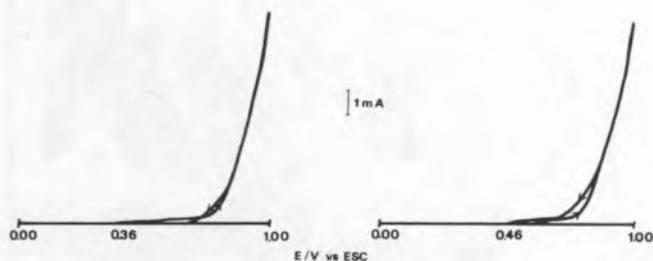


FIGURA 5

Cronoamperometria cíclica da liga de Cobalto não implantado e implantado (60 seg.) (Área geométrica : 1.89 cm<sup>2</sup>)

a implantação foi selectiva para o Crómio, não revelando influência na oxidação do Cobalto.

Justificar-se-á uma investigação mais detalhada para optimização de condições de tratamento.

Tab. 2 - Concentração de iões metálicos após electrólise a potencial constante (420 mV)

	Não implantado	Implantado
Cr/ppm	0.40	0.05
Co/ppm	0.12	0.12

### Comentário final

Os benefícios da utilização de implantes metálicos em cirurgia ortopédica são óbvios. No entanto, é cada vez mais claro que existem riscos associados a essa utilização, embora o verdadeiro significado dos sintomas clínicos não seja ainda completamente conhecido.

Utilizando técnicas electroquímicas, cujos ensaios sejam devidamente normalizados, é possível comparar facilmente o comportamento de diferentes materiais. Essas mesmas técnicas permitem simular o envelhecimento biológico do material metálico, obtendo-se resíduos de biodegradação

passíveis de fornecer uma base para estudos de toxicidade. Os resultados obtidos evidenciam, uma vez mais, um comportamento insatisfatório dos materiais metálicos estudados, obrigando à implementação de técnicas de tratamento de superfície que melhorem as suas características. Nesse sentido, a implantação iónica de Azoto revelou-se promissora, não obstante o carácter preliminar dos ensaios efectuados. A optimização das características de cada material envolverá, forçosamente, um estudo cuidadoso e sistemático do tipo de ião e respectiva dosagem a implantar, condição necessária para que esta técnica possa ser efectiva na qualificação de ligas metálicas para uso clínico.

### Referências

- [1] - D. F. Williams, in «Proceedings of Consensus Conference of the European Society for Biomaterials», Chester, 1987 (Elsevier, Amsterdam).
- [2] - D. F. Williams, *Journal of Materials Science*, **22** (1987) 3421.
- [3] - J. Black, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. **70-B**, n. 4, August 1988, 517.
- [4] - G. Milazzo, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **19** (1988) 191.
- [5] - J. T. Scales, «Implant Materials», in «Scientific Foundations of Orthopaedics and Traumatology», 455.
- [6] - A. F. Tencer, *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine*, vol. **8**, n. 2 (1989) 40.
- [7] - D. F. Williams, *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 1233.
- [8] - R. D. Beckenbaugh, D. M. Jilstrup, *J. Bone and Joint Surgery*, **60** (1978) 306.
- [9] - L. L. Hench, E. C. Etheridge, «Biomaterials: An Interfacial Approach», Academic, New York, 1982.
- [10] - R. W. Davidge, *Biomaterials*, **5** (1984) 37.
- [11] - C. P. A. T. Klein, A. A. Driessen, K. de Groot, A. van den Hooff, *J. Biomed. Mat. Res.*, **17** (1983) 769.
- [12] - D. Muster, *Matériaux et Techniques*, Septembre-Octobre 1983, 243.
- [13] - D. F. Williams, «Fundamental Aspects of Biocompatibility», vol. I, CRC Press, Boca Raton, 1981, pg. 11.
- [14] - T. P. Hoar, D. C. Mears, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 244** (1966) 486.
- [15] - D. F. Williams, G. Meachim, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **5** (1973) 1.
- [16] - D. F. Williams, G. C. F. Clark, *Journal of Materials Science*, **17** (1982) 1675.
- [17] - D. F. Williams, *CRC Crit. Rev. Biocompat.*, **1** (1985) 1.
- [18] - J. P. Davidas, C. Sella, J. C. Martin, J. Lecoœur, J. P. Bellier, M. Akoun, *La Pratique Dentaire*, **I** (1986) 37.
- [19] - P. Sioshansi, *Materials Engineering*, February 1987, 19.
- [20] - C. J. McHargue, *International Metals Reviews*, vol. **31**, n. 2 (1986) 49.
- [21] - AFNOR, Comité d'Étude 9: «Implants Dentaires», Ref. PR S-91-141.
- [22] - M. F. Viegas, L. M. Abrantes, J. Lecoœur, *J. Mat. Science: Mat. in Medicine*, **1** (1990) 105.

58

Ce

(140,12)

CÉRIO, do asteróide **Ceres**; descoberto em 1803; é a "terra-rara" mais abundante. É o principal elemento (cerca de 50%) usado em ligas metálicas, tornando-as resistentes ao calor o que é importante em peças para motores; o seu óxido é um potencial catalisador do "cracking" do petróleo.

59

Pr

(140,91)

PRASEODÍMIO, de **praios didymos**, ou gémeos verdes (sais verdes); descoberto em 1885 quando foi separado do seu gémeo "terra-rara" neodímio. São utilizados actualmente juntos no fabrico de lentes para óculos por filtrarem a luz amarela presente na soproagem do vidro.

60

Nd

(144,24)

NEODÍMIO, de **neos didymos**, ou novos gémeos; descoberto em 1885. Na forma pura, produz o único vidro purpúreo conhecido. Numa forma impura é usado para fabricar vidros especiais que transmitem os raios solares excepto os indesejáveis infravermelhos.

# QUÍMICA, A CIÊNCIA MAIS PODEROSA PARA ANALISAR E PROJECTAR O MUNDO !

O Departamento de Química tem objectivos específicos:

- desenvolver e difundir o conhecimento nos domínios da Química e da Bioquímica
- familiarizar os alunos com os conceitos fundamentais e as técnicas comuns e especializadas da Química e da Bioquímica
- orientar os alunos para opções profissionais: professor do ensino universitário, politécnico e secundário; investigador de ciência fundamental e aplicada em centros públicos e privados; químico industrial
- promover o contacto entre químicos e bioquímicos de diferentes países, para intercâmbio científico
- exercitar profissionais e elevar capacidades educacionais em Química
- cooperar com a Indústria em várias áreas



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DA UNIVERSIDADE DE LISBOA

CAMPO GRANDE, BLOCO C1  
1700 LISBOA  
PORTUGAL  
Tel.: 01 - 758 31 41 Ext. 2181 / 2



DEPARTAMENTO  
DE QUÍMICA

FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DA UNIVERSIDADE DE LISBOA

## EDUCAÇÃO

Uma carreira profissional em ciência necessita de certas características pessoais – criatividade, interesse na resolução de problemas e curiosidade sobre os fenómenos naturais.

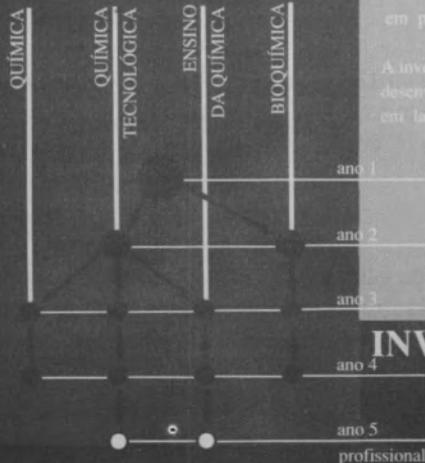
Um acessório indispensável é obter um grau superior numa ciência específica.

O Departamento de Química está habilitado a ministrar o grau "Licenciatura" em quatro opções:

- QUÍMICA
- QUÍMICA TECNOLÓGICA
- ENSINO DA QUÍMICA
- BIOQUÍMICA

O Departamento de Química também confere o grau "Mestrado" em três ramos fundamentais:

- QUÍMICA-FÍSICA
  - Processos iónicos em fase gasosa
  - Processos iónicos em solução
  - Materiais



A ciência tem duas faces: educação e investigação.

Químicos e Bioquímicos estão empenhados em gerar novas ideias para investigação, quer em áreas consolidadas do saber, quer em domínios recentes.

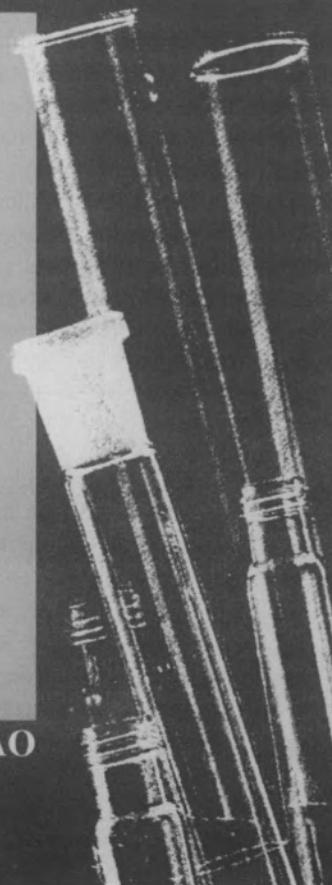
Os membros seniores do Departamento de Química têm a seu cargo a supervisão de teses de Mestrado e de Doutoramento.

Alguns alunos não graduados colaboram também em projectos de investigação.

A investigação científica desenvolve-se principalmente em laboratórios do

Departamento e em laboratórios externos, organizados em Centros.

## INVESTIGAÇÃO



# Timo: um Relógio Vital

Maria Teresa C. Carreira<sup>a</sup>  
Miguel Castanho<sup>b</sup>

## Introdução

É geralmente reconhecido que o envelhecimento começa quando cessa o crescimento e que os animais que crescem enquanto vivem, podem viver enquanto crescem. A possibilidade do envelhecimento não ocorrer em animais cujo crescimento é indeterminado é intrigante, especialmente porque não temos forma de saber se o crescimento inibe o envelhecimento ou vice-versa. Em qualquer dos casos, as implicações são muito importantes para o nosso entendimento dos mecanismos de envelhecimento e crescimento. O facto do corpo de alguns animais crescer ilimitadamente aponta a necessidade de saber porque outros, como os humanos, param de crescer num estágio do seu ciclo vital.

Em 1925, Bidder, reconheceu o problema de relacionar a longevidade aparente de certos peixes com as consequências de um crescimento ilimitado. Imaginemos um ser vivo em que um órgão específico cresce mais rapidamente que o corpo no seu todo. Quanto mais o animal crescer, maior a percentagem de massa corporal devida a este órgão. Numa situação limite, o resto do corpo torna-se residual. Este é um revés da imortalidade potencial.

Estes casos são férteis nos peixes. Mas nem todos os peixes possuem idade indeterminada. Os peixes que vivem em habitats de existência sazonal, possuem gerações bem determinadas. Quando os lagos secam, morre uma geração de peixes, mas a seguinte sobrevive na forma de ovos resistentes à desidratação. Ao mergulhar-se estes ovos em água, dá-se a eclosão e os novos peixes atingem a maturidade sexual em poucos meses, deixam de crescer e sucumbem no prazo de um ano, ainda que mantidos em água. Será que esta morte programada se apresenta em muitas mais espécies, ainda que de forma menos evidente? Até que ponto o envelhecimento é fruto de um desgaste de um processo obrigatório, determinado pela evolução natural? Estas questões não são fáceis e só podem ser respondidas a nível teórico, como veremos mais tarde. Por enquanto, apenas resulta da nossa observação que os peixes que crescem rapidamente até uma dimensão limitada têm um período curto de vida, enquanto que os que crescem lentamente conseguem atingir longevidades bastante superiores.

Do ponto de vista do crescimento do corpo, os animais podem ser classificados como «determinados» e «indeterminados», em que os «determinados» envelhecem e os «indeterminados» talvez não. Poder-se-á claramente pôr uma questão: Haverá qualquer razão para que todas as espécies tenham que envelhecer, desde que elas não vivam eterna-

mente? O que parece importante no equilíbrio da Natureza é a limitação das populações, e o envelhecimento é apenas uma forma de alcançar este objectivo surgindo assim como um fenómeno resultante de um processo adaptativo e portanto determinado geneticamente. Muitos dos invertebrados e vertebrados inferiores que são «indeterminados», se é que se lhes pode mesmo atribuir uma longevidade, habitam ambientes muito hostis e competitivos. Com todos os factores a favorecerem uma morte «violenta», não terá sido «necessário» assegurar o desfecho pelo processo de envelhecimento. Mesmo que assim não fosse, para além de certas dimensões óptimas, os animais maiores teriam problemas na obtenção de alimentos suficientes para suportar a sua estrutura.

Cada domínio da ciência tem o seu ponto de vista sobre o envelhecimento. Para a Bioquímica, até agora, parece centrar-se, principalmente, na modificação progressiva da capacidade de adaptação às modificações do ambiente. Uma abordagem experimental para o entendimento dessas alterações na homeostasia consiste em duas fases distintas, cada uma das quais incluindo um conjunto específico de finalidades. A primeira fase é descritiva por natureza, pretendendo-se:

- Documentar uma expressão, específica e reprodutível, da capacidade alterada;
- Localizar a origem do fenómeno dentro de uma população específica de células de um tecido;
- Identificar um acontecimento bioquímico específico cuja modificação o envelhecimento tal como documentado originalmente, é responsável, se não no todo, pelo menos em parte.

A segunda fase é mecanicista por natureza e pretende-se conhecer:

- A idade da população experimental em que se expressa a modificação bioquímica limitante pela primeira vez;
- A natureza e sequência de acontecimentos bioquímicos que precedem o aparecimento inicial da modificação numa altura específica da vida dos seres em estudo;
- A relação dos acontecimentos com outros fenómenos do envelhecimento, como por exemplo aparecimento de doenças associadas ao mesmo.

O timo é um órgão linfoepitelial, localizado no tórax, imediatamente acima do coração, junto da traqueia e aorta. É bilobulado e envolto em tecido conjuntivo, que se estende em septos pelo interior do órgão, dividindo-o em pequenos

<sup>a</sup> Centro de Bioquímica e Fisiologia Animal – INIC.

<sup>b</sup> Departamento de Química – FCL.

lóbulo constituído por duas zonas distintas, também designados retículos, sendo uma mesenquimatosa, o cortex, e a outra epitelial, a medula. A zona mais externa, o cortex, é constituída por grande número de linfócitos. As restantes são constituídas por células epiteliais.

No timo são diferenciados os linfócitos T dos mamíferos. As suas células precursoras, «stem cells», migram da medula óssea, penetram no timo e, sob acção das células epiteliais, diferenciam-se nas células T. Neste processo verifica-se elevado índice de morte celular. As células T sobreviventes são libertadas na circulação e dirigem-se para as zonas de armazenamento de células T nos nódulos linfáticos e outros tecidos linfáticos periféricos. As funções das células T do sistema imunitário dependem, portanto, do timo. Contudo, o timo adulto pode ser removido e as células T podem permanecer inalteradas durante períodos consideráveis devido ao facto dos locais de armazenamento das células T estarem permanentemente saturados e devido à longa duração das mesmas.

O timo, durante a vida de um mamífero, sofre um processo evolutivo muito particular e de grande importância para a bioquímica gerontológica uma vez que é aqui que se começam a equacionar as questões da relação timo/longevidade porque os metabolismos tímicos condicionam o desenvolvimento.

Porque ocorre o definhamento do timo? Esta questão pela sua importância obriga a que posteriormente consideremos com mais detalhe o processo de evolução deste órgão.

### A Bioquímica gerontológica

A Bioquímica gerontológica é ainda uma área do conhecimento recente que procura solucionar problemas básicos. Entre estes, talvez, o mais expresso pelos investigadores seja a procura de sistemas modelo minimamente adequados ao estudo do envelhecimento.

Os animais, ou outros sistemas biológicos, manipulados, têm que possuir um certo número de condições características de envelhecimento extrapoláveis para outras espécies, principalmente a humana. Infelizmente, a bioquímica gerontológica ainda não consegue determinar quando assim acontece. Ao nível básico actual, qualquer mudança relacionada com o envelhecimento deve ser estudada.

Quanto a outras características desejáveis dos sistemas modelo, os critérios de escolha são ditados pelo bom-senso; por ex: longevidade relativamente curta, para que a logística de populações se torne menos complexa. A homogeneidade genética também é desejável, de forma que o animal testado hoje, seja essencialmente idêntico a outro da mesma idade, testado posteriormente ou anteriormente em que as diferenças entre jovens e velhos não se devam a disparidades genéticas. O crescimento deve ter lugar sob condições controladas para que efeitos ambientais e dietéticos sejam minimizados. Além disto, os animais não podem apresentar qualquer doença que afecte ou esconda os efeitos do envelhecimento e deve existir grande informação sobre biologia e patologia do animal.

São usados dois métodos gerais de amostragem: o de «secção cruzada» e o «longitudinal». Nos estudos que usam o primei-

ro, são comparados os parâmetros medidos em animais de vários grupos etários. Nos estudos longitudinais, os mesmos indivíduos são examinados periodicamente durante certo tempo e registadas as mudanças devidas ao envelhecimento, ou à sua ausência.

### *As modificação da adaptação enzimática como expressão do envelhecimento*

Os efeitos do envelhecimento na adaptação dos enzimas podem ser expressos em 4 padrões de resposta. Algumas reacções enzimáticas são alteradas no tempo de catálise, outras na amplitude da resposta, outras em ambos os parâmetros e ainda outras são as que não sofrem qualquer alteração. Os resultados de vários tipos de experiências indicam no entanto que a capacidade modificada da adaptação dos enzimas hepáticos durante o envelhecimento não é, provavelmente, intrínseca à função hepática. As adaptações alteradas, provavelmente, reflectem modificações dependentes do envelhecimento em mecanismos reguladores extra-hepáticos. A administração de hormonas como a insulina, a glucagina e a tiroxina que estimulam as actividades enzimáticas no fígado parecem impedir a sua alteração com o envelhecimento levando-nos a pensar que a idade afectará sim os mecanismos de regulação hormonais que afectarão os mais diversos órgãos e mecanismos.

### *Aspectos genéticos e evolutivos*

O essencial dos aspectos genéticos do envelhecimento poderá ser colocado nas questões seguintes:

- Quantos genes estão envolvidos no processo de envelhecimento num mamífero?

Martin fez um levantamento exaustivo das patologias apresentadas por idosos, à data do falecimento e verificou que estas patologias eram múltiplas e diversificadas do ponto de vista genético, mas que na sua maioria aparecem quase sempre associadas ao envelhecimento. Foram já descritos muitos «loci» cromossómicos associados a estas patologias e torna-se claro que uma única mutação num gene não pode originar o que se poderia chamar a «progeria global», acelerando grandemente o envelhecimento em todos os seus aspectos, ou a «antigeria global», resultando numa longevidade muito aumentada. Por ex., um dos melhores candidatos a responsável por uma progeria global é o síndrome de Werner, uma doença hereditária autossómica recessiva associada com a aterosclerose, osteoporose, diabetes mellitus, cancro, cataratas, descoloração prematura do cabelo, perda do mesmo, entre outros aspectos do envelhecimento prematuro. O síndrome de Werner, contudo, difere do envelhecimento normal nalguns aspectos importantes: não se observa qualquer sintoma clínico ou neuropatológico do envelhecimento cerebral. Os cancros que se observam são diferentes daqueles comumente associados ao envelhecimento. Ainda assim o síndrome de Werner, com alguns outros distúrbios genéticos, pode ser um modelo valioso para aspectos específicos do processo de envelhecimento. Martin designa tais doenças genéticas por «síndromas progeróides segmentais».

Em qualquer caso, é razoável admitir que a resposta à

questão é que talvez centenas de genes influenciem regularmente os fenótipos do envelhecimento.

• Qual o tipo de genes que está especialmente envolvido no envelhecimento? São genes reguladores ou estruturais?

Podemos argumentar que são, provavelmente, os genes reguladores segmentos de DNA que regulam outros genes e não modificam proteínas estruturais, como foi sugerido pelos trabalhos de Wilson.

A regulação de genes parece, portanto, ser de importância capital na determinação da longevidade. Segundo este autor, a evolução dos genes estruturais e a evolução morfológica, ou diferenciação, pode dar-se a taxas independentes. No caso dos mamíferos, esta última tem ocorrido a uma taxa demasiado rápida para que possa ser explicada por substituição de resíduos de aminoácidos na cadeia proteica devido a mutações nos genes estruturais. Pode ainda relacionar-se com a extensão de rearranjos cromossómicos, um processo que se pode esperar que resulte em alterações na regulação dos mesmos genes.

As classes de vertebrados com taxas mais rápidas de diferenciação também evidenciam as taxas mais rápidas de rearranjos cromossómicos.

Estes resultados são consistentes com a proposta de que alterações na regulação genética, presumivelmente resultando de rearranjos cromossómicos, são determinantes para a longevidade entre os mamíferos.

• Qual a natureza da acção destes genes?

Uma possibilidade é que eles possam resultar em maiores ritmos de síntese de enzimas que mantêm a estabilidade do DNA e dos seus sistemas de transferência de informação. Há, de facto, duas linhas de experimentação que têm dado suporte àquilo que Burnet chamou «teoria da mutagenese intrínseca do envelhecimento». Esta defende que os «loci» genéticos que contribuem para a variação das longevidades máximas entre espécies de mamíferos são responsáveis por diferenças quantitativas nas taxas de mutações somáticas e suas consequências. Candidatos prováveis para tais «loci» incluem os genes codificantes de polimerases do DNA.

Hart e Setlow demonstraram uma correlação positiva entre a reparação do DNA, após irradiação com luz ultravioleta, e os logaritmos das longevidades máximas das espécies estudadas.

Outros «loci» relevantes para a hipótese da mutagenese intrínseca são aqueles que participam no metabolismo de vários agentes mutagénicos de origem exógena e endógena. Assim, os «loci» para as oxidases ou hidroxilases podem ser significativos, uma vez que codificam para a síntese de enzimas que convertem mutagénicos potenciais em produtos excretáveis.

#### *Mudanças funcionais e estruturais*

Ao serem consideradas abordagens possíveis de estudo para desvendar os mecanismos subjacentes ao processo de envelhecimento nos mamíferos, os investigadores normalmente preferem a restrição alimentar como forma de sondar o envelhecimento. Este tipo de trabalhos começou em 1935, com McCay quando se demonstrou que a restrição aos alimentos ingeridos aumenta a longevidade dos ratos de laboratório. Esta descoberta parece verificar-se em outras

espécies de roedores. Os efeitos desta restrição na longevidade dos ratos depende da sua duração e amplitude.

A influência da quantidade total de alimentos ingeridos na longevidade dos ratos e outras espécies pode dever-se a alterações no nível de ingestão de um, ou mais, dos componentes da dieta. Uma vez que uma ingestão energeticamente reduzida altera a eficiência da utilização das proteínas da dieta e há uma relação estreita entre os metabolismos proteico e energético, temos que considerar a possível influência do teor proteico, glicídico e lipídico na longevidade. Ross e Bras propuseram uma relação directa entre a quantidade de proteína consumida e a longevidade dos ratos.

Como vimos, o envelhecimento é acompanhado pelo aparecimento de doenças neoplásicas e outras «degenerativas». A nutrição pode também influenciar a longevidade pela modificação dos padrões patológicos durante a velhice. Estas observações, no entanto, não permitem identificar os mecanismos celulares responsáveis pela alteração da longevidade e que foram afectados pela dieta.

Como veremos ainda, os radicais livres desempenham um papel importante no envelhecimento ao exercerem influência em estruturas moleculares chave, promovendo a lipoperoxidação, ligações cruzadas de proteínas, cisão de polipeptídeos e modificações no DNA.

Do ponto de vista nutricional, é relevante explorar o papel dos antioxidantes, tal como o dos lípidos, considerando a fonte e teor desses lípidos. Packer e Smith realizaram um trabalho neste domínio ao demonstrarem que a longevidade de fibroblastos em cultura pode ser duplicada por adição de vitamina E ao meio. No entanto, outros autores não notaram qualquer efeito (de níveis elevados de vitamina E no meio) na longevidade de células humanas cultivadas.

### **Teorias não imunitárias do envelhecimento**

#### *Teoria da catástrofe dos erros*

A hipótese da catástrofe dos erros foi proposta em 1963, e revista em 1969, por Leslie Orgel. Com a idade aparecem erros no mecanismo de síntese das proteínas que resultam na produção de proteínas alteradas. Se algumas destas proteínas, se tornarem parte do mecanismo de síntese proteica, causam mais erros na próxima geração de proteínas, e assim sucessivamente, até que ocorra uma «catástrofe».

Harriet e Gerbson obtiveram dados que apontavam para que um enzima, o isocitrato liase, em homogenatos de *Turbatrix acetii*, possuísse propriedades alteradas. Rothstein confirmou estes resultados com estudos em que usou o enzima livre. Contudo, este investigador concluiu que as diferenças de propriedades do enzima «velho» não se deviam a mudança na sequência mas a modificações pós-tradução.

O tipo de experimentação possível para suportar, ou não, esta teoria envolve a fidelidade da síntese proteica. Uma alteração no RNA-polimerase que o torne menos específico, ou uma mudança das condições celulares que provoque o mesmo efeito, pode levar à formação de mRNA alterado e, portanto, a enzimas alterados. Vários tipos de experiências demonstraram que a inserção de bases erradas no mRNA a partir de sequências de DNA artificiais mantém-se com

RNA-polimerase de roedores velhos. A tradução do mRNA aparenta ser desempenhada sem perda de fidelidade em animais velhos.

Os dados parecem conclusivos: a catástrofe dos erros não ocorre durante o envelhecimento. No entanto, pode sempre argumentar-se que os erros existem, mas abaixo do nível detectado pelas técnicas correntes.

#### *Teoria do envelhecimento provocado por radicais livres*

Em 1956, Denham Harman propôs que os radicais livres têm um papel principal no processo de envelhecimento através do estabelecimento de ligações cruzadas. Desta forma, componentes importantes das células, como membranas, proteínas, ou DNA, podem ser severamente danificados.

Se os radicais livres são a causa de envelhecimento, então a sua produção aumenta com a idade ou as defesas contra eles decrescem em eficiência ou quantidade. Alternativamente, podem acumular-se, com o tempo, pequenos danos irreversíveis, incapacitando gradualmente o organismo.

Quanto à redução funcional dos mecanismos de protecção, muitos estudos têm sido feitos sobre os níveis do SOD (superóxido dismutase) tecidos, órgãos e espécies. Não foi encontrada qualquer redução da actividade funcional com a idade. O SOD tem sido também alvo de grande quantidade de experimentação para encontrar uma relação entre a quantidade de enzima presente e a longevidade das espécies. Nos mamíferos, encontrou-se uma correlação entre as taxas metabólicas multiplicadas pela longevidade e a quantidade de enzima, no entanto, outros enzimas envolvidos na protecção contra danos oxidativos como o glutathione peroxidase e o catalase, não apresentam.

Os danos criados pelos radicais livres incluem, em particular, danos nas membranas que, devido ao seu conteúdo em ácidos gordos insaturados, são um dos alvos preferenciais da peroxidação. Se as membranas forem danificadas por radicais livres então uma forma de protecção seria reduzir o teor em ácidos gordos insaturados. Rothstein afirma que o resultado dos poucos estudos efectuados neste domínio têm sido contraditórios.

Um dos problemas difíceis, ligados a esta ideia dos danos causados por ligações cruzadas em biomoléculas é que todos estes componentes apresentam diferente «turnover». Assim, tendem, não a acumular-se, mas a desaparecer, dependendo das taxas relativas de síntese e degradação. O efeito mais durador, pensa-se ser os danos irreparáveis do DNA em células que não se dividem.

Os tecidos contêm muitas células que não se dividem e que têm que durar toda a vida: músculo, cérebro, nervo e células renais entre outras. Nestas células, os danos no DNA implicariam uma perda de função. Com a idade mais e mais células seriam afectadas.

Um dos produtos resultantes da lipoperoxidação é o malonaldeído, não se conseguindo ainda estabelecer uma relação convincente entre as quantidades de malonaldeído presentes nos tecidos e a idade dos organismos. Apesar de tudo, o malonaldeído pode ter um papel na formação dos «pigmentos do envelhecimento» (lipofuscina). Estes pigmentos encontram-se, na maioria das células, em quantidades variadas e são caracterizados por fluorescência na zona do amarelo-

verde por acção ultravioleta e há muito que se sabe que aumentam com a idade.

Pryor propôs um papel algo diferente para os radicais livres no processo de envelhecimento: os danos provocados causariam o aumento do número de patologias relacionadas com a idade.

#### **O timo como relógio biológico**

O metabolismo tímico condiciona a evolução do timo e este órgão, no seu conjunto, influencia, em maior ou menor grau, o envelhecimento. A grande questão que se põe é a de saber como pode o timo influenciar processos de envelhecimento que ocorrem bastante distanciados no tempo.

#### *A evolução do timo*

É consensual que o timo humano atinge o seu peso máximo durante a puberdade, após a qual começa a regredir. No entanto, é durante a vida fetal que a massa relativa deste órgão atinge o seu máximo. Aos 25-30 anos o timo está já no estado vestigial mas nunca desaparece completamente.

A questão da acção do timo sobre o organismo após o seu definhamento pode ser equacionada estudando a variação da quantidade e actividade das hormonas tímicas com a idade. Lewis *et al* dedicaram-se ao estudo desta questão e demonstraram que o plasma humano dos indivíduos de controlo contém actividade apreciável de indução de células T até à sétima década de idade. Esta actividade indutora foi atribuída à presença de timopoiatina no plasma. A actividade indutora aumentou significativamente no segundo decénio de idade, quando o timo atinge o seu valor máximo absoluto, começando a observar-se um declínio na actividade, no quarto decénio de idade.

Bach *et al* haviam já demonstrado existirem no homem níveis circulantes significativos de uma hormona típica putativa, no quinto decénio de idade usando um bioensaio com formação de rosetas em eritrócitos de carneiro. Bach denominou esta hormona «factor tímico sérico».

Embora haja provas consideráveis, favorecendo o ponto de vista de que o microambiente tímico é necessário para a diferenciação das células T, (trabalhos de Stutman), estes resultados são desafiados por outros investigadores, segundo os quais o tecido tímico encerrado em câmaras miliporo pode reconstituir células T em ratos sem hormonas tímicas (trabalho de Osoba) e que a timopoiatina pode induzir a diferenciação das células T durante a incubação *in vitro* (trabalho de Basch). Parece que a timopoiatina é libertada na circulação em quantidades apreciáveis e este péptido de baixa massa molecular está, provavelmente, amplamente distribuído nos tecidos. Assim, se a concentração de timopoiatina for suficientemente elevada, a diferenciação dos linfócitos T pode ser induzida *in situ* em vários tecidos, tais como: medula óssea e baço. Como estes órgãos não apresentam regressão com a idade podemos pensar, assim, num aumento de células T pós-tímicas, actuando o órgão como sistema de reserva. Sabe-se também que o número de células da medula diminui com a idade, enquanto as do cortex perduram em todas as espécies de mamíferos já estudadas. Como se atribui às células da medula a produção de hormonas e ao cortex os

processos de diferenciação e proliferação das células pré-tímicas provenientes da medula óssea, tudo parece indicar que as funções tímicas se vão mantendo significativas por esta via alternativa mesmo após elevado grau de definhamento do órgão.

#### *A acção do timo sobre a longevidade, via sistema imune*

A primeira vez que foi levantada a possibilidade do envelhecimento estar directamente relacionado com processos auto-imunes, foi em 1959, com a publicação de um trabalho de Burnet. Com o desenvolvimento do interesse nas ideias da vigilância imunológica, a relação do envelhecimento com os processos imunitários tornou-se mais óbvia.

A noção de «vigilância imunitária» começou por postular que se, entre os vertebrados superiores, existe uma função de reconhecimento e de destruição dos tecidos estranhos, o seu papel fundamental é o de proteger os seres contra o aparecimento dos cancros. Burnet completou esta teoria juntando-lhe a noção de mutações somáticas como elemento causal central dos tumores espontâneos. A vigilância imunitária é assegurada graças à acção complexa e integrada do sistema imunitário, em particular pelos linfócitos T.

As mutações somáticas, tal como o nome indica, aparecem em células não germinais, em qualquer tecido. Se uma célula somática sofre uma mutação espontânea e se divide, ela dá início a uma população de descendentes, ou clones, todos portadores do novo gene.

Burnet usa muito este conceito de mutação somática para estabelecer a teoria de «vigilância imunitária». Mais recentemente serviu-se dela para estabelecer uma teoria do envelhecimento.

As células tumorais podem ser reconhecidas como diferentes por certas células do «hospedeiro». Ao nível das células somáticas, o aparecimento de mutações pode afectar os receptores de membranas e, portanto, tornar estas células antigénicas. Estas células serão, como já indicámos, destruídas pelo sistema imunitário. O desenvolvimento de um tumor só acontece quando a célula transformada é fracamente antigénica e não estimula eficazmente o sistema imunitário ou quando este é deficiente.

Um dos fenómenos que permite explicar a deficiência da resposta imunitária é o «limite de Hayflick»: células embrionárias humanas cultivadas *in vitro*, nas melhores condições possíveis dividem-se um número limitado de vezes, findo o qual acabam por morrer. As células de linhas cancerosas, tal como as bem conhecidas Hela, proliferam depois de várias dezenas de anos em meio adequado.

Williamson e Askomas demonstraram a existência *in vivo* do limite de Hayflick para as células responsáveis pela produção de anticorpos, os imunócitos. Burnet afirma que é justificado que hoje se considere que um imunócito, uma vez diferenciado, responderá a uma estímulo antigénico e dará início a um clone que persistirá durante 50 a 100 gerações celulares.

Para Burnet, é na quota de gerações dos imunócitos que o envelhecimento intervém e fá-lo sobretudo a nível dos imunócitos provenientes do timo ou sistema T.

Os linfócitos T, cada um reagindo especificamente contra uma substância orgânica estranha ou antigénio, são armazenados nos gânglios linfáticos e outros locais do tecido linfático. O que os distingue das células B, que derivam directamente da medula óssea, é que o linfócito T não liberta anticorpos no sangue, reage directamente com a superfície das células portadoras de antigénio e uma vez estimulado pelo antigénio adequado, produz substâncias estimulantes de efeitos múltiplos. A maior parte dos trabalhos que permitem atribuir ao timo um papel no envelhecimento são indirectos. Os trabalhos de Fabris, Pierpaoli e Sorkin trouxeram provas mais precisas. Estes autores enfatizam a possível importância do timo como relógio biológico no processo de envelhecimento do sistema linfático. É também avaliada a capacidade dos linfócitos, cuja diferenciação depende das hormonas tímicas, em evitar os processos de envelhecimento e morte prematura. Factores intrínsecos ao ser vivo, como as hormonas, determinam o nível funcional do timo e controlam o processo de envelhecimento através do seu produto celular principal, os linfócitos. Por fim, uma referência breve ao possível papel das doenças auto-imunes no processo de envelhecimento. Segundo Burnet o aumento com a idade da frequência de auto-anticorpos e, conseqüentemente, das doenças auto-imunes, é um dos aspectos das insuficiências imunitárias associadas à velhice e à atrofia do timo.

Para finalizar, gostaríamos de chamar à atenção para dois aspectos importantes da bioquímica gerontológica e que só podem ser compreendidos tendo uma perspectiva global da bioquímica gerontológica. Primeiro, se o envelhecimento é determinado geneticamente e está incluído numa estratégia ecológica de sobrevivência e «perpetuação» da espécie então temos que passar a encará-lo de uma outra forma: o envelhecimento não representa um conjunto de disfunções do organismo mas sim de novas funções. Segundo, será que existe o envelhecimento ou os envelhecimentos? (i.e., de espécie para espécie ou de grupos taxonómicos para grupos taxonómicos o processo de envelhecimento é variável?) De uma forma geral toda a bioquímica gerontológica assenta na suposição de que existe o envelhecimento, pelo menos para todos os mamíferos. Se assim não acontecer grande parte do esforço já dispendido está comprometido, um vez que assenta em estudos comparativos que supõem a existência de um envelhecimento único. Esta dificuldade só vem acentuar a necessidade de não desconsiderar quaisquer aspectos que estejam directa ou indirectamente ligados ao envelhecimento, e fazer um estudo global.

Um caminho a percorrer porque nos parece bem pouco explorado e talvez com grandes possibilidades é o papel do timo como relógio biológico de longevidade.

#### Referências

- Goss, R.J. (1974), *Persp. in Biol. Med.*, 17(4), 485-494.
- Carreira, M.I. (1985), *Estudos sobre desenvolvimento e metabolismo do timo de rato*.
- Rothstein, M. (1986), *Chem. and Eng. News*, 64, 26-39.
- Utsuyama, M. and Hirokawa, K. (1989), *Mech. of Ageing and Develop.*, 47, 175-185.

# INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO



**A força dos 80 anos !**

# Plantas com Acção Insecticida

Maria Eduarda Mendes <sup>a</sup>

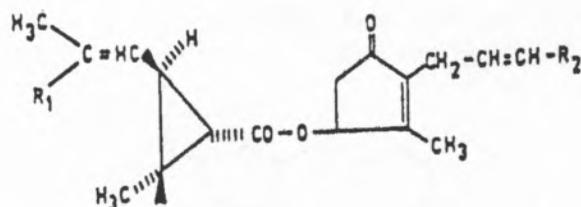
## Introdução

O homem recorre ao uso de compostos com acção biocida (vulgarmente designados por pesticidas) desde que se tornou sedentário e começou a cultivar a terra. Mas foi no fim do século XIX que a luta contra as pragas (ou pestes) se tornou mais importante com a aplicação de produtos químicos como arseniatos, óleos minerais, substâncias derivadas de espécies vegetais, etc. Após a 2.<sup>a</sup> Guerra Mundial, devido ao avanço na química de síntese, introduziram-se os pesticidas de origem sintética. Os pesticidas usados nos anos quarenta como por exemplo hidrocarbonetos clorados, carbamatos, organofosfatos e outros, tiveram um papel importante no aumento do rendimento das culturas. O uso indiscriminado destes compostos químicos criou sérios problemas ao homem devido à toxicidade, persistência no meio, contaminação das águas, acumulação nos tecidos adiposos dos animais e do homem, aparecimento de resíduos nos alimentos e resistência aos próprios insecticidas. Pelas razões expostas, os pesticidas naturais têm hoje um papel importante na luta contra as pragas mantendo o equilíbrio ecológico. São produzidos por plantas, insectos ou por microorganismos, muitas vezes para defesa e sobrevivência e também para crescimento e desenvolvimento.

Ao abordar este tema pretende-se apenas dar uma ideia geral dos tipos de insecticidas, de origem vegetal, com maior aplicação na agricultura. Existem variadíssimas plantas que podem fornecer substâncias capazes de provocar a morte dos insectos, conhecendo-se mais de duas mil espécies com acção insecticida. Estes produtos podem actuar directamente (piretrina, rotenona e nicotina) ou de forma indirecta (compostos antifágicos, hormonas juvenis, hormonas anti-juvenis).

## Piretrinas

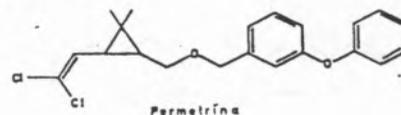
O piretro é um produto obtido das folhas de *Chrysanthemum cinerariifolium*, *C. roseum* e *C. marsehali* (família das Asteraceae). É constituído por vários componentes com a denominação de piretrinas que, quimicamente, são ésteres orgânicos resultantes da combinação dos ácidos crisantémico ou pirético com três ceto-alcoois (piretrolona, jasmolona ou cineralona).



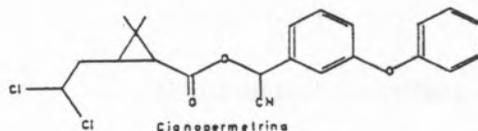
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Piretrina	CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	Cirenina II	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Piretrina II	COOCH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	Jasmolina I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
Cirenina I	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Jasmolina II	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

Estrutura das Piretrinas

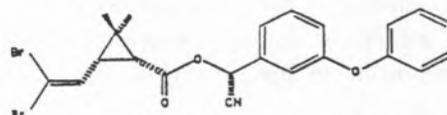
Estes compostos têm a desvantagem de perderem rapidamente a sua acção insecticida, pois sob a acção da luz e do ar sofrem inúmeros rearranjos. Ultrapassou-se este problema por modificação química das piretrinas obtendo-se então os piretróides. Os piretróides são o grupo de pesticidas que recentemente maior desenvolvimento tiveram, representando hoje um terço da utilização de insecticidas a nível mundial. Muitas vezes têm uma potência superior às piretrinas naturais e continuam a ser biodegradáveis como os produtos de partida.



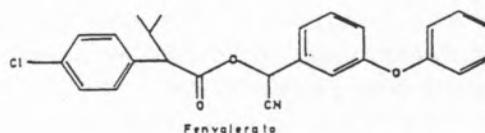
Permetrina



Cianopermetrina



Decametrina



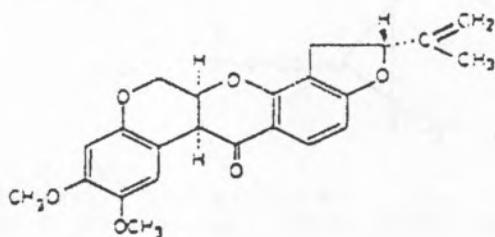
Fenvalerato

Piretróides mais comercializados

<sup>a</sup> Assistente da Faculdade de Farmácia de Lisboa.

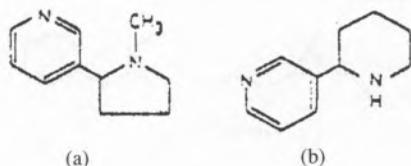
## Rotenona

A rotenona obtém-se de espécies de géneros *Derris*, *Lonhocarpus* e *Tephrosia* (família das Leguminosae). Estas plantas contêm na raiz rotenona ou então compostos estruturalmente muito semelhantes (rotenóides). A rotenona é quimicamente uma cetona pentacíclica e é praticamente inofensiva para o homem, plantas e animais domésticos. O uso dos insecticidas sintéticos causou uma grande diminuição no consumo de rotenona. No entanto esta ainda continua a ser comercializada sob diversas formas inclusivamente em "sprays" para uso doméstico e até juntamente com outros insecticidas naturais como por exemplo as piretrinas.



## Nicotina

Das espécies *Nicotiana tabacum* e *N. rustica* (família das Solanaceae) são extraídos os alcalóides nicotina, nornicotina e anabasina. Estes têm uma acção insecticida muito eficaz, são degradáveis e não criam resistência nos insectos. Têm, no entanto, o inconveniente de apresentarem acções farmacológicas e toxicológicas diversas para o homem pelo que o seu uso tem vindo a ser cada vez mais restringido.

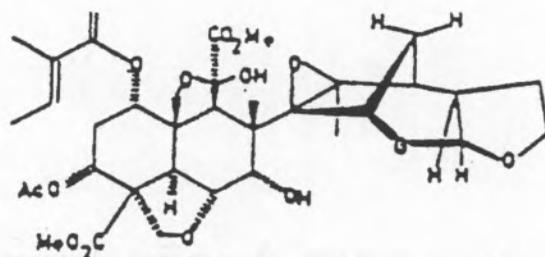


Nicotina (a) e Anabasina (b)

## Compostos antifágicos ("antifeedant")

Um dos mecanismos de defesa das plantas é a produção de compostos antifágicos ou seja compostos químicos que, apesar de não matarem directamente os insectos, impedem que eles se alimentem.

Um antifágico já existente no mercado mas ainda usado em pequena escala é o triterpenoide "azadirachtin" retirado da espécie *Azadirachta indica* (família das Meliaceae), uma árvore de grande porte que existe na Ásia Tropical, América, Austrália e África. Durante anos as suas folhas foram usadas pelas populações para afastarem os insectos das produções agrícolas. Este triterpenoide foi mais tarde detectado também na espécie *Melia azedarach* (família das Meliaceae).

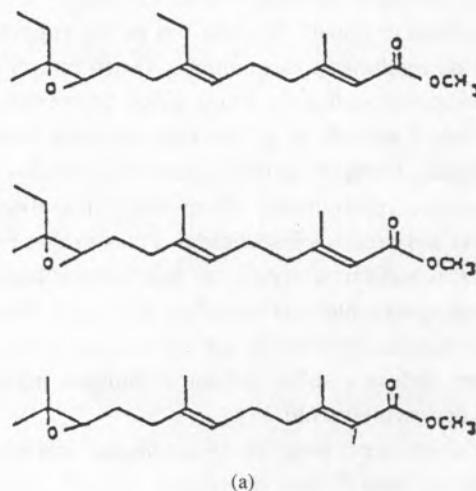


"Azadirachtin"

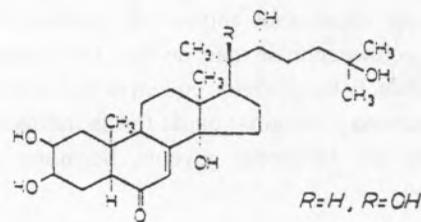
Para além dos terpenos – o maior grupo de antifágicos – têm vindo a ser isolados numerosos compostos com esta acção pertencentes a diversas classes de produtos naturais: alcalóides, flavonóides, fenóis, etc.

## Hormonas juvenis e hormonas anti-juvenis

O estudo da fisiologia dos insectos levou à identificação das suas hormonas juvenis e hormonas da muda bem como ao isolamento de compostos análogos a partir de espécies vegetais. No entanto a acção insecticida destes compostos não é satisfatória, pois além de actuarem tarde demais para evitar que o insecto prejudique a cultura, são muito instáveis.



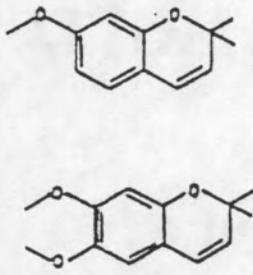
(a)



(b)

Hormonas juvenis (a) e hormonas de muda (b)

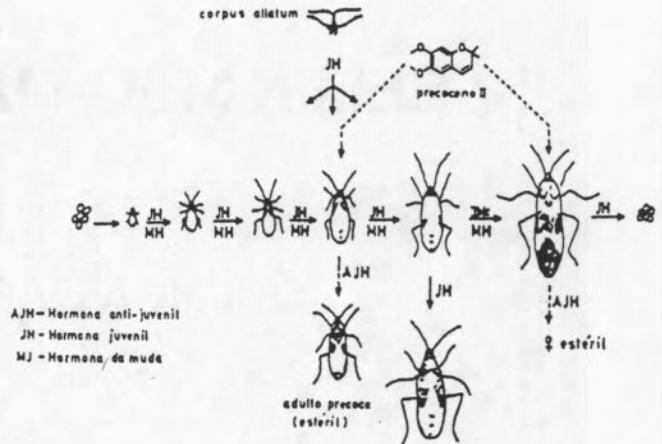
Posteriormente surgiu a ideia de que compostos químicos bloqueadores da produção das hormonas juvenis pudessem ter acção insecticida. Em 1976 Bowers isolou da planta *Ageratum houstonianum* (família das Asteraceae) os precocenos I e II que foram denominados de hormonas anti-juvenis.



Precocenos I e II

Estes compostos que devem a sua acção ao facto de serem citotóxicos e de provocarem a degeneração da glândula "corpus allatum". A utilização dos precocenos vai causar uma maturação prematura dos insectos tornando-os estéreis e diminuir o tempo de vida da larva, o qual corresponde ao estágio dos insectos mais prejudicial à cultura.

Apesar destes compostos não actuarem como hormonas anti-juvenis sobre todos os insectos, eles abrem perspectivas de um novo modo de controle de pragas, sendo considerados por alguns especialistas como a quarta geração de pesticidas.



Acção dos precocenos

#### Bibliografia

- Galeffi, C.; Marini Bettolo, G.G. "New approaches to the utilization of plants in the preparation of pharmaceuticals and insecticides", *Fitoterapia*, volume LIX, n.º 3 (1988).
- Murta Martins, R.M. e Campos Neves, M.T. "A toxicidade dos Pesticidas II. Principais acções tóxicas de alguns pesticidas mais comuns". *Revista Portuguesa de Farmácia*, vol. XXXIX, n.º 4 (1989).
- Mendes, M.ª Eduarda, "Uso de substâncias naturais no combate a pragas", *LNETI*, n.º 4 (1989).

61

Pm  
(145)

PROMÉCIO, de **Prometeus**; descoberto em 1947; é a única "terra-rara" que nunca foi encontrada na natureza. Produzida em reactores nucleares, o promécio radioactivo é usado em "baterias atómicas", para instrumentos dirigíveis de mísseis, relógios e rádios.

62

Sm  
150,36

SAMÁRIO, do mineral **samarokite**, derivado, por sua vez, do nome de uma mina russa baptizada pelo coronel V. E. Samarsky; descoberto em 1879. Cristais de cloreto de cálcio tratados com samário têm sido usados em lasers – aparelhos para produzir raios suficientemente intensos para fundir metais ou estalar a lua.

63

Eu  
151,96

EURÓPIO, de **Europa**, descoberto em 1896. É a "terra-rara" mais reactiva. Este metal não tinha virtualmente uso prático até à idade atómica. No entanto, os átomos de európio podem absorver mais neutrões do que qualquer outro elemento, o que torna este elemento valioso no controlo de reactores nucleares.

64

Gd  
157,25

GADOLÍNIO, do mineral **gadolinite**, baptizado por um químico finlandês; descoberto em 1880. o Gadolínio encontra-se no meio das "terras-raras", dividindo-as em metais leves, que conferem flexibilidade às ligas metálicas, e metais pesados, usados principalmente como agentes de tenacidade.

# SEMINÁRIO MANUELA MOTTA

## QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES

13 de Dezembro de 1991

- Conferências convidadas
- Intervenções livres

**ORGANIZAÇÃO DA ÁREA DEPARTAMENTAL  
DE CIÊNCIAS EXACTAS DA UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**Para mais informações contactar Prof. Rui Namorado Rosa**



UNIVERSIDADE DE ÉVORA  
Largo dos Colegiais, n.º 2 – 7000 ÉVORA, Portugal  
Telefones: 351-66-25572 / 3 / 4; 28570 / 1 / 2  
Telefax: 351-66-20775

# Congressos e Conferências

Maria João Marcelo Curto <sup>a</sup>

## NOVEMBRO 1991

- 12-14** Helsínquia  
Finlândia **KEMIA 91 - Finnish Chemical Congress**  
Contacto: Association of Finnish Chemical Societies, Hietaniemenkatu 2, SF-00100 Helsinki, Finland. Tel. (90) 408 002. Fax 358 0 408 780.
- 21/23** La Coruña  
Espanha **V Encontro Galogo-Português de Química: Meio Ambiente**  
Contacto: Colegio de Químicos - ANQUE Galicia, Rúa Urzáiz, 1, 2.º Dcha., 36201 Vigo, España.
- 30/1** Kioto  
Japão **International Symposium on New Polymers**  
Contacto: Prof. Toshinobu Higashiura, Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan.

## DEZEMBRO 1991

- 2-6** Paris  
França **Salon du Laboratoire**, The Paris-Nord Villepinte Exhibition Park  
Contacto: Catherine Etienne, CEC Conseil, 11 rue Fénelon, 75010 Paris, France. Tel.: (33-1)-42857474.
- 2-6** Baltimore  
EUA **CHEMRAWN VII: World Confrence on Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change**  
Contacto: Prof. Robert Sievers, Director of CIRES, Campus Box 216, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0216, USA.
- 9-12** Nova Iorque  
EUA **Chemical Process Industries Exposition -CHEMSHOW**  
Contacto: International Exhibition Company, 200 Park Avenue, New York, NY 10166, USA.

## JANEIRO 1992

- 00-00** Baltimore  
EUA **16th International Symposium on Column Liquid Chromatography (HPLC)**  
Contacto: Ms. J. Cunningham, Barr Enterprises, P.O. Box 279, Walkersville, MD 21793, USA.
- 7/9** Londres  
UK **Workshop: Analytical Chemistry by Open Learning**  
Contacto: Analytical Division, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V 0BN, United Kingdom.
- 20-21** Dortmund  
Alemanha **NMR Diskussionstagung ueber Praktische Probleme der Kernresonanzspektroskopie in Forschung und Industrie**  
Contacto: Prof. Dr. J. Buddrus, Institut fuer Spektroschemie, Postfach 101352, 4600 Dortmund 1, Germany.

- 21/22** Cádiz  
Espanha **VI Seminário de Química Marinha**  
Contacto: Centro UNED, Plaza de San Antonio, 2, 11002, Cádiz, España
- 29/1** Lisboa  
Portugal **13.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química**  
Contacto: Maria Teresa Duarte, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex. Tel. 352 43 03. Fax 352 43 72

## FEVEREIRO 1992

- 3-5** Perth  
Austrália **19th Australian Polymer Symposium (APS-19)**  
Contacto: Royal Australian Chemical Institute, Polymer Division, P.O.Box 224, Belmont, Victoria 3216, Australia.
- 18/21** Antuérpia  
Bélgica **2nd International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography**

## MARÇO 1992

- 00-00** Algarve  
Portugal **2nd Italian-Portuguese-Spanish Meeting in Inorganic Chemistry**  
Contacto: Profs. J.J.G. Moura ou M.J. Calhorda, CTQB - Apartado 127, Rua da Quinta Grande, 6, 2780 Oeiras, Portugal. Tel. 351-1-4428616. Fax 351-1-4428766.
- 9-13** New Orleans  
EUA **Pittsburgh Conference**  
Contacto: The Pittsburgh Conference, 300 Penn Center Boulevard, Suite 332, PA 15235.

## ABRIL 1992

- 7-9** Loughborough  
UK **Conference on Electrochemical Engineering and the Environment**  
Contacto: Dr. R.J. Mortimer, Dept. of Chemistry, University of Technology, Loughborough LE11 3TU, UK.
- 30-1** Cambridge  
UK **Conference on Food Engineering in a Computer Climate: Design and Control in Food Production Processes**, St. John's College, Cambridge  
Contacto: The Conference Section, The Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, UK. Tel. 0788-578214. Fax 0788-560833.

<sup>a</sup> LNETI Departamento de Tecnologia de Indústria Química, Estrada das Palmeiras, 2745 Queluz.

## MAIO 1992

- 4-7 Taormina Sicília, Itália **7th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Chemical Industry**  
Contacto: SRP Partners, Viale di Villa Massimo, 37, I-00161 Roma, Itália.
- 5-8 Munique Alemanha **Analytica'91**
- 6-8 Antuérpia Bélgica **2nd International Workshop on Fourier Transform Infrared Spectroscopy**  
Contacto: Mrs. M. Stalmans, University of Antwerp (UIA), Department of Chemistry, Universiteitsplein 1, B-2610 Antwerp-Wilrijk, Belgium.
- 13-19 Beijing China **International Congress and Exhibition on Chemical Engineering and Biotechnology (ACHEMASIA-92)**  
Contacto: DECHEMA, Theodor-Heuss-Allee 25, P.O. Box 970146, D-6000 Frankfurt am Main 97, Germany.
- 25-29 Les Embiez França **3e Colloque International sur la Corrosion et la Protection**  
Contacto: CEFRACOR, 28 rue Saint Dominique, 75007 Paris, France.  
Tel. (33) (1) 47 05 10 73.  
Fax (33) (1) 45 55 98 62.
- 31-4 Espoo Finlândia **12th Scandinavian Corrosion Congress & EUROCOOR'92**  
Contacto: Mr. P.J. Tunturi, FINNCOOR, P.O. Box 383, SF-02151 Espoo, Finland.

## JUNHO 1992

- 1-5 Londres UK **3rd CESIO International Surfactantes Congress & Exhibition - A World Market**
- 28-1 Turim Itália **12th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - ISCRE 92**  
Contacto: Prof. A. Gianetto, Istituto Chimico Industriale Politecnico, Corso Duca degli Abruzzi, 24, I-10129 Torino, Italia.

## JULHO 1992

- 5-9 Montreal Canadá **9th International Conference on Organic Synthesis**  
Contacto: Prof. Jean-Claudé Richer, Département de Chimie, Université de Montréal, Québec H3C 3J7, Canada.
- 5-10 Paris França **XVIth International Carbohydrate Symposium**
- 7-12 Varsóvia Polónia **International Symposium on Ring Opening Polymerization**  
Contacto: Prof. Zbigniew J. Jedlinski, Institute of Polymer Chemistry, Polish Academy of Sciences, 34 M. Curie Skłodowska St., 41-300 Zabrze, Poland.
- 13-16 Guilford UK **International Symposium on Risk Management of Chemicals: Can Chemicals Be Used Safely?**  
Contacto: Dr. J.F. Gibson, Secretary (Scientific), The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V 0BN, United Kingdom.  
Tel. 44(71)4378656.

- 13-18 Praga Checoslováquia **34th International Symposium on Macromolecules**  
Contacto: Dr. P. Cefelin, Czechoslovak Academy of Sciences, Inst. of Macromolecular Chemistry, 2 Heyrovskeho, CS-16206 Praha 6, Czechoslovakia. Tel. 42(2)360317.  
Telex 122019 IMCP C.
- 19-23 Chicago EUA **44th Meeting of the American Association for Clinical Chemistry (AACC)**  
Contacto: American Association for Clinical Chemistry Inc., 1725 K St., NW, Suite 1010, Washington, DC 20006, USA.
- 19-24 Victoria Canadá **7th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-7)**  
Contacto: Prof. R.H. Mitchell, University of Victoria, Dept. of Chemistry, P.O. Box 3055, Victoria V8W 3P6, British Columbia, Canada.

## AGOSTO 1992

- 2-8 Amsterdão Holanda **8th International Symposium on Homogeneous Catalysis**  
Contacto: University of Amsterdam, Inorganic Chemical Laboratory, Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 Amsterdam, The Netherlands.
- 23-28 Washington DC EUA **204th National Meeting of the American Chemical Society**  
Contacto: American Chemical Society, Meeting Dept., Attn. B.R. Ulyot, 1155 - 16th St., NW, Washington, DC 20036, USA.

## SETEMBRO 1992

- 00-00 Madrid Espanha **12th International Symposium on the Reactivity of Solids**  
Contacto: Dr. M.A. Alario-Franco, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, E-28040 Madrid, España.
- 7-12 Cordoba Espanha **12th International Symposium on Microchemical Techniques (ISM'92)**
- 13-18 Aix-en-Provence França **19th International Symposium on Chromatography**  
Contacto: G.A.M.S., 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris, France.
- 7-10 Birmingham UK **Conference on Distillation and Absorption**  
Contacto: Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, United Kingdom. Tel. 0788-578214.  
Fax 0788-560833.
- 14-18 Birmingham UK **3rd UK National Heat Transfer Conference**  
Contacto: Institution of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby CV21 3HQ, United Kingdom. Tel. 0788-578214.  
Fax 0788-560833.
- 15-18 Santiago de Compostela Espanha **VI Congreso Nacional de Biotecnología e I Congreso Luso-Espanhol de Biotecnología**  
Contacto: Secretaria do BIOTEC-92, Departamento de Microbiologia e Parasitologia, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, España. Tel. 34 81 563100 ext. 2451. Fax 34 81 595631.
- 20-26 Reading UK **International Conference on Analytical Chemistry (SAC-92) and 150th Anniversary of the Laboratory of the Government Chemists**  
Contacto: Ms. P.E. Hutchinson, Royal Society of Chemistry, Analytical Div., Burlington House, London W1V 0BN, UK.

# boletim

SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE  
QUÍMICA



O Boletim da Sociedade Portuguesa de Química é o melhor suporte para tomar contacto com os químicos e engenheiros químicos portugueses e com as instituições e firmas que os empregam

**Para as suas inserções publicitárias** escreva para a Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º - 1000 Lisboa ou telefone para 793 46 37 (Cristina Silva Macário)

## NORMAS PARA A PUBLICAÇÃO DE ORIGINAIS NO BOLETIM

1. Os originais devem ser enviados em 3 exemplares (dactilografados) em envelope dirigido ao director do Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Av. da República, 37, 4.º, 1000 LISBOA.
2. Os originais não devem exceder, na generalidade, 15 páginas dactilografadas a 2 espaços.
3. As gravuras, desenhos, esquemas e outras figuras que acompanhem os originais devem estar numeradas e acompanhadas das legendas correspondentes. A qualidade das ilustrações deve permitir uma boa reprodução. As fórmulas complexas devem ser preparadas como ilustrações.
4. Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.
5. As regras de nomenclatura a utilizar devem ser exclusivamente as regras recomendadas pela IUPAC.
6. Compete à Direcção do Boletim a aceitação da publicação de qualquer original que lhe seja submetido. Em caso de dúvida sobre o interesse desta, o original será submetido a apreciação por, pelo menos, dois especialistas sócios da SPQ designados pela Direcção do Boletim.

## PREÇO DA PUBLICIDADE POR NÚMERO DO «BOLETIM»

### Página interior (só preto)

½ página .....	25 000\$00
1 página .....	40 000\$00

### Página interior (a cores)

½ página .....	40 000\$00
1 página .....	50 000\$00

**Capa 3 (só preto)** ..... 50 000\$00

**Capa 3 (a cores)** ..... 60 000\$00

Balzac e a Química .....	11
Investigação e Nova Aliança .....	15
Simetrias e Dissimetrias .....	21
Conceito de pH .....	31
Química Analítica .....	37
Estudo do Oxigénio .....	41
Tensoactivos .....	45
Atmosfera da Terra .....	53
Ligas Metálicas em Ortopedia .....	67
Timo .....	73
Plantas Insecticidas .....	79